

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

MATEUS BRANDÃO LULA

**PRODUÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIETERSULFONA MODIFICADAS
COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO PARA TRATAMENTO DE
ÁGUAS RESIDUAIS.**

BELO HORIZONTE

2020

MATEUS BRANDÃO LULA

**PRODUÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIETERSULFONA MODIFICADAS
COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO PARA TRATAMENTO DE
ÁGUAS RESIDUAIS.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção de título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Guadagnin
Moravia

BELO HORIZONTE

2020

MATEUS BRANDÃO LULA

**PRODUÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIETERSULFONA MODIFICADAS
COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO PARA TRATAMENTO DE
ÁGUAS RESIDUAIS.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção de título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr Wagner Guadagnin Moravia – Orientador

Prof. Dr. Breno Rocha Barrioni

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont

AGRADECIMENTOS

Ninguém constrói nada sozinho e comigo não foi diferente. É por isso que, primeiramente, agradeço aos meus pais, Gilberto e Marise, pelo amor incondicional que me permitiu ter todas as condições para fazer dessa conquista uma jornada mais leve e prazerosa.

Em seguida, aos meus avós, tios e primos pelo carinho e palavras de incentivo até mesmo quando não estive tão presente do convívio familiar.

Aos colegas do IAESTE, pelas viagens e trocas culturais que me deram maior experiência para melhor compreender a complexidade do mundo em que vivemos.

Aos professores do CEFET pelo empenho na transmissão dos conceitos, o que despertou em mim uma grande paixão pelo curso devido ao seu caráter inovador e disruptivo.

Aos colegas do CEFET pela amizade, companheirismo e incentivos durante o desenvolvimento do curso, essa conquista também é de vocês.

Por último, mas não menos importante, agradeço aos mentores envolvidos nesse trabalho, toda equipe do departamento de Química e Engenharia Ambiental da Universidade de Tecnologia da Pomerânia Ocidental e do CEFET-MG, em especial ao Dr. Kacper Szymański e prof. Dra. Sylwia Mozia, além do prof. Dr. Wagner Guadagnin Moravia pelo apoio no aproveitamento da pesquisa desenvolvida durante o intercâmbio. Muito obrigado!

RESUMO

A reutilização das águas residuais de processos fabris tem sido cada vez mais demandada como prática necessária para redução de custo de processos e ganhos em sustentabilidade por conta da melhor gestão desse importante recurso. Os processos de separação por membranas são uma alternativa viável para o tratamento da água e a ultrafiltração possui grande potencial pela sua capacidade de retenção de macromoléculas, permitindo aplicações das mais diversas tanto para purificação da água quanto para concentração de compostos. Nesse trabalho, foram produzidas membranas de ultrafiltração de polietersulfona (PES) modificadas com nanopartículas de óxido de ferro nas concentrações de 0,1%, 1% e 2% em massa com o intuito de avaliar a eficiência dessa modificação no aumento das propriedades do fluxo do permeado, retenção, hidrofobicidade e ação anti-fouling para o tratamento de águas residuais. O método de obtenção das membranas foi o de inversão de fases e a avaliação da sua eficiência foi realizada a partir do mensuramento do fluxo de permeado em um reator de permeabilidade e da retenção pela análise do carbono orgânico total, utilizando a albumina sérica bovina como contaminante. Também foram realizadas caracterizações para comparar as diferenças entre as modificações de nanopartículas de óxido de ferro na membrana pelo microscópico de força atômica (AFM), ângulo de contato e ensaio de porosidade. A partir dos resultados, foi possível concluir que a membrana de polietersulfona produzida a partir do método de inversão de fases possui potencial para aplicações que demandem o uso do processo de separação por ultrafiltração pela sua elevada capacidade de retenção da albumina sérica bovina, composto com peso molecular de 67.000 g/mol. A modificação de nanopartículas de óxido de ferro na concentração de 1% foi a que apresentou maiores resultados de fluxo de permeado para água ultrapura com valores de 277,7 $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$; 205,6 $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ e 141,4 $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ para as pressões de 0,05 MPa, 0,1 MPa e 0,15 MPa, respectivamente. Já para a solução com albumina sérica bovina, observou-se que a modificação de nanopartículas de óxido de ferro na concentração de 2% foi a mais adequada pela razão mais próxima de 1 entre o fluxo com albumina / fluxo sem albumina na pressão de 0,1 MPa, indicando uma maior ação anti-fouling pela menor influência da albumina no seu fluxo de permeado.

Palavras-chave: Água. Ultrafiltração. Polietersulfona. Nanopartículas. Anti-fouling.

ABSTRACT

The reuse of wastewater from manufacturing processes has been increasingly demanded as a necessary practice to reduce the cost of processes and gains in sustainability due to the better management of this important resource. Membrane separation processes are a viable alternative for water treatment and ultrafiltration has great potential due to its ability to retain macromolecules, allowing the most diverse applications for both water purification and concentration of compounds. In this work, ultrafiltration membranes of polyethersulfone modified with nanoparticles of iron oxide in concentrations of 0.1%, 1% and 2% in mass were produced in order to evaluate the efficiency of this modification in increasing the flow properties permeate, retention, hydrophilicity and anti-fouling for wastewater treatment. The membranes' syntheses was made by the phase inversion method and the evaluation of its efficiency was performed by measuring the permeate flow in a permeability reactor and the retention by analyzing the total organic carbon, using bovine serum albumin as a contaminant. Characterizations were also carried out to compare the differences between the modifications of iron oxide nanoparticles in the membrane by the atomic force microscope (AFM), contact angle and porosity test. From the results, it was possible to conclude that the polyethersulfone membrane produced from the phase inversion method has potential for applications that require the use of the ultrafiltration separation process due to its high retention capacity of bovine serum albumin, composed with molecular weight of 67,000 g / mol. The modification of iron oxide nanoparticles at a concentration of 1% was the one that presented the highest results of permeate flow to ultrapure water with values of 277.7 dm³/m²h; 205.6 dm³/m²h and 141.4 dm³/m²h for pressures of 0.05 MPa, 0.1 MPa and 0.15 MPa, respectively. As for the solution with bovine serum albumin, it was observed that the modification of iron oxide nanoparticles at a concentration of 2% was the most adequate for the ratio closer to 1 between the flow with albumin / flow without albumin at the pressure of 0.1 MPa, indicating a greater anti-fouling action due to the lower influence of albumin in its permeate flow.

Key Words: Water. Ultrafiltration. Polyethersulfone. Nanoparticles. Anti-fouling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Transporte da solução no módulo da membrana.....	16
Figura 2 -	Morfologia de Membranas.....	18
Figura 3 -	Processo de inversão de fase.....	20
Figura 4 -	Modificação da superfície de membranas a partir de nanopartículas.....	21
Figura 5 -	Etapas do trabalho.....	22
Figura 6 -	Ângulo de contato de uma superfície.....	27
Figura 7 -	Análise do Carbono Orgânico Total.....	29
Figura 8 -	Resultados do ensaio de AFM.....	30
Figura 9 -	Resultados dos ensaios de ângulo de contato.....	31
Figura 10 -	Resultados da análise do fluxo com água ultrapura.....	33
Figura 11 -	Resultados da análise do fluxo após adição de albumina bovina.....	33
Figura 12 -	Relação dos fluxos com e sem contaminada para a pressão constante de 0,1 MPa	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados do ensaio de porosidade.....	32
Tabela 2 - Resultados do ensaio de TOC.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PES – Polietersulfona

AFM – Atomic Force Microscopy

DMF – Dimetilformamida

Fe₃O₄ – Óxido Férrico

MAD – Peso da membrana pressionada contra o papel

MD – Peso da membrana seca no forno

WD – Densidade da água

PD – Densidade do polímero

C_f – Concentração do fluxo do retentado no início do processo de filtração

C_p – Concentração do fluxo do permeado no final do processo de filtração

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	Objetivos Gerais	13
2.2	Objetivos Específicos	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	Processo de separação por membranas	14
3.2	Tipos de processos de acordo com a força motriz	15
3.3	Modos de operação dos processos de separação por membrana	16
3.4	Propriedades da membrana	17
3.4.1	Estrutura Química	17
<i>3.4.1.1</i>	<i>Polietersulfona</i>	17
3.4.2	Hidrofilicidade	17
3.4.3	Rugosidade	18
3.4.4	Morfologia	18
3.5	Fatores que influenciam o fluxo do permeado	19
3.5.1	Concentração da polaridade	19
3.5.2	Fouling	19
3.6	Síntese das membranas poliméricas	19
3.6.1	Inversão de Fases	20
3.7	Síntese de nanopartículas	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1	Materiais	22
4.2	Métodos	24
4.2.1	Síntese de membranas poliméricas	24
<i>4.2.1.1</i>	<i>Preparação da solução</i>	24
<i>4.2.1.2</i>	<i>Coprecipitação química simples</i>	24
<i>4.2.1.3</i>	<i>Modificação da membrana</i>	25
<i>4.2.1.4</i>	<i>Preparação do equipamento e mesa de trabalho para o processo de inversão de fases</i>	25
<i>4.2.1.5</i>	<i>Preparação da banheira e quarto de armazenamento</i>	25
<i>4.2.1.6</i>	<i>Inversão de fases</i>	25
4.2.2	Método de execução do processo de ultrafiltração	26
4.2.3	Caracterização	26
<i>4.2.3.1</i>	<i>Microscopia de força atômica (AFM)</i>	26
<i>4.2.3.2</i>	<i>Ângulo de contato</i>	27
<i>4.2.3.3</i>	<i>Porosidade</i>	27
<i>4.2.3.4</i>	<i>Reator de permeabilidade</i>	28
<i>4.2.3.5</i>	<i>Análise de carbono orgânico total</i>	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	Morfologia da Membrana	30
5.2	Hidrofilicidade	31
5.3	Porosidade	32

5.4 Reator de Permeabilidade	32
6 CONCLUSÃO	35
7 PESQUISAS FUTURAS	36
REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

Segundo um estudo realizado pela Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA), estima-se que 97,5% da água existente no mundo é salgada e, portanto, não adequada ao nosso consumo direto. A água é um recurso renovável essencial para a sobrevivência e reprodução da humanidade, porém, dentre os 2,5% da água própria para o consumo a maior parte é de difícil acesso porque está concentrada em geleiras e águas subterrâneas. Portanto, é de grande importância para o desenvolvimento sustentável estudos em processos que permitam o melhor aproveitamento desse recurso.

O processo estudado neste trabalho para permitir o desenvolvimento de uma alternativa sustentável e viável para o tratamento de águas residuais foi o de ultrafiltração. Tal método faz parte de um grupo de processos que possui o gradiente de pressão como força motriz. A ultrafiltração se diferencia dos demais processos desse grupo pela capacidade de filtração de macromoléculas, sendo o tamanho dessas espécies dependente da morfologia da membrana. A resistência hidrodinâmica desse tipo de membrana permite uma pressão de até 10 bar para garantir um fluxo de permeado comercialmente viável (BOSCHI, 2006 apud OBERHERR, 2019).

O material da membrana utilizado nesse trabalho foi o polímero polietersulfona, que possui excelentes propriedades mecânicas, além de resistência química e estabilidade térmica. Porém, esse material possui baixa hidrofiliabilidade, o que é um fator limitante aos valores de fluxo de permeado e potencializador do fouling. O fouling é a incrustação acumulada na superfície e poros da membrana pelos contaminantes contidos na solução alimentadora, e possui efeitos adversos no fluxo do permeado e retenção dos processos de separação por membrana, além de custos elevados associados à limpeza da membrana (CAVALHO et al., 2017). Para contornar essa desvantagem, nanopartículas de óxido de ferro foram incorporadas na superfície da membrana de polietersulfona como forma de garantir um aumento na hidrofiliabilidade e redução do fouling. O método de fabricação utilizado para a produção das membranas de polietersulfona foi o de inversão de fases. Tal método consiste na separação da solução do polímero com o solvente em duas fases: uma rica em polímero sólido e outra pobre em polímero líquido (GHAEM et al., 2015).

O reator de permeabilidade e a análise do carbono orgânico total foram utilizados para avaliar o fluxo do permeado e a eficiência da separação de albumina sérica bovina para as membranas nas concentrações de 0,1%, 1% e 2% em massa de nanopartículas de óxido de

ferro. O microscópico de força atômica (AFM), o ângulo de contato e o ensaio de porosidade foram utilizados para caracterização das membranas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Produção de membranas de polietersulfona (PES) modificadas com nanopartículas de óxido de ferro para tratamento de água com albumina sérica bovina como contaminante.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar membranas de ultrafiltração de polietersulfona pelo método de inversão de fases;
- Sintetizar nanopartículas de óxido de ferro pelo método de coprecipitação química;
- Avaliar influência das nanopartículas de óxido de ferro nas propriedades da membrana de PES;
- Caracterizar as membranas de PES não modificadas e modificadas com nanopartículas de óxido de ferro para avaliação de suas propriedades de fluxo, retenção e anti-fouling;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processo de separação por membranas

Os processos com membranas surgem como ferramenta para a concentração, separação e purificação de espécies químicas. Essa tecnologia surge em meados dos anos 70 como estratégia adicional aos processos clássicos de separação como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros. Na tentativa de reproduzir um protótipo sintético das membranas biológicas com algumas de suas propriedades de seletividade, especificidade e baixo consumo de energia iniciou-se os estudos dos processos de separação por membranas (ALVES, 2006).

Ao longo das últimas três décadas, o processo de tecnologia de membranas se tornou um método de separação bastante relevante, podendo ser considerada como uma das tecnologias mais promissoras do século XXI. Isso se deve ao fato de que quando comparada com outros processos de separação convencional, a tecnologia de membrana possui diversas vantagens (SOUZA, 2016). Elas são:

- Baixo consumo de energia
- Baixo consumo químico
- Baixo custo de manutenção
- Processo automatizado
- Processo pode ser associado concomitantemente a outros processos de separação
- Alta reprodutividade
- Alta performance

Entretanto, algumas desvantagens também são observadas nos processos de tecnologia de membrana, tais como:

- Incrustações
- Tempo de vida limitado da membrana (especialmente no caso de membranas orgânicas)

3.2 Tipos de processos de acordo com a força motriz

De forma generalizada, uma membrana é uma barreira que separa duas fases, a qual restringe total ou parcialmente a passagem de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. Para ocorrer a separação de duas fases em uma mistura, é necessário a aplicação de um trabalho externo que supere o valor da entalpia livre da mistura e esse trabalho será realizado a partir de uma força. Portanto, as membranas podem ser classificadas de acordo com o tipo de força que impulsiona o transporte de componentes (MULDER, 1997). Essa força pode ser:

- Mecânica (pressão hidrostática)
- Química (gradiente de concentração)
- Elétrica (potencial elétrico)
- Térmica (temperatura)

Entre as diversas técnicas de tecnologias de membrana, os processos derivados do uso de pressão são de grande relevância para o tratamento de águas residuais (MULDER, 1997). Eles são:

- Microfiltração
- Ultrafiltração
- Nanofiltração
- Osmose reversa

Da microfiltração até a osmose reversa, a resistência hidrodinâmica aumenta e, conseqüentemente, maiores forças motrizes são necessárias para que se obtenha um fluxo comercialmente viável. Por outro lado, o tamanho das moléculas sendo retidas diminui e, com isso, o tamanho dos poros da membrana devem se tornar menores. Portanto, além da força motriz, a membrana em si é o principal fator determinante à seletividade e fluxo. De fato, a natureza da membrana (morfologia e material) determina o tipo de aplicação, desde a separação de partículas microscópicas até a separação de moléculas de tamanho ou forma idêntico (ALVES, 2006).

3.3 Modos de operação dos processos de separação por membrana

O funcionamento dos processos de separação por membrana consiste no controle de taxas de transporte de várias espécies através dela, resultando em um produto depletado de um certo componente e um subproduto com alta concentração desse componente. Exemplos: mistura de gases e vapores, líquidos miscíveis (misturas orgânicas ou mistura aquosa/orgânica), sólido/líquido, líquido/líquido, líquido/líquido dispersões) (MULDER, 1997). Dois fatores são importantes para avaliar a eficiência de uma membrana:

- Fluxo (quantitativo): volume de fluxo passando por sua área por um determinado período de tempo.

- Seletividade ou retenção (qualitativo): medida da quantidade permeável de soluto que passa pela membrana ou quantidade de soluto retido pela membrana. O cálculo pode ser feito a partir da fórmula abaixo:

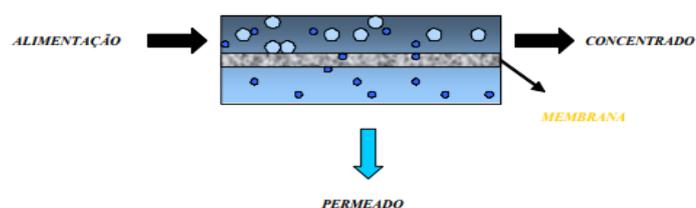
$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \quad (1)$$

C_f – Concentração do fluxo do retentado no início do processo de filtração

C_p – Concentração do fluxo do permeado no final do processo de filtração

Para o processo de filtração por membranas, o funcionamento consiste na separação de componentes e suspensões em função do tamanho. Pela Figura 1, é possível identificar a retenção das partículas do soluto ocorre a partir de um fluxo de alimentação tangencial à superfície da membrana (onde estão as partículas retidas), chamado de concentrado ou retentado. Já a solução que passa pela membrana a partir de um fluxo perpendicular é chamada de permeado.

Figura 1 - Transporte da solução no módulo da membrana



Fonte: MULDER, 1991 apud ALVES, 2006

3.4 Propriedades da membrana

3.4.1 Estrutura Química

A estrutura química da membrana irá determinar o mecanismo de separação e suas aplicações. Materiais inorgânicos ou orgânicos são utilizados nas membranas para tratamento de águas residuais. As membranas inorgânicas são representadas majoritariamente pelas cerâmicas e são caracterizadas pela boa resistência mecânica, vida útil prolongada, facilidade de limpeza e alta resistência a diferentes meios, como nos casos de grandes variações no pH ou ambientes oxidativos. Porém, a aplicação de membranas inorgânicas é limitada por conta do alto custo de produção e baixo controle na distribuição dos poros. Por conta dessas duas significativas desvantagens, as membranas orgânicas são as mais aplicadas para tratamento de águas residuais, apesar da baixa resistência a meios agressivos quando comparadas com as inorgânicas. (MOHAMMAD et al., 2013)

3.4.1.1 Polietersulfona

A polietersulfona (PES) é um polímero que possui propriedades interessantes para aplicação em membranas, como estabilidade térmica, resistência química e mecânica, além de boa propriedade de barreira. Porém, possui uma grande desvantagem que é a baixa hidrofobicidade (CAVALHO, 2017).

3.4.2 Hidrofobicidade

A hidrofobicidade depende da polaridade e interações intermoleculares. A polaridade está associada ao momento dipolo elétrico. Esse momento dipolo elétrico é determinado pela capacidade de um elemento em atrair elétrons. Ao analisar uma estrutura molecular, caso haja um elemento com maior capacidade de atrair elétrons, ou seja, com maior eletronegatividade gera-se um vetor dipolo na direção desse elemento. Se ao somar todos os vetores na geometria da estrutura e o vetor resultante não for nulo isso indica que a estrutura possui polaridade, ou seja, é polar. Se a resultante for zero, a estrutura será apolar.

Dentro desse contexto, interações intermoleculares (entre superfícies/estruturas) existirão. Elas consistem em forças de atração mais fracas que as ligações químicas, porém com o mesmo princípio de atração de cargas de opostas. Elas podem ser do tipo:

- Força íon – dipolo: envolve a interação entre o íon de uma estrutura com o momento dipolo gerado pela diferença de eletronegatividade entre os elementos de uma

outra estrutura.

- Ligações de Hidrogênio: interações polares onde o hidrogênio de uma estrutura interage com Flúor, Oxigênio ou Nitrogênio de outra estrutura.

- Dipolo – Dipolo: interações polares, onde a resultante dipolo positivo de uma estrutura interage com o dipolo negativo de outra.

- Forças de London/ Wan der Wals/ Dipolo Induzido: interação polar momentânea provocada pela interação entre estruturas apolares ou uma estrutura polar com outra apolar.

O material hidrofílico interage com a água por ser polar, já o material hidrofóbico não interage com a água por ser apolar. Portanto, quanto maior a polaridade (grupos polares) maior será a hidrofilicidade do material pelas interações do tipo íon – dipolo, ligação de hidrogênio e dipolo – dipolo.

3.4.3 Rugosidade

A rugosidade avalia as irregularidades presentes na superfície da membrana que a impedem de ser completamente plana.

3.4.4 Morfologia

A morfologia da membrana é diretamente relacionada à sua aplicação. A interação entre a superfície da membrana e a solução a ser separada determina qual tipo de membrana será utilizada. Além dessa interação, a força motriz do processo é um fator que deve ser considerado na escolha da morfologia de membrana adequada. A partir da Figura 2, as membranas podem ser classificadas em: densas e porosas. Dentro dessa classificação, as membranas ainda podem ser divididas em: isotrópicas (mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura - simétricas) ou anisotrópicas (diferentes características morfológicas ao longo de sua espessura - assimétricas).

Figura 2 - Morfologia de Membranas



Fonte: HABERT *et al.* Apud SILVA , 2015

3.5 Fatores que influenciam o fluxo do permeado

Independentemente do material, as membranas irão sofrer um declínio do fluxo do permeado ao longo do tempo. Há duas razões para esse fato: concentração da polaridade e o fouling (ALVES, 2016).

3.5.1 Concentração da polaridade

Concentração da polaridade é um fenômeno relacionado com o aumento da concentração local do soluto na proximidade da superfície da membrana. Esse efeito leva a uma diminuição da passagem do solvente pela membrana e influencia as características de separação da membrana.

3.5.2 Fouling

O fouling consiste na deposição de componentes do soluto (poluentes) na superfície da membrana ou nos seus poros, resultando em uma redução do fluxo do permeado e até mesmo deterioração da estrutura da membrana. Há três principais tipos de poluentes:

- Substâncias orgânicas. Por exemplo, polissacarídeos e proteínas.
- Substâncias inorgânicas. Por exemplo, óxidos metálicos, hidróxidos, sais de cálcio e produtos de corrosão.
- Suspensões sólidas. Por exemplo, argila, detritos e bactérias.

O fouling pode ser eliminado a partir da retrolavagem, que consiste em utilizar o fluxo inverso da filtração para retirar as impurezas adsorvidas na superfície da membrana. Nos casos em que essa operação for ineficaz, a substituição da membrana pode ser necessária. Entretanto, ambas estratégias podem se tornar onerosas (ASATEKIN et al., 2007) de forma que o desenvolvimento de membranas com propriedades anti – incrustações são de suma importância.

3.6 Síntese das membranas poliméricas

É de grande importância o controle da síntese das membranas poliméricas para garantia das propriedades físico-químicas adequadas para o processo de tratamento de águas residuais. Dentro desse contexto de sintetização, a escolha do melhor solvente para o tipo de

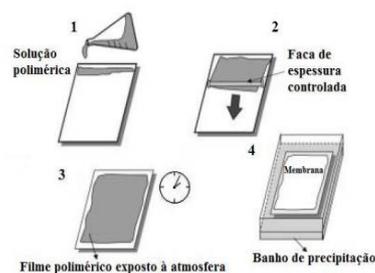
polímero utilizado torna-se fundamental porque a interação entre solvente e polímero afeta a morfologia e as propriedades de separação da membrana (HOFMAN-BIENIEK; JASIEWICZ; PIETRZAK *et al.*, 2014)

Em uma solução polimérica, a interação polímero – solvente é mais favorável energeticamente do que polímero – polímero. Com isso, o solvente (de baixo peso molecular) é capaz de inchar o polímero a partir de seu volume livre, separando suas cadeias e abaixando a viscosidade, dando conformabilidade. A escolha do solvente depende do polímero: o ideal é que possuam estrutura química semelhante com as interações intermoleculares responsáveis por uma condição energética favorável.

3.6.1 Inversão de Fases

Uma técnica comumente utilizada para a síntese de membranas poliméricas é a inversão de fases descrita na Figura 3, que consiste na separação da solução contendo o polímero e o solvente em duas fases: uma rica em polímero sólido e outra pobre em polímero líquido. A formação da fase rica em polímero se dá durante a mistura da solução e continua após a inserção do filme no banho de coagulação. Portanto, em um primeiro estágio da formação da membrana a volatilidade do solvente é necessária para ocorrer a separação adequada entre polímero e solvente. Em um segundo estágio da formação da membrana, ocorre uma separação tardia do solvente e polímero, que é influenciada pela viscosidade da solução. Uma viscosidade elevada resulta em um atraso nessa separação, o que aumenta o tempo do processo. A viscosidade da solução é influenciada pela concentração do polímero e o tipo de solvente. Controlando o estágio inicial da transição de fase a morfologia da membrana pode ser controlada, isto é, membranas porosas e não porosas podem ser preparadas (MULDER, 1997).

Figura 3 - Processo de inversão de fase



Fonte: HABERT *et al.* GHIGGI, 2014.

3.7 Síntese de nanopartículas

A síntese de nanopartículas ganhou relevância como estratégia para modificação da superfície de membranas para redução de fouling por torná-las mais hidrofílicas (XI, GEISSEN; S.-U, 2001). Esse efeito pode ser observado na Figura 4, por onde se observa que com a adição das nanopartículas na superfície das membranas ocorre a formação de uma camada de nanopartículas e em conjunto com uma camada de água impede o acúmulo de poluentes na superfície da membrana. Com isso, esses poluentes são constantemente removidos pelo fluxo do processo, reduzindo o fouling.

Figura 4 - Modificação da superfície de membranas a partir de nanopartículas

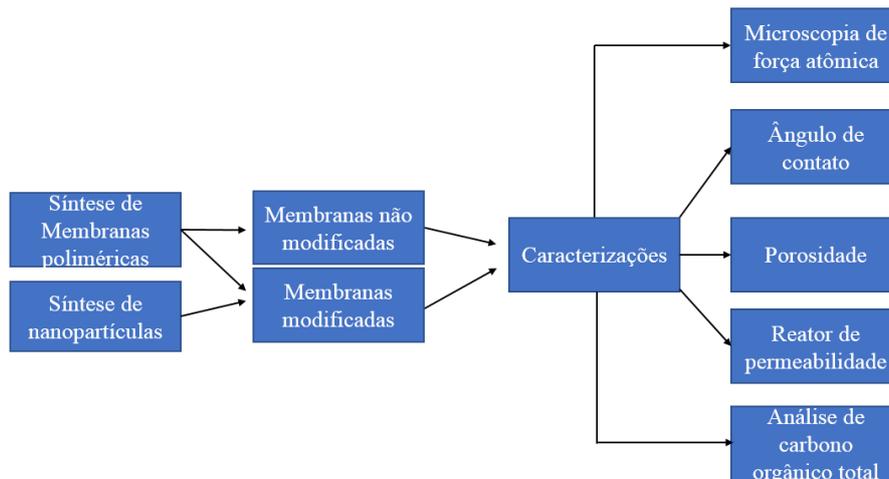


Fonte: RONG et al., 2017

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desse trabalho ilustrada na Figura 5 consiste na síntese e caracterização físico-química de membranas poliméricas de polietersulfona (PES) modificadas com nanopartículas de óxido de ferro e execução de processo de ultrafiltração em um reator.

Figura 5 - Etapas do trabalho



Fonte: Próprio Autor

4.1 Materiais

- Polímero polietersulfona (PES, Ultrason[®] E6020P) da BASF;
- Solvente N, N-dimetilformamida (DMF) da Avantor Performance Materials;
- Balança de precisão da AXIS;
- Acetona da Avantor Performance Materials;
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ da Avantor Performance Materials;
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ da Avantor Performance Materials;
- Gás nitrogênio da Avantor Performance Materials;
- Citrato trissódico da Avantor Performance Materials;
- Tubo com três gargalos da Avantor Performance Materials;

- Funil de gotejamento da Avantor Performance Materials;
- Pote de polipropileno da Avantor Performance Materials;
- Barra magnética da Avantor Performance Materials;
- Filme de parafina da Avantor Performance Materials;
- Luvas da Avantor Performance Materials;
- Banheira do Carrefour;
- Agitador Magnético da Avantor Performance Materials;
- Equipamento de inversão de fases com faca e lâmina de vidro da Elcometer;
- Purificador de água ultrapura (Elix 3) da Millipore;
- Albumina bovina da Avantor Performance Materials;
- Azida de sódio da Avantor Performance Materials;
- Folha de papel alumínio da Avantor Performance Materials;
- Lâmpada UV (UV-RS-2) da Heraeus;
- Álcool 70% da Avantor Performance Materials;
- Termômetro da Avantor Performance Materials;
- Béquer da Avantor Performance Materials;
- Tubos de ensaio da Avantor Performance Materials;
- Pipeta graduada da Avantor Performance Materials;
- Pipeta volumétrica da Avantor Performance Materials;
- Micropipeta da Avantor Performance Materials;
- Proveta da Avantor Performance Materials;
- Reator baseado em pressão hidráulica construído pelo autor;

- Microscópico de força atômica (MultiMode 8) da Bruker;
- Analisador de carbono orgânico (multi N/C 3100") da Analytik Jena;
- Goniômetro para ângulo de contato da Advex Instruments;
- Notebook para análise de resultados da Lenovo;

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese de membranas poliméricas

A síntese das membranas poliméricas foi realizada a partir do processo de inversão de fases. Inicialmente, foi preparada a solução para posteriormente adicionar as nanopartículas, que foram produzidas a partir do processo de coprecipitação química simples para modificação da superfície das membranas.

4.2.1.1 Preparação da solução

O polímero polietersulfona (PES) foi utilizado para a preparação da membrana e o solvente N, N-dimetilformamida (DMF) foi utilizado para dissolvê-lo. Para cada 50ml do solvente, foram adicionados 8,38g do polímero para obter membranas de 15% em massa de PES e 85% em massa de DMF.

O DMF foi adicionado com o PES e uma barra magnética foi adicionada para facilitar a formação da solução em um pote de polipropileno, posteriormente fechado e vedado com filme de parafina. O próximo passo foi colocar o pote de polipropileno no agitador mecânico na velocidade de 2000 rpm durante 12h para dissolução completa da polietersulfona (PES).

4.2.1.2 Coprecipitação química simples

A síntese de nanopartículas de Fe_3O_4 magnéticas foi preparada usando coprecipitação química simples.

Tipicamente, 0,04 mol (1,838 g) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,02 mol de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,945 g) foram dissolvidos em 150 ml de água destilada num tubo com três gargalos (500 ml). A solução transparente obtida foi desgaseificada com nitrogênio por 1 h. Posteriormente, sob agitação magnética rápida, 20 mL de NaOH (10 M) foram adicionados à solução dentro de 30 min usando um funil de gotejamento.

Após ser rapidamente agitada durante 1h, a dispersão resultante foi aquecida a 90°C durante 1h. Após resfriamento à temperatura ambiente, a dispersão magnética obtida foi submetida à separação magnética com um ímã, e a lama magnética coletada foi então redispersada em uma porção de 200 mL de solução de citrato trissódico (0,3 M) e aquecida a 80°C por 1h. As nanopartículas magnéticas foram precipitadas com acetona para remover os excessivos grupos citrato adsorvidos nas nanopartículas, coletados com um ímã e secos em estufa a 80°C (YUNG; WU; FU, 2009, p. 2).

4.2.1.3 Modificação da membrana

Para a modificação da membrana, as nanopartículas de óxido de ferro nas concentrações de 0.1%, 1% e 2 % em massa de Fe₃O₄ foram adicionadas à solução de PES com o solvente Dimetilformamida (DMF) e a partir de um agitador mecânico buscou-se manter a solução com as nanopartículas dispersas na solução sem precipitar o maior período de tempo possível antes de iniciar o processo de inversão de fases.

4.2.1.4 Preparação do equipamento e mesa de trabalho para o processo de inversão de fases

O equipamento e a mesa de trabalho foram desinfetados usando álcool, espalhando na superfície e permitindo a evaporação do mesmo durante 5 minutos. Então, a superfície foi limpa usando papel toalha. Feito isso, adicionou-se uma lâmina de vidro sob o equipamento, onde a membrana foi formada. O vidro também foi desinfetado, porém utilizando acetona. O próximo passo foi o posicionamento da faca que dará a espessura para a membrana formada sob o vidro. A faca teve a sua velocidade e sua espessura de corte dimensionadas em 11 (dentro da escala de velocidade do equipamento) e 0,1 µm, respectivamente.

4.2.1.5 Preparação da banheira e quarto de armazenamento

O quarto e a banheira onde a membrana foi armazenada tiveram de ser esterilizado usando lâmpada UV por 20 minutos para evitar qualquer contaminação por microorganismos.

4.2.1.6 Inversão de fases

Com o vidro devidamente fixado e a solução polimérica adicionada na faca, se deu o avanço da faca do equipamento para distribuição da solução no vidro. O vidro com a solução polimérica foi removido do equipamento e posicionado sob a banheira com água

ultrapura na temperatura de 20°C. Com as membranas já formadas na banheira, as mesmas foram levadas para o quarto esterilizados onde ficaram 24h protegidas por uma folha de papel alumínio. No dia seguinte, a água foi substituída por azida de sódio na concentração de 1% para melhor armazenamento das membranas contra microrganismos.

4.2.2 Método de execução do processo de ultrafiltração

Após a síntese das membranas poliméricas, foi realizado o processo de ultrafiltração no reator. Consistiu inicialmente em um galão de 3L de água que, conectado por cabos a uma bomba, que gerou uma velocidade de 0,5 m/s para a água e pressão inicial de 0,05 MPa, onde posteriormente foi reduzida para 0,1 MPa e 0,15 MPa. A temperatura da água ultrapura foi constantemente mensurada durante o processo, sendo mantida à 20°C. Foi retirada uma amostra da membrana e recortada nas dimensões do módulo do reator. A partir disso, a solução de água atravessou a membrana (filtração frontal), onde o sistema foi dividido em dois cabos – o primeiro contém a filtração frontal e o segundo uma água que fica retida na membrana (filtração tangencial). A água continua no ciclo até chegar novamente no galão, onde o processo é reiniciado. O fluxo foi medido da seguinte forma: para os 20 primeiros minutos, foi realizada uma medição de 5 em 5 minutos. Depois uma medição a cada 10 minutos durante 40 minutos e por último uma medição a cada 15 minutos durante 1 hora.

O mesmo processo foi realizado com a albumina bovina na pressão constante de 0,1 MPa e, para isso, foi adicionado no béquer solução de 5g de albumina bovina em 3 litros de água ultrapura para ter uma solução de 1g/L (2 litros de água estão presentes na bomba e mangueiras do reator e 3 litros de água estão no béquer). Algumas amostras foram retiradas para análise do carbono orgânico. A primeira amostra foi retirada logo após a primeira medida com a albumina bovina adicionada no reator (a partir da mangueira do fluxo alimentador). A segunda amostra foi retirada após 1 hora e 45 minutos e então a cada 10 minutos por 40 minutos. A última amostra foi retirada da mangueira do fluxo tangencial.

4.2.3 Caracterização

4.2.3.1 Microscopia de força atômica (AFM)

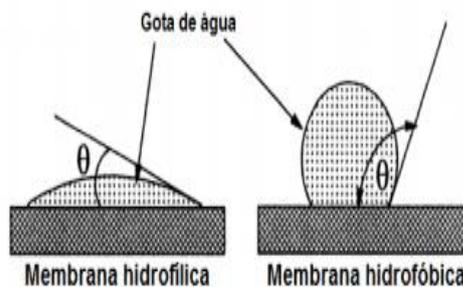
Uma ponta passa pela amostra que faz uma varredura e forma uma imagem, de onde é possível observar a morfologia, topografia e rugosidade. O AFM forma imagem a partir da leitura do contato físico entre os átomos da ponta (sonda) e da amostra. O mecanismo de funcionamento consiste em um porta amostra sendo movimentado com a

amostra enquanto uma ponta fixa interage com a amostra a partir de interações intermoleculares/atômicas ao longo do trajeto percorrido pelo porta amostra. Um laser é direcionado até a ponta e pela deflexão sofrida no cantilever da ponta (devido as interações com a amostra) diferentes reflexões do laser são captadas por um espelho e seu detector. Com isso, a partir desses raios laser refletidos para o detector a imagem é formada. Diferentes materiais da amostra indicam diferentes cores de imagem gerada devido a diferentes interações entre a ponta e amostra. A parte mais profunda do contato da ponta com a amostra indica uma imagem mais profunda e a parte mais rasa indica uma imagem mais clara. Uma amostra de cada membrana foi coletada em quadrados de 1 centímetro de lado e analisadas no equipamento de microscopia de força atômica.

4.2.3.2 Ângulo de contato

Avalia a hidrofiliicidade da membrana. O ensaio consiste em adicionar uma gota de água na amostra e calcular o ângulo formado entre a gota e a amostra. Quanto mais plano, maior a hidrofiliicidade e menor será o ângulo formado. Observa-se pela Figura 6 que quanto mais arredondado, maior a hidrofobicidade e maior será o ângulo formado (MULDER, 1997).

Figura 6 - Ângulo de contato de uma superfície



Fonte: Cheryan, 1998

4.2.3.3 Porosidade

Consistiu em pesar 3 amostras em formato de quadrado de 5 centímetros quadrados do tipo de membrana a ser analisado antes e depois de ir para uma estufa de aquecimento. Colocou-se as amostras em água, pressionou-se a mesma em um papel para secar e pesou-se cada amostra (MAD) e depois adicionou-se as amostras com o papel na estufa a uma

temperatura de 105°C por 1h (pesou-se as três amostras, após colocar em água e pressionar no papel e tira a média e obteve-se MD) e, posteriormente, por 30 minutos (pesou-se as três amostras, após colocar em água e pressionar no papel e tirou a média e confirmou-se MD). Utilizando a fórmula abaixo, obteve-se a porosidade para o tipo de membrana analisado.

$$\left[\frac{MAD - MD}{WD} : \left(\frac{MAD - MD}{WD} + \frac{MD}{PD} \right) \right] \quad (2)$$

MAD – peso das amostras após primeira leva ao forno

MD – peso das amostras após segunda leva ao forno

WD – densidade da água

PD – densidade do material da amostra

4.2.3.4 Reator de permeabilidade

Equipamento para avaliação da eficiência da membrana. O maior valor de fluxo possível é o do solvente puro e a eficiência da membrana é avaliada a partir da proximidade do valor do fluxo do efluente a ser tratado com o fluxo do solvente puro. O fluxo foi obtido a partir da medição do tempo necessário para o permeado subir no capilar de uma pipeta para um volume fixado. A partir do tempo obtido, encontrou-se o fluxo a partir da fórmula (MULDER, 1997):

$$\text{Fluxo} = \frac{\text{Volume fixado de fluido coletado na pipeta (dm}^3\text{)}}{\text{Área da membrana (m}^2\text{)} \times \text{Tempo (h)}} \quad (3)$$

4.2.3.5 Análise de carbono orgânico total

Carbono Orgânico Total (TOC) é o equipamento utilizado para avaliação da retenção da membrana. Foram coletadas amostras de água ultrapura e comparadas com amostras do retentado e permeado após determinado período de tempo do reator em funcionamento. Obteve-se o valor de retenção da membrana ao subtrair o valor informado

pelo equipamento do primeiro retentado pelo valor do último permeado dividido pelo valor do primeiro retentado de acordo com a fórmula (1) de retenção apresentada anteriormente. O equipamento encontra-se ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Análise do Carbono Orgânico Total



Fonte: InstaTech

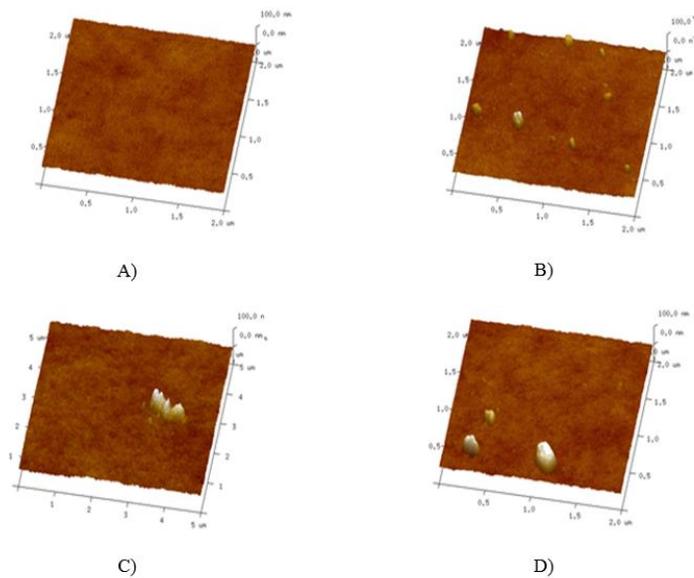
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Morfologia da Membrana

A partir do ensaio de AFM foi possível identificar a morfologia e topografia das membranas não modificadas e daquelas modificadas com 0,1%, 1% e 2% de nanopartículas de Fe_3O_4 .

Com as imagens obtidas a partir do ensaio de AFM na Figura 8, foi possível identificar um aumento na aglomeração das nanopartículas com o aumento das concentrações de nanopartículas que pode ser justificado pela limitação do método de dispersão das mesmas na solução polimérica.

Figura 8 - Resultados do ensaio de AFM



A) Membrana não modificada

B) Membrana modificada com 0,1% de Fe_3O_4

C) Membrana modificada com 1% de Fe_3O_4

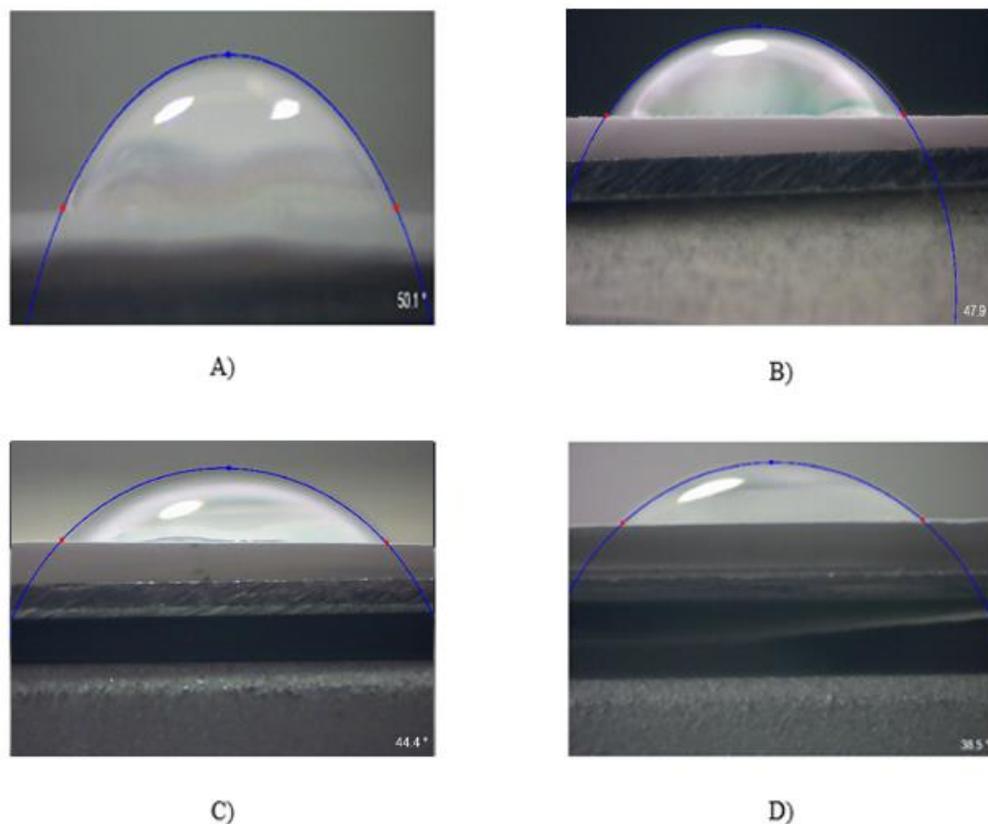
D) Membrana modificada com 2% de Fe_3O_4

Fonte: próprio autor

5.2 Hidrofilicidade

É consenso que uma maior hidrofilicidade da membrana causa uma menor quantidade de incrustações sendo adsorvidas do que para membranas mais hidrofóbicas. (KOCHKODAN; JOHNSON, HILIAL; 2013). A partir das imagens formadas na Figura 9 pelo ensaio de ângulo de contato foi possível identificar valores decrescentes para os ângulos de contato a partir do aumento da concentração de nanopartículas de Fe_3O_4 na membrana de PES, indicando uma maior hidrofilicidade a partir do aumento da concentração de nanopartículas.

Figura 9 - Resultados do ensaio de ângulo de contato



A) Membrana não modificada (Ângulo de contato de 50,1°)

B) Membrana modificada com 0,1% de Fe_3O_4 (Ângulo de contato de 47,9°)

C) Membrana modificada com 1% de Fe_3O_4 (Ângulo de contato de 44,4°)

D) Membrana modificada com 2% de Fe_3O_4 (Ângulo de contato de 38,5°)

Fonte: próprio autor

5.3 Porosidade

A partir dos resultados do ensaio de medição da porosidade pela secagem de amostras descritos na Tabela 1 foi possível identificar valores aproximadamente próximos sem grandes alterações independentemente da concentração de nanopartículas de Fe_3O_4 .

Tabela 1 - Resultados do ensaio de porosidade

Porosidade	[%]
Não modificada	66,79
0,1% Fe_3O_4	66,78
1% Fe_3O_4	66,70
2% Fe_3O_4	67,76

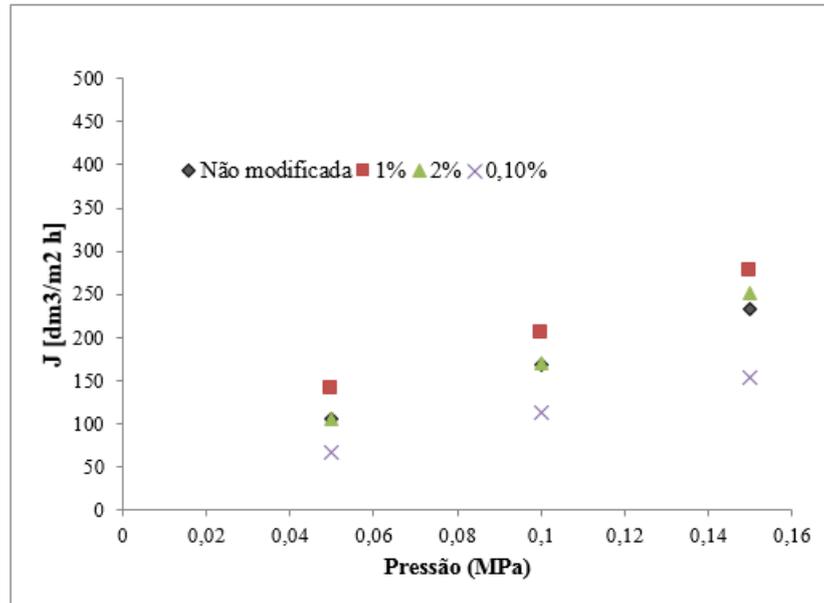
Fonte: próprio autor

5.4 Reator de Permeabilidade

A compreensão dos resultados do reator de permeabilidade foi dividida num primeiro momento com a adição de apenas água ultrapura para avaliar as propriedades de fluxo das membranas não modificadas e modificadas (concentrações de 0,1%, 1% e 2% de nanopartículas de Fe_3O_4 em massa) e num segundo momento com a adição de uma solução de albumina bovina para avaliar as propriedades anti-incrustação.

O gráfico da Figura 10 mostra que o menor fluxo de água ultrapura encontrado foi para a membrana não modificada e o maior fluxo encontrado foi para a concentração de 1% de nanopartículas de Fe_3O_4 . Uma possível explicação para o maior fluxo para a concentração de 1% pode ser avaliado a partir da análise dos resultados do AFM apresentados na figura 8, na qual foi observada uma menor aglomeração de partículas quando comparada com a membrana na concentração de 2%, havendo, portanto, uma menor probabilidade de obstrução dos poros das membranas.

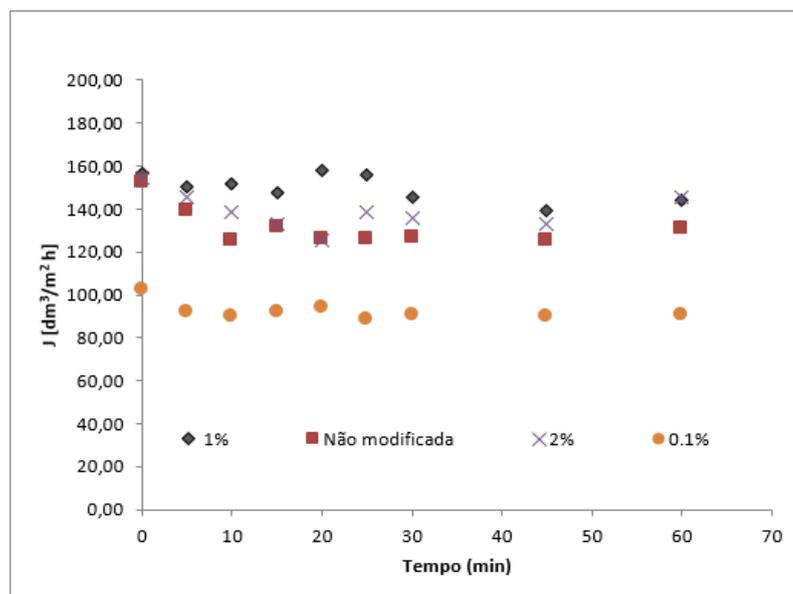
Figura 10 - Resultados da análise do fluxo com água ultrapura



Fonte: próprio autor

Para avaliar as propriedades de fluxo e anti-incrustação com contaminante foi adicionada albumina bovina na água ultrapura. A partir dos resultados da Figura 11, foram observadas as melhores propriedades de fluxo da membrana modificada com concentração de 1% de Fe_3O_4 pelo maior fluxo apresentado ao longo do tempo.

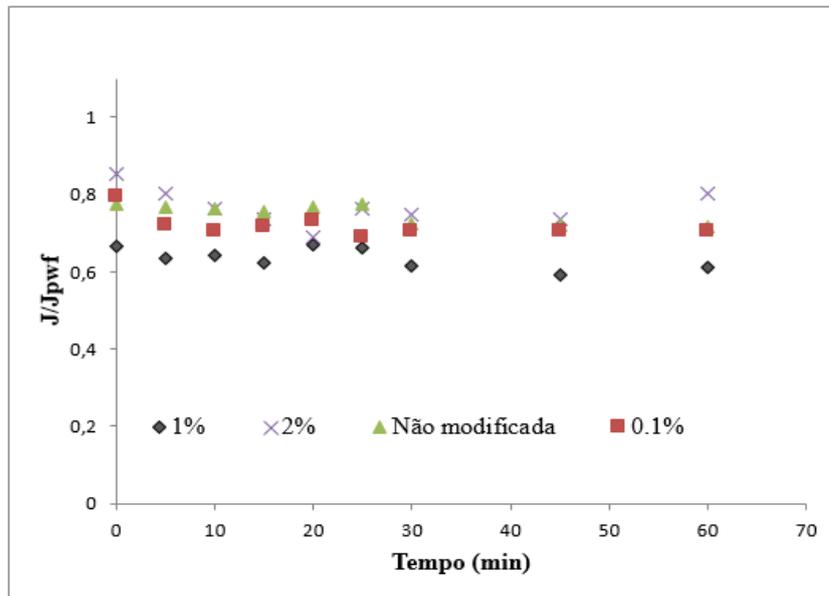
Figura 11 - Resultados da análise do fluxo após adição de albumina bovina



Fonte: próprio autor

Já pela análise dos resultados da Figura 12, observou-se que a membrana modificada com concentração de 2% de Fe_3O_4 possui melhor propriedade anti-fouling pela razão mais próxima de 1 entre o fluxo com albumina/fluxo sem albumina na pressão de 0,1 MPa, indicando uma menor influência da albumina no seu fluxo de permeado.

Figura 12 - Relação dos fluxos com e sem contaminante para a pressão constante de 0,1 MPa



Fonte: próprio autor

5.5 Retenção de contaminante

Com os resultados das amostras coletados no ensaio de total carbono orgânico apresentados na Tabela 2, foi possível concluir que a membrana de PES produzida pelo método de inversão de fases produziu uma membrana de ultrafiltração, pois o contaminante utilizado, a albumina bovina (composto com molécula de peso molecular de 67000g/mol) teve uma retenção de aproximadamente 100% para todas as membranas, não havendo uma diferença significativa nos valores entre as mesmas.

Tabela 2 - Resultados do ensaio de TOC

TOC	[%]
Não modificada	99,60
0,1% Fe_3O_4	99,56
1% Fe_3O_4	98,46
2% Fe_3O_4	98,22

Fonte: próprio autor

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados, foi possível concluir que:

- O método de inversão de fases se mostrou eficaz para a produção de membranas de ultrafiltração de polietersulfona.
- A modificação com nanopartículas de Fe_3O_4 se mostrou promissora por conta do aumento do fluxo do permeado para a concentração de 1% e aumento de propriedades anti-incrustações para a concentração de 2%. Portanto, as duas concentrações mostraram-se eficientes para diferentes propriedades, não havendo uma concentração ideal que atenda todas as propriedades desejadas.
- O método de modificação da superfície do PES com Fe_3O_4 necessita de técnicas que permitam maior dispersão das nanopartículas na solução polimérica.

7 PESQUISAS FUTURAS

Com o intuito de desenvolver futuras pesquisas no tema desse trabalho, as seguintes considerações são necessárias serem levadas em consideração:

- Avaliar a morfologia da membrana a partir de técnicas com esse fim, como exemplo, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Avaliar a existência de algum grupo molecular na superfície como funcionalização das membranas modificadas com nanopartículas de Fe_3O_4 a partir do ensaio de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliar a concentração das soluções de água com contaminante no reator a partir do ensaio de UV-Vis;
- Desenvolvimento de técnica de modificação da superfície do PES com Fe_3O_4 que permita maior dispersão das nanopartículas na solução polimérica;

REFERÊNCIAS

- ALVES, T. L. **Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação**. 2006. 143 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- CHERYAN, Munir. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. Boca Raton: New York: CRC Press, 1998.
- CAVALHO, Thamyres Cardoso de *et al* . Membranas de poliétersulfona/argila e sua permeabilidade à água. **Matéria (Rio J.)**, v. 22, n. 2, e11825, 2017 . Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S151770762017000200404&lng=en&nrm=iso. Acesso em 29 nov. 2020.
- GHAEMI, Negin. Polyethersulfone membrane enhanced with iron oxide nanoparticles for copper removal from water: Application of new functionalized Fe₃O₄ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 101-112, mar. 2015.
- GHIGGI, Fernanda. Preparation and characterization of polyethersulfone/N-phthaloyl-chitosan ultrafiltration membrane with antifouling property. **European Polymer Journal** , v. 92, p. 61-70, 2017.
- GUO, Wenshan; NGO, Huu-Hao; LI, Jianxin. A mini-review on membrane fouling. **Bioresource Technology**, n. 122, p. 27-34, 2012.
- HOFMAN-BIENIEK, Magdalena; JASIEWICZ, Katarzyna; PIETRZAK, Robert. Synthesis of polymer membranes of different porosity and their application for phenol removal from liquid phase. **Korean Journal Of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 31, n. 2, p.304-309, 10 jan. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-013-0227-0>.
- KANG, S.; ASATEKIN, A.; MAYES, A. ELIMELECH, M. Protein antifouling mechanisms of PAN UF membranes incorporating PAN-g-PEO additive. **Journal of Membrane Science**, v. 296, n. 1-2, p. 42-50, jun. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.03.012> . Acesso: 14 jan. 2019.
- 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, jan. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.31108>. Acesso em: 13 jul. 2020.
- KOCHKODAN, V.; JOHNSON, D. J.; HILIAL, N. Polymeric membranes: surface modification for minimizing (bio) colloidal fouling. **Advances in Colloid and Interface Science**, n. 206, p. 116-140, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2013.05.005>. Acesso: 23 jan. 2019.
- MULDER, Marcel. **Basic principles of membrane technology**. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 1997. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=SP2_GYvL384C&oi=fnd&pg=PA1&dq=MULDER,+M.+Basic+Principles+of+Membrane+Technology,1997&ots=Gty83oM706&sig=2ANDQ80OgZwzRYIMQe--2CQ029E#v=onepage&q&f=false. Acesso: 18 abr. 2020.

NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W.; LEO, C. P.; HILAL, N. Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review. **Desalination**, v. 308, p. 15 – 33, jan. 2013. Disponível em: <https://nyuscholars.nyu.edu/en/publications/polymeric-membranes-incorporated-with-metalmetal-oxide-nanopartic>. Acesso: 14 mar. 2019.

OBERHERR, Renata. **Aplicação das tecnologias conjugadas de ultrafiltração e eletrodialise ao soro de leite proveniente da indústria láctea para posterior reuso**. 2019. Tese (Mestrado) – Curso de Sistema Ambientais Sustentáveis, Universidade do Vale do Taquari, Rio Grande do Sul, 2019.

RONG, Guolong; ZHOU, Di; HAN, Xiaocui; PANG, Jinhui. Preparation and characterization of novel zwitterionic poly(aryleneether sulfone) ultrafiltration membrane with good thermostability and excellent antifouling properties. **Applied Surface Science**, v. 427, part. A, p. 1065- 1075, jan. 2018.

SOUZA, Joseneto de. **Obtenção de membranas cerâmicas utilizando matéria primas regionais e alternativas para uso em tratamento de água**. 2016. p. 32. Tese (Doutorado) – Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

STROHER, Ana. **Aplicação dos processos de separação com membranas e adsorção em carvão ativado no tratamento de efluentes da indústria têxtil**. 2010. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual do Maringá, Paraná, 2014.

XI, W. , Geissen, S.-U. Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration **Water Research**, v. 35, n. 5, p. 1256-1262, 2001.

YANG, Dong; HU, Jianhua; FU, Shoukuan. Controlled synthesis of magnetite-silica nanocomposites via a seeded sol-gel approach. **J. Phys. Chem. C.**, v. 113, n. 18, p. 7646 – 7651, apr. 2009.