

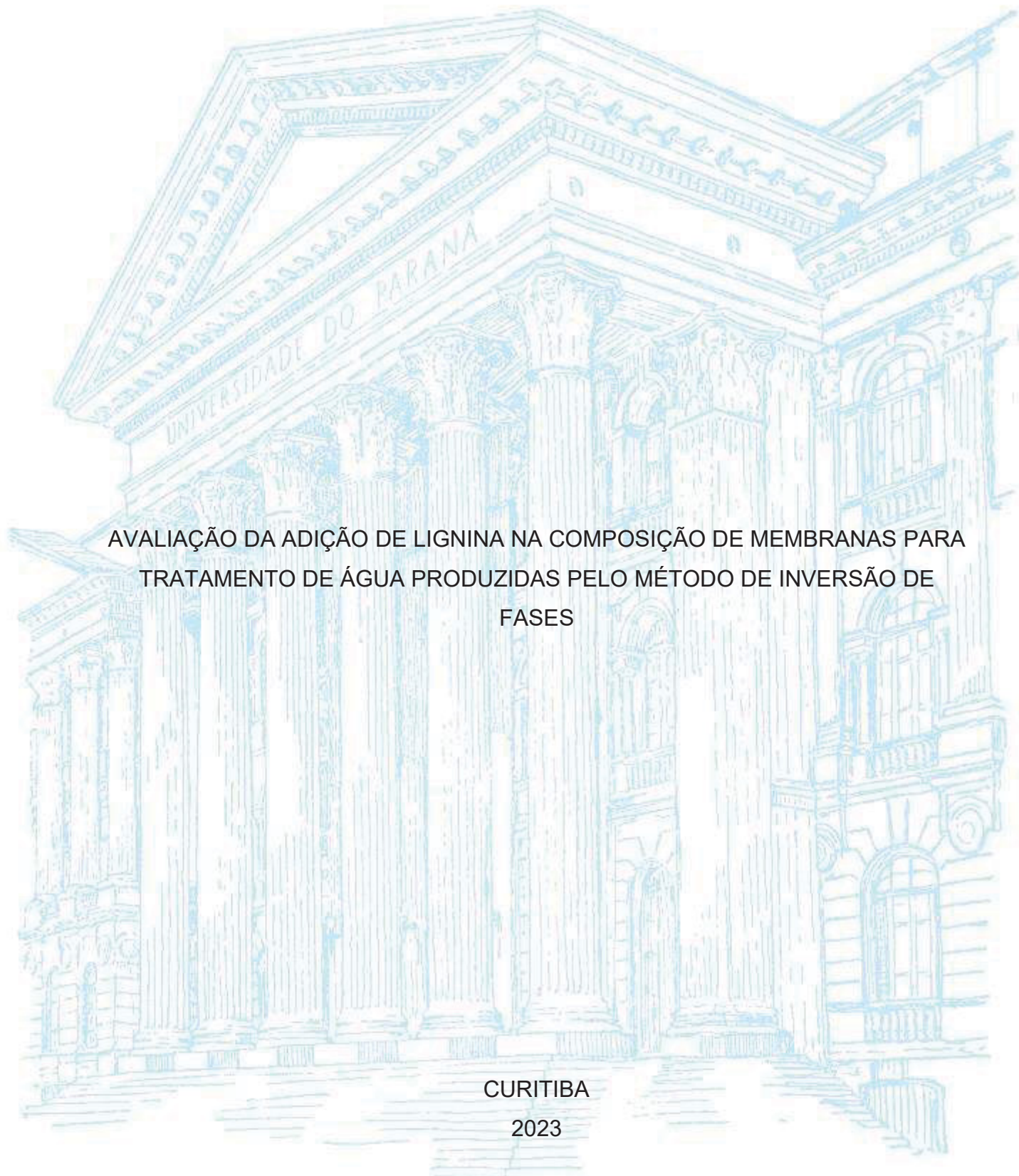
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAFAEL DE CAMPOS LACERDA

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE LIGNINA NA COMPOSIÇÃO DE MEMBRANAS PARA
TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDAS PELO MÉTODO DE INVERSÃO DE
FASES

CURITIBA

2023



RAFAEL DE CAMPOS LACERDA

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE LIGNINA NA COMPOSIÇÃO DE MEMBRANAS PARA
TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDAS PELO MÉTODO DE INVERSÃO DE
FASES

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Daniel Eiras

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Lacerda, Rafael de Campos

Avaliação da adição de lignina na composição de membranas para tratamento de água produzidas pelo método de inversão de fases. / Rafael de Campos Lacerda. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador Prof. Dr. Daniel Eiras.

1. Lignina. 2. Porosidade. 3. Água - Tratamento. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Eiras, Daniel. IV. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA
- 40001016056P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **RAFAEL DE CAMPOS LACERDA** intitulada: **AValiação DA ADIÇÃO DE LIGNINA NA COMPOSIÇÃO DE MEMBRANAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDAS PELO MÉTODO DE INVERSÃO DE FASES**, sob orientação do Prof. Dr. DANIEL EIRAS, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Novembro de 2023.

Assinatura Eletrônica

27/11/2023 11:06:39.0

DANIEL EIRAS

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

05/12/2023 13:41:38.0

CARLOS ITSUO YAMAMOTO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

27/11/2023 13:30:21.0

WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES

Avaliador Externo (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA)

RESUMO

O presente trabalho visou avaliar a influência da lignina na formação de membranas assimétricas, para utilização em sistemas de ultrafiltração e nano filtração de água. As membranas planas foram produzidas com polisulfona (PSU) e N-metil-pirrolidona (NMP), e aditivadas com lignina, que atuou como agente formador de poros, sem a necessidade de aditivos orgânicos convencionais. As membranas foram produzidas pelo método de inversão de fases por imersão em água (NIPS), método que apresenta possibilidades de modificações na morfologia das membranas para obtenção de membranas com alta permeabilidade, e seletividade a solutos presentes na água. A influência da viscosidade nas soluções, com lignina como aditivo, foi levada em conta para a redução de defeitos nas membranas produzidas. Na concentração de 15% e 20% de polisulfona pura, as membranas não possuem poros ou possuem poros muito pequenos, o que exige pressões elevadas para obter fluxos mais altos de água. A aplicação de lignina aumentou a porosidade da superfície das membranas produzidas com 15% m/m e 20% m/m de PSU, variando a concentração de lignina em 5 e 15% da massa do polímero. A avaliação da superfície das membranas foi feita por microscopia eletrônica de varredura e pela medição do ângulo de contato, sendo possível destacar incremento na porosidade das membranas produzidas com lignina como aditivo. O fluxo de água nas membranas aditivadas com lignina, apresentou valores acima de $350 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ para 15% m/m de polisulfona e maiores que $60 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ para concentração de 20% m/m do polímero. Para avaliar a seletividade das membranas, foi analisada a rejeição de ferro presente na água, conseguindo valores de 70 até 100% de remoção, nos fluxos de água mencionados. Os resultados apontaram que as membranas apresentaram fluxo e permeância hidráulica, comparados a ultrafiltração e nano filtração, assim a lignina se apresenta como uma opção renovável para aditivos formadores de poros em membranas assimétricas.

Palavras-chave: Membrana assimétrica, polisulfona, lignina, porosidade, permeância, tratamento de água, remoção de ferro.

ABSTRACT

The present work aims to evaluate the influence of lignin on the formation of asymmetric membranes, for use in ultrafiltration and nanofiltration water systems. The Flat-sheets membranes were produced with polysulfone (PSU) and N-methylpyrrolidone (NMP), and additivity with lignin, as porogenic agents, without the need for conventional organic additives. The membranes were produced using the phase inversion method by immersion in water (NIPS), a method that presents the possibility of changing the morphology of the membranes to obtain membranes with high permeability and selectivity to solutes present in water. The influence of viscosity in solutions with lignin as an additive was considered to reduce defects in the membranes produced. At concentrations of 15 wt% and 20 wt% of pure polysulfone, the membranes do not have pores, or have very small pores, which requires high pressures to obtain higher permeate water fluxes. The application of lignin increased the surface porosity of the membranes produced with 15 wt% and 20 wt% PSU, varying the lignin concentration by 5 and 15% of the polymer mass. The evaluation of the surface of the membranes was carried out by scanning electron microscopy and by measuring the contact angle, making it possible to highlight an increase in the roughness of the membranes produced with lignin. The water flow in membranes added with lignin presented values above $350 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ for 15 wt% polysulfone and greater than $60 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ for a concentration of 20 wt% of the polymer. To evaluate the selectivity of the membranes, the rejection of iron present in the water was analyzed, achieving values of 70 to 100% removal, in the mentioned water flows. The results showed that the membranes presented flow and hydraulic permeance, compared to ultrafiltration and nano filtration, thus lignin presents itself as a renewable option for pore-forming additives in asymmetric membranes.

Keywords: Asymmetric membrane, polysulfone, lignin, porosity, permeance, water treatment, iron removal.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Classificação das membranas quanto à morfologia.....	17
Figure 2.2 - Demonstração da estrutura assimétrica da seção transversal de uma membrana de ultrafiltração de água feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	17
Figura 2.3 - Principais técnicas de separação que utilizam a diferença de pressão.	19
Figure 2.4 - Fenômeno osmótico. No equilíbrio osmótico, a pressão osmótica ($\Delta\pi$), através da membrana, é exatamente contrabalanceada pela pressão hidrostática (ΔP), aplicada a solução concentrada.	24
Figura 2.5 - Faixa de porosidade de membranas de MF, UF, NF e OI.	24
Figure 2.6 - – Configuração das membranas baseadas na geometria. (a) Plana, (b) Espiral enrolada; (c) tubular, (d) Fibra oca.	26
Figure 2.7 - Valores típicos de fluxo de permeado de solvente puro em função da pressão, para membranas de MF, UF, NF e OI.	28
Figure 2.8– Perfil de concentração da camada polarizada do soluto sobre a superfície da membrana.	30
Figure 2.9 - Comparação esquemática entre filtração convencional – “dead end” (Filtração frontal – “dead end”) e a Filtração em Escoamento Tangencial ou Filtração Tangencial – “cross-flow”.	30
Figure 2.10 - - Mecanismos de incrustação de membranas porosas. (a) Bloqueio completo dos poros; (b) bloqueio interno de poros; (c) bloqueio parcial dos poros; (d) formação de torta sobre os poros.....	31
Figure 2.11 - – Retrolavagem. (a) Modo padrão e (b) conceito de backflushing e previsão resultado (gráfico).	32
Figure 2.12 Perfil de uma gota de líquido numa superfície sólida.....	34
Figure 2.13 – Esquema do ângulo de contato da gota de água com diferente molhabilidade.	34
Figure 2.14 - Principais resistências ao transporte de massa através de membranas.	36
Figure 2.15 - (a) Sequência de etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não-solvente (NIPS).....	38

Figure 2.16- Transferência de massa durante a formação de membranas poliméricas.	39
Figura 2.17 - - Esquema do diagrama de fases de três componentes frequentemente usado para racionalizar a formação de membranas de separação de fase de precipitação de água	39
Figure 2.18 - A formação de membranas precipitadas em água, foi primeiramente racionalizada como um caminho através do diagrama de fases de três componentes desde a fundição inicial da solução (A) para a membrana final (D).	41
Figura 2.19 - – Estruturas obtidas a partir da precipitação do polímero em região homogêneas e heterogêneas do diagrama de fases.	42
Figure 2.20 - Classificação de Membranas modificadas.	43
Figure 2.21 - Viscosidade da solução de psu/nmp na concentração crítica.....	44
Figura 2.22 - Tipos e fontes de lignina técnicas.	49
Figura 2.23 - Estrutura química da lignina (esquerda) e seus precursores (direita): (I) álcool p-coumaril (4 -hidroxifenil, H); (II) álcool coniferílico (guaiacil, G); (III) álcool sinapílico (siringil, S).	50
Figure 2.24 - Amostra de lignina kraft de híbrido nacional de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	51
Figure 2.25 - – Micro e nano partículas a partir do fracionamento da lignina.....	52
Figura 3.1 - - Estrutura molecular da (a) Polisulfona (PSU) (b) N-metil-2-pirrolidona.	56
Figura 3.2 - (a) Faca para laminação da solução polimérica com ajuste da espessura; (b) Mesa plana e placa de vidro; (c) laminação; (d) banho de imersão em água.....	58
Figura 3.3 – Esquema o sistema de permeação de água.	59
Figura 3.4 – – O instrumento de ângulo de contato e imagem representativa gota séssil.	61
Figura 3.5 - – (a) Célula de permeação de fluxo tangencial em inox, vedação e tela fina de inox para sustentar a membrana; (b) vista geral da unidade experimental e (c) sistema de bombeamento de água e fonte elétrica.....	62
Figura 4.1 - Concentração de emaranhamento da polisulfona + lignina.	65
Figura 4.2 – Microscopia da superfície das membranas com 15% polisulfona sem lignina, nas ampliações 1000x (a) 5000x (b) 10000x (c), usadas no estudo.....	66
Figura 4.3 - Microscopia da superfície das membranas com 15% de polisulfona e 5% de lignina, nas ampliações 1000x (a) 5000x (b) 10000x (c), usadas no estudo.....	66

Figura 4.4 – Microscopia da superfície das membranas com 15% de polisulfona e com 15% de lignina, nas ampliações 1000x (a) 5000x (b) 10000x (c), usadas no estudo.	67
Figura 4.5 - Microscopia da superfície das membranas com 20% polisulfona sem lignina nas ampliações 1000x (a) 5000x (b) 10000x (c), usadas no estudo.	67
Figura 4.6 - Microscopia da superfície das membranas com 20% polisulfona com 5% de lignina nas ampliações 1000x (a) 5000x (b) 10000x (c), usadas no estudo. Fonte:	68
Figura 4.7 - – Microscopia da superfície das membranas com 20% polisulfona com 15% de lignina nas ampliações 1000x (a) 5000x (b) 10000x (c), usadas no estudo..	68
Figura 4.8 - Corte transversal e espessura das membranas com 15% polisulfona e sem lignina (a), com 5% de lignina (b), e com 15% de lignina (c), usadas no estudo.	69
Figura 4.9 – Corte transversal e espessura das membranas com 20% polisulfona e sem lignina (a), com 5% de lignina (b), e com 15% de lignina (c), usadas no estudo.	69
Figura 4.10 –Valores de ângulo de contato obtidos a partir das membranas compostas com lignina.	70
Figura 4.11 - Variação do fluxo de água das membranas produzidas com polisulfona e lignina. (à esquerda com 15% de polisulfona, à direita 20% de polisulfona)	71
Tabela 4.12 – Valores encontrados de fluxo e permeância das membranas. Fonte: O autor (2023).	72
Figura 4.13 – Valores de médios, desvio padrão e fluxo dos de água nas pressões 2, 4 e 6 bar.	75
Figure 4.14 Rejeição para ferro das membranas de PSU- Lig.	76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação dos processos de membrana comercializados conforme tamanho do poro, força motriz e mecanismo de transporte	18
Tabela 2.2 – Exemplos de materiais inorgânicos e orgânicos usados em membranas.	20
Tabela 2.3 - Progresso dos estudos recentes para fabricação de membranas de matriz mista utilizadas para adsorção de poluentes na água.....	47
Tabela 3.1 - Propriedades da PSU UDEL P-3500 LCD MB	55
Tabela 4.1 - Resultados da viscosidade das soluções de polisulfona com lignina....	64
Tabela 4.2 - (ANOVA) Análises de variáveis com duplo fator	73
Tabela 4.3 Diferença mínima significativa (DMS) das membranas de polisulfona 15% e lignina, designada pelo teste de Tukey.	73
Tabela 4.4 – Diferença mínima significativa (DMS) entre os pares das médias de fluxo das membranas de polisulfona 20% e lignina (5-15%), designada pelo teste Tukey..	74
Tabela 4.5 - Valores de Média, desvio padrão e erro padrão dos experimentos de fluxo das membranas.....	74

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 Objetivo Geral	15
1.1.2 Objetivos específicos	15
1.2 JUSTIFICATIVA	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	16
2.1.1 Microfiltração	20
2.1.2 Ultrafiltração	21
2.1.3 Nano filtração	22
2.1.1 Osmose inversa.....	23
2.2 MÓDULOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	25
2.2.1 Membranas com moldura planas.....	25
2.2.2 Membranas em espiral enroladas.....	25
2.2.3 Membranas tubulares	25
2.2.4 Membranas de fibra oca	26
2.3 MODELOS DE FLUXO E PERMEÂNCIA HIDRÁULICA.....	27
2.3.1 Polarização da camada e incrustação (<i>fouling</i>)	29
2.3.2 Caráter Hidrofílico.....	32
2.3.1 Modelo de transporte das resistências	35
2.3.2 Modelo osmótico de transporte	37
2.4 DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA ATRAVÉS DO MÉTODO DE INVERSÃO DE FASES	38
2.4.1 Métodos de modificação das membranas	43
2.4.1 Aditivos Hidrofílicos	45
2.4.2 Aditivos Adsorventes de Metais.....	46

	11
2.4.1	Uso da lignina.....49
2.4.2	Problemas causados pelo ferro em processo por membranas.....53
3.	MATERIAIS E METÓDOS55
3.1	MATERIAIS.....55
3.1.1	Composição da Membranas.....55
3.1.1	Lignina56
3.2	MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS57
3.2.1	Preparo das soluções poliméricas57
3.2.2	Preparo das membranas por inversão de fase58
3.2.3	Unidade experimental de permeação de água59
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....60
3.3.1	Microscopia eletrônica de varredura.....60
3.3.2	Ângulo de Contato61
3.3.3	Permeância Hidráulica.....62
3.3.4	Rejeição de ferro63
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES64
4.1	COMPOSIÇÃO E PREPARO DAS MEMBRANAS64
4.2	MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS66
4.2.1	Micrografia eletrônica da superfície das membranas66
4.2.1	Micrografia eletrônica do corte transversal das membranas69
4.3	ÂNGULO DE CONTATO70
4.4	PERMEÂNCIA HIDRAULICA E SELETIVIDADE DE FERRO71
4.4.1	Fluxo e Permeância hidráulica71
4.4.1	Rejeição de Ferro75
5.	CONCLUSÃO77
6.	REFERÊNCIAS80

1. INTRODUÇÃO

Os processos de microfiltração, ultrafiltração, nano filtração e osmose inversa, deixaram a escala laboratorial, e passaram a ser fundamentais em aplicações industriais graças as membranas assimétricas ou anisotrópicas, desenvolvidas por Loeb–Sourirajan a mais de 60 anos. As membranas com estrutura assimétrica são filmes poliméricos que apresentam na superfície uma camada muito fina, como uma pele, que pode ser totalmente densa, ou, uma fina pele com micro poros, menores que 0,05 μm . Essa fina camada de pele sobre a membrana, é sustentada por uma estrutura com poros progressivamente maiores ao longo da seção transversal da membrana, garantido uma barreira seletiva na superfície e grandes espaços vazios para escoamento do permeado através da membrana (Singh, 2014).

O objetivo crucial, na tecnologia de membranas é conciliar características favoráveis que aumentem a permeabilidade e a seletividade. As aplicações para as membranas, dependem muito do entendimento dos mecanismos de transporte de massa através delas. Membranas densas e porosa são desenvolvidas por diversas técnicas para atingir a morfologia, que atenda ao tipo de processo de separação escolhido. O tamanho dos poros e até mesmo a ausência deles em membranas densas, definem a maneira como os solutos serão separados pela membrana.

O processo de fabricação de membranas assimétricas mais usado, é a técnica conhecida como inversão de fase, onde ocorre a precipitação de uma solução líquida, constituída por polímero e solvente, para formar uma membrana sólida. A mudança de fase ocorre com a saída do solvente da solução. Essa saída do solvente pode ser induzida termicamente, pela evaporação do solvente, com o uso de vapores não-solvente, ou pela imersão da solução polimérica em um banho não-solvente (NIPS). O não-solvente mais comum utilizado é a água, assim como o processo de indução mais comum de precipitação é pela imersão do filme polimérico em um banho com água pura. Durante a inversão de fase, busca-se controlar a morfologia final da membrana, através das variáveis que afetem a velocidade de saída do solvente para formação da estrutura porosa e densa da membrana. Alguns fatores são fundamentais na preparação das membranas, e definem se as membranas serão mais abertas, com fluxos maiores de permeado, ou mais fechadas, com maior seletividade para partículas pequenas (Habert et al., 2006 Baker, 2004).

O aumento da viscosidade da solução polimérica por exemplo, diminui a formação de macro poros e defeitos nas membranas, favorecendo a formação de membranas mais densas. Outros exemplos que podem influenciar formação da membrana é a escolha do solvente, a presença de água na composição da solução, a composição do banho coagulante, e o uso de aditivos orgânicos e inorgânicos (Ismail et al., 2021; Kahrs et al., 2021; Zadhoush et al., 2017; Darwish et al., 2020; Strathmann et al., 1975).

A membrana ideal para tratamento de água, deve ser hidrofílica, ou seja, atrair água. Se o material for hidrofóbico, ele irá adsorver componentes hidrofóbicos, resultando em incrustações (*fouling*). Compostos orgânicos como polivinil pirrolidona (PVP), e polietilenoglicol (PEG), quando adicionados às membranas de polisulfona, agem como formadores de poros, e aumentam o caráter hidrofílico da polisulfona. O problema desses materiais é a dificuldade de reaproveitamento e o risco de contaminação desses componentes orgânicos na água tratada. A lignina sugere ser um aditivo renovável para aumentar a porosidade das membranas produzidas por inversão de fases. Em comparação ao PVP e ao PEG, as membranas produzidas com lignina álcali, por exemplo, mostraram aumento da porosidade e na absorção de água. (Chakrabarty et al., 2008; Cheryan, 1998; Rhimi et al., 2022; Vilakati et al., 2015;).

Durante o processo de polpação de celulose, base da produção de papel, a lignina é extraída, e tem sido usada principalmente para a geração de energia. Atualmente esse cenário tem mudado, a partir do conceito de biorrefinaria, onde a indústria de polpação de madeira, entre outras opções, produz outras substâncias químicas a partir da lignina técnica, para melhorar a sua rentabilidade. Micro e nano partículas desenvolvidas a partir da lignina kraft, já são apresentadas como uma alternativa ecológica para formação de poros em membranas. Com elevados teores de lignina, a porosidade, o tamanho médio dos poros e a permeabilidade das membranas aumentaram. A lignina também é capaz de interagir com íons metálicos, e pode ser modificada, para obter materiais com propriedades adsorventes como carvão ativado, resinas de troca iônica e hidrogéis, a partir da modificação ou do uso da lignina como matéria prima (Hao et al., 2023; Li et al., 2021; Magalhães, 2017; Naseer et al., 2018; Santader et al., 2019).

Nas últimas décadas, a tecnologia de membranas tem voltado a atenção para a separação de metais da água, porém, membranas de osmose inversa (OI), por exemplo, ainda têm restrições de ferro total na alimentação em valores inferiores a 0,3 mg/l. O ferro, forma depósitos em concentrações acima deste limite, danificando as membranas de OI. Em águas de poços alcalinas, o ferro está presente como bicarbonato ferroso solúvel e incolor. Em águas ácidas, o ferro e/ou manganês podem estar parcial ou totalmente presentes como sulfatos divalentes. Pode estar presente também, como hidróxido férrico insolúvel e/ou como ferro, e manganês, orgânico.

As maneiras convencionais de remoção de ferro são geralmente através da oxidação, para formar hidróxidos insolúveis que são removidos por sedimentação e filtração. Esse método garante a redução do ferro até a concentração de 0,3 mg/l⁻¹. Outros processos, com limites de ferro na alimentação de até 1,0 mg/l⁻¹, garantem valores de 0,1 mg/l⁻¹ no efluente tratado. Dentre esses processos, estão o abrandamento por zeólita e agentes tensoativos que retêm ferro, porém, todos os métodos descritos acima exigem o uso de produtos químicos e/ou grande infraestrutura. A alta eficiência, a facilidade de operação, e o pouco espaço demandado pelas membranas, fazem delas um método promissor para remoção de ferro na água (Xiao et al., 2022, Cheremisinoff, 1995; Mcfarland, et al., 2004).

Neste trabalho, a lignina foi usada como aditivo formador de poros na composição de membranas de polisulfona. A capacidade da lignina de aumentar a porosidade dos filmes produzidos por inversão de fase (NIPS), foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, através da medição do ângulo de contato, método que avalia a rugosidade da superfície das membranas. Também estão apresentados resultados da permeabilidade de água nas membranas, nas pressões de 2, 4 e 6 bar. A seletividade foi avaliada usando uma solução padrão de ferro II, com intuito de verificar a rejeição de íons ferro na água pelas membranas aditivadas com lignina.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal do trabalho foi produzir membranas capazes de remover ferro da água, porosas de polisulfona e lignina.

1.1.2 Objetivos específicos

- Produzir membranas porosas de polisulfona e lignina;
- Aumentar a permeabilidade a água pelas membranas;
- Diminuir íons de ferro na água abaixo de 1 ppm.

1.2 JUSTIFICATIVA

Os sistemas de separação por membranas para tratamento de água possuem alta eficiência, facilidade de operação e pouca necessidade de espaço, sendo considerados métodos promissores para remoção de metais da água. Biopolímeros de muitos grupos funcionais são amplamente utilizados na purificação de água, pois estão amplamente disponíveis na natureza. A formação de poros em membranas viabiliza o uso para tratamento de água, no entanto, os agentes formadores de poros tradicionais, possuem alto custo e processos complexos de produção e regeneração. Logo, há a necessidade de desenvolver um agente formador de poros de baixo custo a partir de materiais naturais. A preparação de materiais a partir da lignina vai de encontro com a bioeconomia, onde os processos visam aproveitar os constituintes da biomassa, além da geração de energia. As novas aplicações para lignina mostram potenciais na remoção de íons metálicos para o tratamento de água, e se apresenta como opção para aumentar a porosidade das membranas. Por ser um material sustentável e ecológico, fornece uma ferramenta valiosa para melhorar os recursos hídricos e contribuir para a proteção do meio ambiente (Xiao et al 2022; Hao et al 2023; Magalhães et al, 2018 Santander et al, 2021).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Uma membrana pode ser definida como uma barreira seletiva que separa duas fases, e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de componentes presentes nessas fases. Embora os processos de separação por membranas como diálise e microfiltração, já fossem conhecidos e utilizados em pequena escala desde 1930, eles custaram a evoluir a uma escala industrial mais sólida devido, principalmente, aos baixos fluxos de permeados resultantes das membranas densas e espessas disponíveis para a época. Há mais de um século, os processos de separação por membranas são investigados, mas, somente graças a duas descobertas importantes, houve um grande avanço para essa tecnologia.

A primeira ocorreu em 1953, quando Reid e Breton relataram que membranas homogêneas de acetato de celulose, quando utilizadas as condições de osmose inversa, podiam apresentar retenção salina elevada. A segunda descoberta ocorreu quase uma década depois, entre 1960 e 1962, quando Loeb e Sourirajan aperfeiçoaram o preparo de membranas de acetato de celulose, através da técnica de inversão de fases por imersão-precipitação (NIPS). As membranas passaram a ter fluxos maiores de permeado, mantendo retenção de sais. Após os mecanismos da inversão de fase terem sido melhor compreendidos que os ganhos de fluxo foram creditados a estrutura assimétrica criadas por Loeb-Sourirajan. Essas membranas são compostas por uma pele fina na superfície um suporte poroso que confere resistência mecânica para a camada seletiva (Habert et al., 2006).

A morfologia dessa camada pode ser tanto densa e lisa, totalmente sem poros, como possuir micro poros. A camada seletiva, funciona como uma barreira, que garante a separação de partículas menores pela membrana, pelo tamanho (quando possui microporos) ou por difusão (quando for densa). Nas membranas assimétricas, a espessura dessa pele representa 1% da espessura total da membrana, que tem o restante, formada por macro poros em forma de dedos, que garante maior escoamento do permeado através das membranas. As membranas que apresentam apenas um tipo de morfologia ao longo da espessura são chamadas de membranas isotrópicas ou simétricas; já as que diferem a estrutura entre densa

e porosa ao longo da espessura da membrana são chamadas de anisotrópicas ou assimétricas.

Na figura 2.1 estão classificadas as membranas pela morfologia e as variações possíveis para elas.

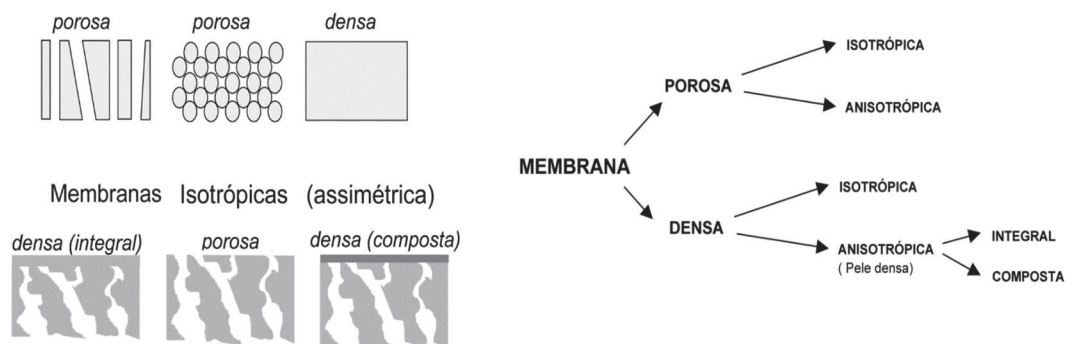


Figura 2.1 - Classificação das membranas quanto à morfologia.
FONTE: Adaptado de Habert et al (1999).

Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), ou seja, podem ou não apresentar diferentes características morfológicas ao longo de sua espessura. Na figura 2.2, está representada a estrutura assimétrica, onde ao longo da seção transversal da espessura da membrana é possível visualizar a diferença dos poros menores na parte de superior da imagem, e os espaços vazios na parte de baixo.

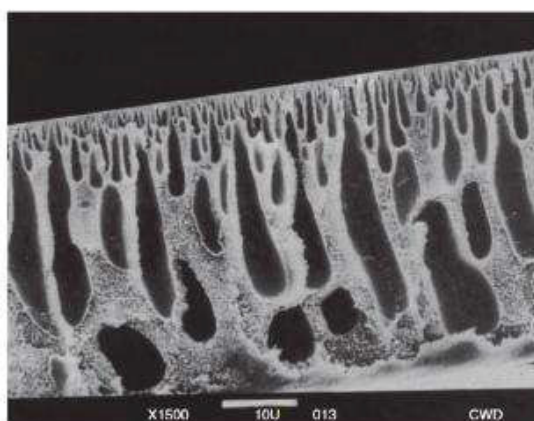


Figura 2.2 - Demonstração da estrutura assimétrica da seção transversal de uma membrana de ultrafiltração de água feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV).
Fonte: Adaptado de Singh (2014).

Os processos de separação por membranas são representados pelas taxas relativas de transporte e fluxo, do soluto e do solvente, e determinam a qualidade do produto final obtido. As substâncias movem-se através das membranas por mecanismos de caráter viscoso e/ou difusivo. As propriedades que definem a forma de transporte do soluto estão relacionadas com a permeabilidade da membrana e com o tipo de força motriz usada no processo. Nas membranas semipermeáveis essa força motriz pode ser: a diferença de pressão, a diferença de concentração ou o potencial elétrico, entre o lado da alimentação e o lado do produto. A classificação dos processos de separação por membranas conforme a força motriz está detalhada na tabela 2.1.

Classificação dos processos de separação por membranas			
Processo	Tamanho do poro	Força motriz	Mecanismo de transporte
Microfiltração	0,05 – 10 μm	Pressão, 1 – 2 bar	Peneiramento
Ultrafiltração	0,001 – 0,05 μm	Pressão, 2 – 5 bar	Peneiramento
Nano filtração	<0,2 nm	Pressão, 5 – 15 bar	Exclusão de Donnan Sorção por fluxo capilar
Osmose reversa	~0,6 nm	Pressão, 15 – 100 bar	Preferencialmente Sorção por fluxo capilar
Separação gasosa	Sem poros	Pressão, 15 – 100 bar	Difusão da solução
Pervaporação	Sem poros	Diferença de pressão parcial	Difusão da solução
Diálise	10 – 30 Å	Diferença de concentração	Peneiramento – Difusividade
Electrodiálise	*MM < 200 Da	Potencial e eletrônico	Migração de íons
Eletrodeionização	*MM < 200 Da	Potencial e eletrônico	Migração de íons
Membrana destiladora	Poros, (hidrofóbico)	Potencial e eletrônico Vácuo	Peneiramento

Tabela 2.1 - Classificação dos processos de membrana comercializados conforme tamanho do poro, força motriz e mecanismo de transporte

Fonte: Adaptado de Singh (2014).

O mecanismo de transporte de massa através de uma membrana foi descrito por vários estudos semiempíricos e modelos matemáticos, incluindo as leis de Fick, Hagen-Poiseuille e Ohm. A diferença de pressão, como força motriz tem sido utilizada para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, em particular as soluções aquosas. Microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nano filtração (NF) e osmose inversa (OI), podem ser entendidos como uma extensão dos processos de filtração clássica, que utilizam meios filtrantes cada vez mais fechados, com poros cada vez menores (Habert et al., 2006)

No caso da osmose inversa, admite-se que não existam poros na superfície da membrana. Membranas mais “fechadas” oferecem uma maior resistência à transferência de massa, assim, para que seja possível obter fluxos de permeado economicamente viáveis, é necessário aumentar a pressão de operação, quando se vai da MF para a OI. Na Figura 2.3 são apresentadas as principais técnicas de separação por membranas que utilizam a diferença de pressão como força motriz, assim como um comparativo mostrando a capacidade de separação das membranas usadas em cada processo, conforme tamanho da partícula retida por eles.

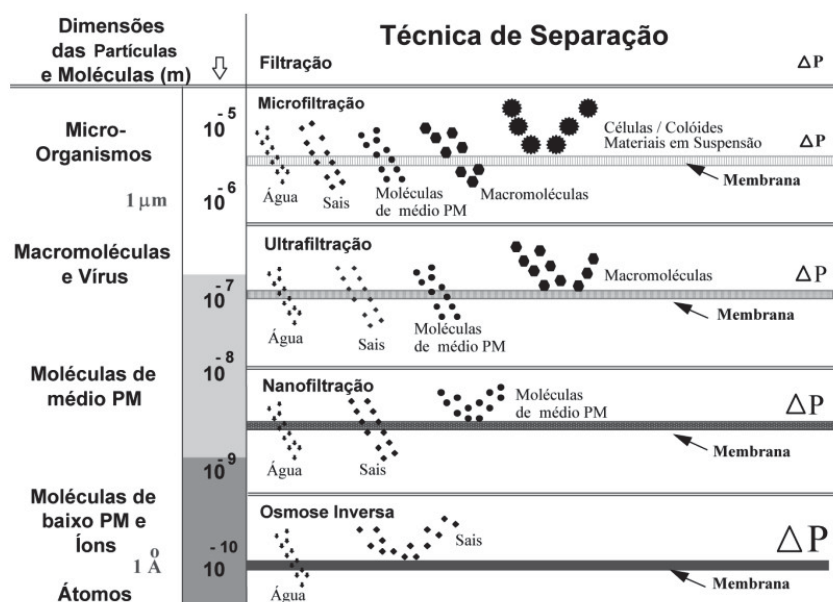


Figura 2.3 - Principais técnicas de separação que utilizam a diferença de pressão.
Fonte: Adaptado de Habert et al (2006).

As definições de cada processo de separação, baseados na pressão como força motriz, assim como materiais usados na fabricação das membranas estão descritas neste capítulo 2.1.

2.1.1 Microfiltração

A microfiltração (MF) é o processo de separação por membranas que mais se assemelha a filtração comum. As membranas são porosas, com poros na faixa de 0,05 - 10 μm (mícrons), sendo, portanto, indicado para a retenção de materiais em suspensão e emulsão, os quais a separação acontece exclusivamente pelo tamanho da partícula (peneiramento). Por serem membranas mais abertas trabalham em pressões inferiores a 2 bar, e a espessura das membranas varia entre 10 – 150 μm . Membranas de microfiltração podem ser produzidas por polímeros orgânicos e compostos cerâmicos inorgânicos. Na tabela 2.2, estão alguns materiais usados para fabricação de membranas, conforme a natureza do material. Na escolha de materiais orgânicos, particularmente usados em separações aquosas, deve se levar em conta o caráter hidrofílico do material. Materiais hidrofóbicos tentem a ter maiores problemas com incrustações também chamado pelo termo *fouling* (Murder, 1996).

Materiais usados na fabricação de membranas de Microfiltração		
Materiais orgânicos	Polímeros Hidrofóbicos	Politetrafluoroetileno (PTFE), Teflon, Fluoreto de polivinilideno (PVDF) Polipropileno (PP), Polietileno (PE)
	Polímeros Hidrofílicos	Ester Celulose, Policarbonato (PC), Polisulfona (PSU), Poli-éter-sulfona (PES), Poliamida alifática, Poli-éter-éter-cetona (PEEK)
Materiais Inorgânicos	Cerâmicos	Alumina (Al_2O_3) Zircônia (ZrO_2) Titânia (TiO_2) Carboneto de Silício (SiC)

Tabela 2.2 – Exemplos de materiais inorgânicos e orgânicos usados em membranas.
 Fonte: Adaptado de Mulder (1996).

2.1.2 Ultrafiltração

A ultrafiltração (UF) é um processo de separação por membranas intermediário a micro filtração e nano filtração. As membranas de UF apresentam poros na faixa entre 0,5 e 1,0 μm , portanto mais fechadas do que as membranas de microfiltração. Como os poros das membranas de UF são menores, uma força motriz maior é necessária para obter fluxos permeados elevados o suficiente para que o processo possa ser utilizado industrialmente. Por este motivo as pressões usadas para ultrafiltração variam na faixa de 2 a 10 bar, e os fluxos de permeados estão em geral, na faixa de 15 a 25 $\text{L/m}^2\text{h}$ (Habert et al 2006; Wagner, 2001).

As membranas de UF são fabricadas pelo processo de inversão de fases. O polímero mais utilizado é a polisulfona (PSU), mas também são utilizados outros polímeros como acetato de celulose (CA), poli(éter)sulfona (PES), poli(acrilonitrila) (PAN) e PVDF. Normalmente, as membranas baseadas em CA têm um maior fluxo em rejeições equivalentes às membranas PSU. Embora as membranas CA sejam menos propensas à incrustação, as membranas PSU são necessárias para muitas aplicações devido à sua maior estabilidade (Cheryan, 1998).

Com materiais mais resistentes na composição das membranas e mecanização simples, a ultrafiltração consegue maior remoção de partículas suspensas e remove com maior eficiência matéria orgânica e microrganismos, quando comparada a outros métodos convencionais de tratamento de água. As aplicações para ultrafiltração incluem além do tratamento de água, processamento de alimentos, biotecnologia e processamento de produtos químicos. UF é usada para remover macromoléculas, coloides, sílica coloidal, óleo emulsionado, endotoxinas, pirogênicos, vírus e bactérias. A UF tem sido tradicionalmente usada para remover desde proteínas, a substâncias pequenas, como sólidos suspensos, partículas coloidais e microrganismos (Singh, 2014)

O limite de peso molecular (MWCO), do inglês "*molecular weight cut-off*", é um termo usado para descrever a capacidade de separação de uma membrana UF. Sendo definido pelo peso molecular teórico de um soluto, com uma rejeição de 90% pela membrana expresso em Dalton (Da). UF abrangem "partículas" e moléculas que variam de cerca de 1000 a 500.000 Dalton. (Cheryan, 1998).

2.1.3 Nano filtração

O processo de nano filtração (NF) é a tecnologia de separação por membranas capaz de remover substâncias com medidas nanométricas, como pequenas moléculas e sais divalentes. Com alta taxa de remoção de íons multivalentes e solutos orgânicos, tem boa eficiência na separação de materiais dissolvidos, como sais que causam dureza na água, material particulado, turbidez, metais pesados, corantes e etc. A seletividade das membranas de nano filtração ocorre através da difusão do solvente através da membrana. A diferença de pressão transmembrana é mais elevada sendo de 5 a 30 bar, porém menor que a diferença de pressão necessária para a mesma permeação quando usada uma membrana osmose inversa. Polímeros como poliamidas (PA), acetato de celulose (CA), polisulfona (PSU), álcool poli vinílico (PVA), poli-imidas (PI), quitosana (CS) etc. são usados para preparar membranas de NF. Em geral, nanopartículas são incorporadas em essas membranas para aumentar a alta produtividade e demonstram potencial promissor em permeabilidade a solventes, notável estabilidade mecânica/térmica e propriedades anti-incrustantes.

A rejeição de sais por membranas de nano filtração é mais complicada e depende do tamanho molecular e dos efeitos de exclusão de Donnan causados pelos grupos ácidos ligados à estrutura do polímero. Em resumo, grupos carboxílicos com carga tendem a excluir íons da mesma carga, particularmente íons multivalentes, embora sejam livremente permeáveis a íons de carga oposta. As propriedades de permeação de membranas neutras, carregadas positivamente e carregadas negativamente podem ser comparadas. A membrana de nano filtração neutra rejeita os vários sais na proporção de tamanho molecular, então a ordem de rejeição é simplesmente $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$. A membrana de nano filtração aniônica possui grupos positivos ligados à estrutura do polímero.

Estas cargas positivas repelem cátions positivos, particularmente cátions divalentes como o Ca^{2+} , enquanto atraem ânions negativos, particularmente ânions divalentes como SO_4^{2-} . O resultado é uma ordem de rejeição de sal: $\text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$. A membrana de nano filtração catiônica possui grupos negativos ligados à estrutura do polímero. Essas cargas negativas repelem ânions negativos, como SO_4^{2-} ao mesmo tempo que atrai cátions positivos, particularmente cátions divalentes como Ca^{2+} (Ahmad et al., 2023).

O resultado é uma ordem de rejeição de sal: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2$. Portanto a rejeição em NF é determinada principalmente pelo tamanho molecular, hidrofobicidade e carga, além dos efeitos da forma molecular que também têm um papel importante (Baker, 2004; Basile et al., 2015).

2.1.1 Osmose inversa

A osmose inversa (OI) é um processo de separação por membranas usado quando se deseja reter solutos de massa molar muito pequena. Por este motivo, as membranas de OI devem ser muito fechadas (praticamente sem poros) apresentando, portanto, uma maior resistência à permeação e, conseqüentemente, pressões de operação mais elevadas. O nome “osmose inversa” vem do sentido do fluxo de permeado, no sentido inverso ao fluxo osmótico normal, como as membranas de osmose inversa são consideradas “sem poros”, completamente densas, o mecanismo de transporte delas difere das membranas porosas (Habert et al., 2006).

Quando uma membrana semipermeável é usada como barreira para separar a água de uma solução concentrada de íons, a água se move através da membrana até a solução concentrada devido à osmose, para equilibrar a concentração de água. A água continua a fluir até que haja pressão osmótica suficiente no lado da solução do concentrado, para evitar o fluxo adicional de água acima do gradiente de concentração. Quando a pressão for maior que a pressão osmótica aplicada, conforme ilustrado na figura 2.4, o fluxo é invertido, o processo é chamado de “osmose inversa”, e resulta em uma solução salina concentrada no lado da alimentação da membrana e uma solução quase pura do outro lado da membrana.

A pressão osmótica é uma função da concentração de sal e outros solutos de baixo peso molecular. Solutos com alto peso molecular podem, teoricamente, não contribuir para a pressão osmótica, mas na realidade ocorre um fenômeno que se assemelha à pressão osmótica. A pressão osmótica de eletrólitos, e solutos de baixo peso molecular, pode ser calculada com precisão, já a “pressão osmótica” de solutos de alto peso molecular pode só pode ser determinado por experimentação. Geralmente a pressão osmótica é escrita como Π ou PI , onde $\Pi = i * n * R * T$ (Wagner, 2001).

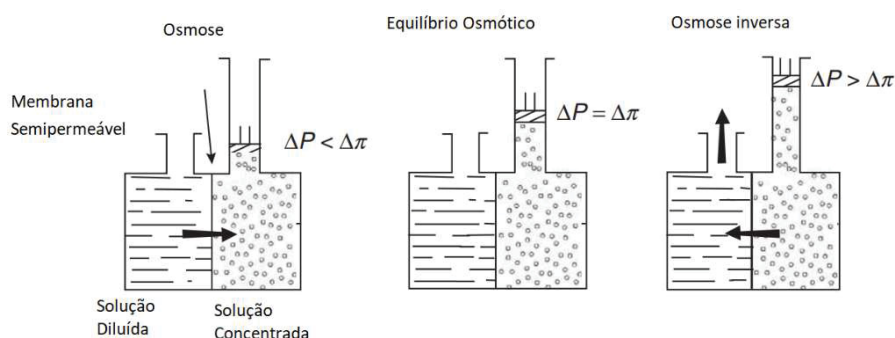


Figura 2.4 - Fenômeno osmótico. No equilíbrio osmótico, a pressão osmótica ($\Delta \pi$), através da membrana, é exatamente contrabalaneada pela pressão hidrostática (ΔP), aplicada a solução concentrada. Fonte: Adaptado de Singh (2014).

De forma geral, existe uma grande variedade de produtos obtidos por membranas, mas a dessalinização de água representa 80% de todas as membranas vendidas. Na figura 2.5 estão exemplos de moléculas retidas pelos processos por membranas conforme o tamanho.

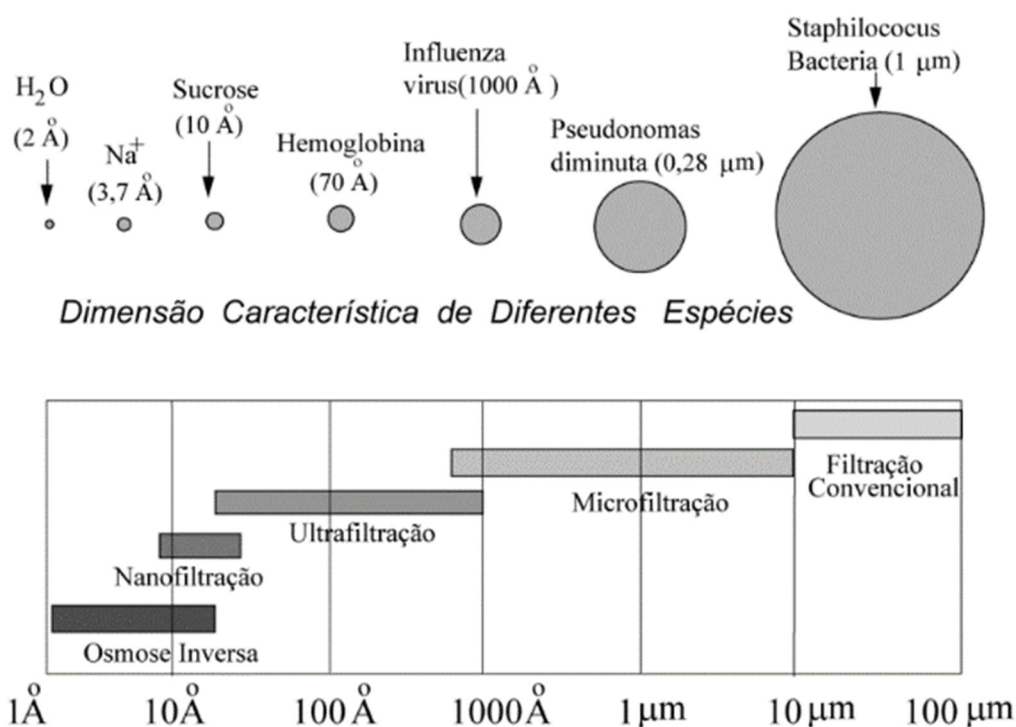


Figura 2.5 - Faixa de porosidade de membranas de MF, UF, NF e OI. Fonte: Adaptado de Habert et al (2004).

2.2 MÓDULOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

As membranas se diferenciam pelo formato, e podem ser basicamente planas ou cilíndricas. Entre as membranas planas, elas podem ser em uma moldura reta, ou enrolada em espiral, módulo este que compreende a maior parte das membranas usadas para tratamento de água. Já as membranas cilíndricas podem ser de estrutura tubular, ou constituídas de um feixe formado de fibras ocas, geralmente usada para gases.

2.2.1 Membranas com moldura planas

O módulo de placa plana é disposto de conjuntos de duas molduras retas para a membrana, colocados na forma de sanduíche com a membrana no meio. A alimentação das molduras é voltada uma para o outra, no sentido de entrada e saída da membrana. Um espaçador adequado é colocado entre cada conjunto para fornecer um compartimento para o fluxo de alimentação.

2.2.2 Membranas em espiral enroladas

As membranas enroladas em espiral é essencialmente um sistema de placa, porém enrolado em torno de um tubo de coleta central. As membranas e o espaçador do lado do permeado são então colados ao longo de três bordas para construir um envelope de membrana. O espaçador do lado de alimentação que separa a camada superior das duas membranas planas atua como promotor de turbulência. A alimentação flui axialmente através do módulo cilíndrico paralelo ao tubo central, enquanto o permeado flui radialmente em direção ao tubo central. Na aplicação, vários módulos enrolados em espiral são montados em um vaso de pressão, conectados em série através dos tubos centrais de permeado.

2.2.3 Membranas tubulares

O módulo tubular é composto por membrana tubular não autoportante colocada dentro de tubo poroso de aço inoxidável, cerâmica ou plástico, com diâmetro superior a 10 mm. O número de tubos no módulo normalmente está na faixa de 4 a 19 tubos, embora esse número não seja limitado. No módulo, a solução de

alimentação sempre flui através do centro dos tubos, o permeado flui através do tubo de suporte poroso no alojamento do módulo.

2.2.4 Membranas de fibra oca

Os feixes de membranas de fibra oca são embalados juntos em uma câmara de alojamento, que é comumente disposta em paralelo, cruzada ou outra forma geométrica controlada. Além disso, este módulo pode ser organizado de dentro para fora ou de fora para dentro. O módulo tem alta resistência ao fluxo, que pode levar a quedas de pressão no fluxo (Sarbatly, 2020).

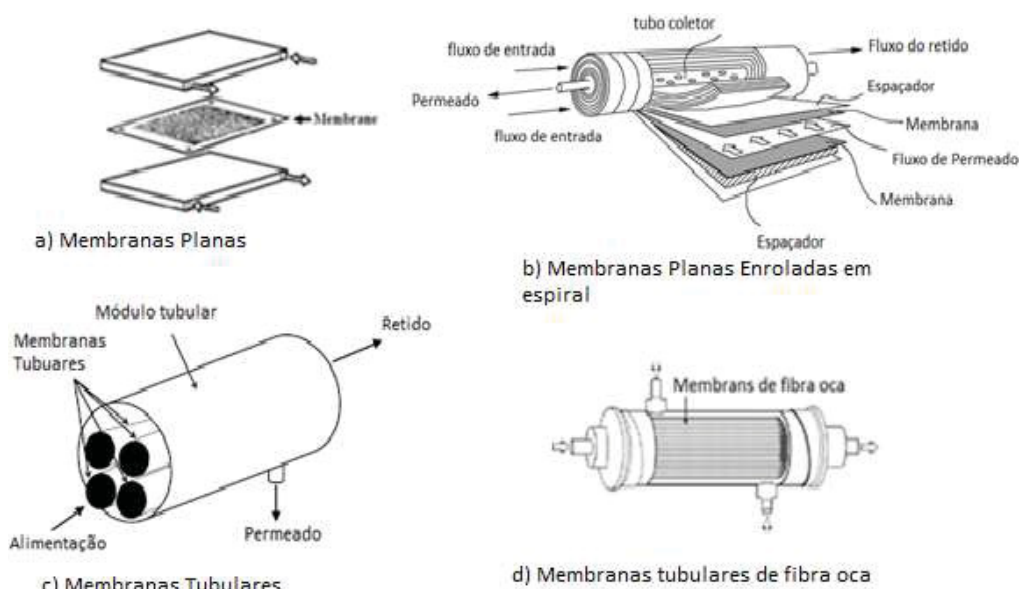


Figura 2.6 - Configuração das membranas baseadas na geometria. (a) Plana, (b) Espiral enrolada; (c) tubular, (d) Fibra oca. Fonte: Adaptado de Sarbatly (2020).

A configuração ideal de membranas, deve ter uma alta relação entre a área de membrana e volume aparente do módulo (ou densidade de empacotamento), um alto grau de turbulência para promoção de transferência de massa no lado da alimentação, um baixo gasto de energia por unidade de volume de água do produto, um baixo custo por unidade de área de membrana, um design que facilita a limpeza e um design que permite modularização.

2.3 MODELOS DE FLUXO E PERMEÂNCIA HIDRÁULICA

O fluxo de permeado é diretamente proporcional ao gradiente de pressão, conforme descreve a lei de Darcy, representada na equação 1.1. O fluxo J depende do diferencial de pressão (ΔP), e a constante de permeabilidade A , representa valores referentes a porosidade, tamanho, e distribuição dos poros, assim como a viscosidade do líquido permeado.

$$J = A \Delta P \quad (1.1)$$

O modelo que descreve o escoamento laminar em um tubo cilíndrico de Hagen-Poiseuille, pode ser usado se considerar o poro da membrana como um capilar direto. A constante de permeabilidade A pode ser relacionada com a porosidade ($A = \varepsilon r^2$) conforme equação 1.2.

$$J_v = \frac{(\varepsilon r^2)}{8 \eta \tau} \frac{\Delta P}{\Delta z} \quad \text{ou} \quad J_v = L_p \cdot \Delta P \quad \text{onde} \quad L_p = \frac{(\varepsilon r^2)}{8 \eta \tau \Delta z} \quad (1.2)$$

Onde r é o raio do poro, Δz é a espessura da membrana, η é a viscosidade dinâmica, τ é o fator tortuosidade que, para poros cilíndricos, é igual a 1. No caso de membranas que apresentam poros esféricos (estrutura nodular), a equação de Kozeny-Carman pode ser aplicada, conforme equação 1.3.

$$L_p = \frac{\varepsilon^3}{K \eta S^2 (1-\varepsilon)^2 \Delta z} \quad (1.3)$$

A constante de dimensionamento L_p , é definida como sendo a permeabilidade da membrana. Ela depende da porosidade, da tortuosidade, do raio do poro, e da espessura da membrana, assim como depende também da viscosidade do fluido que permeia a membrana. A constante S é a área da superfície das partículas esféricas por unidade de volume (Habert et al., 2006; Murder, 1996)

Quando o fluido é a água, L_p é chamada permeabilidade hidráulica. A medida da permeabilidade hidráulica serve para caracterizar a membranas, além de indicar o grau de integridade da mesma. Como a espessura da membrana se altera devido a compactação em altas pressões utiliza-se a permeância, que é a razão entre a permeabilidade e a variação da espessura da membrana, ou seja (Ghiggi; 2014):

$$K = \frac{L_p}{\Delta z} \quad (1.4)$$

Assim fica:

$$J = K \cdot \Delta P \quad (1.5)$$

A permeância é representada na unidade $L/m^2h.bar$, e é o coeficiente angular da variação do fluxo pela pressão transmembrana. A Figura 2.7 apresenta valores típicos de fluxo de água em função da pressão, para diferentes membranas. Conforme pode ser observado, há uma enorme variação na permeabilidade à água em função do tipo de membrana utilizada.

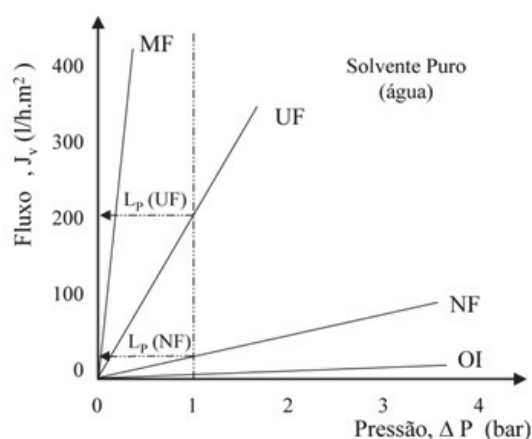


Figura 2.7 - Valores típicos de fluxo de permeado de solvente puro em função da pressão, para membranas de MF, UF, NF e OI. Fonte: Adaptado de Habert (2006).

O fluxo pode ser descrito também em função da resistência ao transporte de massa através da membrana. A resistência total pode ser considerada como sendo a soma da resistência da membrana, a resistência por *fouling* e pela polarização da camada. Esses efeitos causam a redução do fluxo, por isso é preciso entender esses processos para caracterizar o fluxo da membrana.

2.3.1 Polarização da camada e incrustação (*fouling*)

A redução do fluxo pode ser dividida em duas partes: a polarização por concentração, que é o acúmulo de partículas ou soluções em uma camada limite de transferência de massa adjacente à superfície da membrana e, um acúmulo de material depositado na superfície da membrana, que gera incrustação, usualmente chamada de *fouling*.

Durante a polarização da camada, moléculas dissolvidas acumulam na superfície da membrana, e reduzem a atividade do solvente. Esse acúmulo de partículas dá origem a camada polarizada, que reduz o fluxo da membrana. A perda de fluxo deve ser avaliada como uma redução da pressão transmembrana efetiva (TMP), devido a uma diferença da pressão osmótica, entre o filtrado e a solução de alimentação. Este processo é revertido imediatamente quando o sistema é desligado.

Na figura 2.8, é possível visualizar a região polarizada na superfície da membrana. O fato de a concentração do soluto próximo à superfície da membrana ser maior do que no seio da solução, provoca um movimento difusivo deste soluto no sentido de retornar ao seio da solução. No caso da filtração tipo frontal, ou perpendicular, mesmo havendo este retorno de soluto pelo mecanismo difusivo, a tendência predominante é o aumento da concentração de soluto na região próxima à membrana, e o processo terá regime transiente (Peinemann et al., 2010).

Por outro lado, se o sistema é operado em escoamento tangencial, é possível obter um equilíbrio entre quantidade de soluto que é transportado em direção à membrana, e a quantidade que se difunde da em direção ao seio da solução. O resultado deste equilíbrio, é um perfil de concentração de soluto, próximo à membrana, independente do tempo, com fluxo de permeado constante. O uso de velocidades tangenciais elevadas na corrente de recirculação favorece a minimização do efeito de incrustação, pois diminui a espessura da camada limite de polarização, diminuindo a concentração das espécies próximo à superfície da membrana.

Na figura 2.9 estão representadas as filtrações do tipo frontal (fluxo perpendicular ou “*dead end*”), e a com fluxo tangencial cruzado (*cross-flow*). A representação gráfica aponta variação do fluxo conforme os tipos de filtração descritos.

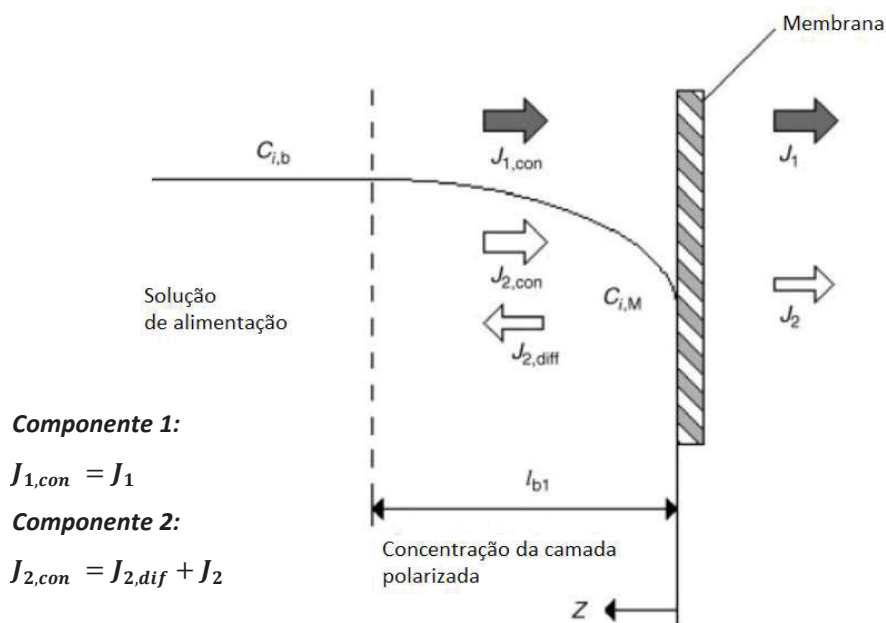


Figura 2.8 – Perfil de concentração da camada polarizada do soluto sobre a superfície da membrana. Fonte: Adaptado de Peinemann (2010).

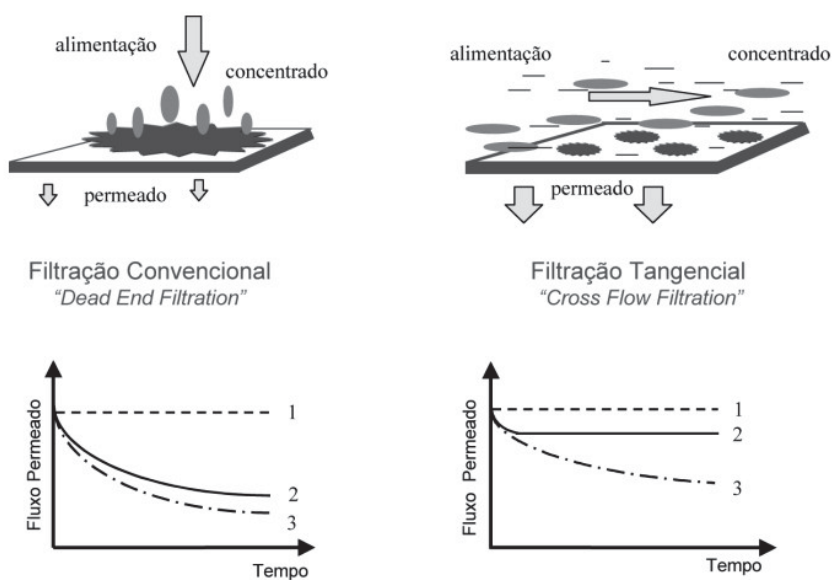


Figura 2.9 - Comparação esquemática entre filtração convencional – “dead end” (Filtração frontal – “dead end”) e a Filtração em Escoamento Tangencial ou Filtração Tangencial – “cross-flow”.

Fonte: Adaptado de Habert et al (2006).

Já a incrustação (*fouling*) pode assumir acontecer por adsorção, bloqueio dos poros, deposição e formação de gel.

- Adsorção: Quando há interações específicas entre a membrana e a solução, forma-se uma monocamada de partículas e solutos mesmo na ausência de fluxo, causando uma resistência hidráulica adicional. Se a adsorção depende da concentração, então a polarização da concentração aumenta a adsorção.

- Bloqueio de poros: O bloqueio de poros, fechamento total ou fechamento parcial dos poros da membrana.

- Deposição: Um depósito de partículas pode crescer camada por camada na superfície da membrana, levando a uma importante resistência hidráulica adicional. Isto é muitas vezes referido como uma resistência por torta (*cake*).

- Formação de gel: Para certas macromoléculas, o nível de polarização da concentração, pode formar um gel nas imediações da superfície da membrana.

A adesão de microrganismos na superfície da membrana (*biofouling*), que se desenvolvem produzindo um biofilme e precipitação de sais na membrana (*scaling*), podem acontecer de forma simultânea em membranas onde ocorre a difusão dos sais.

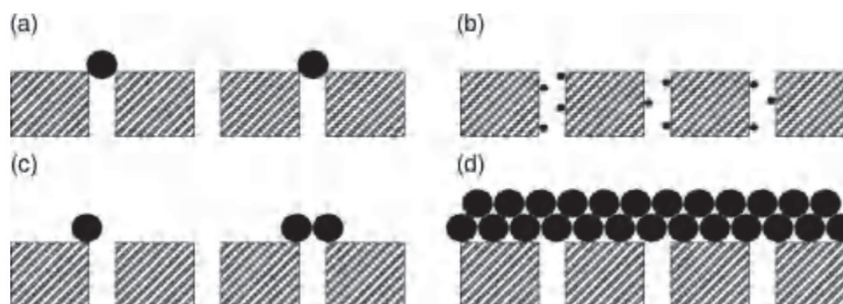


Figura 2.10 - - Mecanismos de incrustação de membranas porosas. (a) Bloqueio completo dos poros; (b) bloqueio interno de poros; (c) bloqueio parcial dos poros; (d) formação de torta sobre os poros.

Fonte: Adaptado de Peinemann et al (2010).

O uso de retrolavagem para remover camadas de torta no lado da alimentação é realizado invertendo o fluxo do permear através da membrana. Isto pode desalojar algumas das incrustações, particularmente partículas, e restabelecer o fluxo em um nível elevado. Para manter um alto fluxo geral, a retrolavagem contracorrente é realizada periodicamente (figura 2.11), e requer tipos de módulos e membranas que podem suportar o fluxo reverso (Peinemann, et al., 2010).

A retrolavagem é uma operação essencial para sistemas UF e MF operados em fluxo perpendicular (*dead-end*). A utilização de produtos químicos em baixas concentrações mantêm limpos os poros da membrana. A eficiência da limpeza depende da frequência, da duração, da intensidade e do tipo da sujeira.

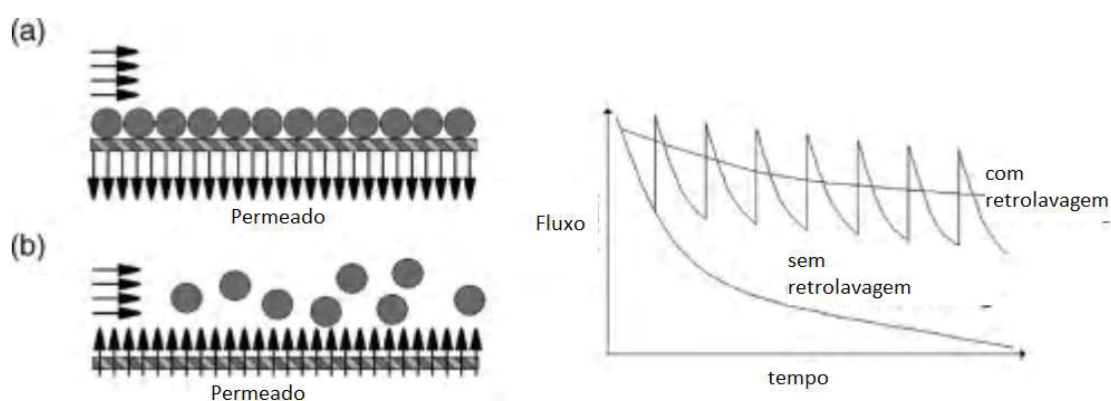


Figura 2.11 - Retro lavagem. (a) Modo padrão e (b) conceito de backflushing e previsão resultado (gráfico). Fonte: Adaptado de Peinemann (2010)..

2.3.2 Caráter Hidrofílico

Hidrofílico significa literalmente que o material atrai água, e tais materiais, absorvem facilmente moléculas de água devido a presença de grupos funcionais polares ativos. Em particular, a molhabilidade ou hidroflicidade tem uma influência significativa no fluxo, na natureza incrustante, na eficácia e na vida útil da membrana. Um indicador primário usado para classificar se o comportamento de umedecimento do fluido é hidrofílico ou hidrofóbico é a medição do ângulo de contato de uma gota sobre a superfície analisada.

Quando se considerar uma gota d'água, a tensão de superfície está na origem da sobre pressão hidrostática. A lei de Laplace é enunciada como a diferença da pressão hidrostática entre os dois lados da interface líquido-gás. Tendo em conta que gotas pequenas adquirem uma forma esférica quando entram em contacto com um substrato, gotas muito pequenas são governadas unicamente pela tensão superficial, enquanto que a aparência de uma gota maior resulta de um balanço entre as duas forças, gravitacional e de tensão superficial.

Considerando um balanço, onde essas duas forças se igualam, a definição do comprimento capilar k^{-1} , que está representado na equação 1.8

$$\Delta P_{Laplace} = \frac{2\gamma_{LG}}{r} \quad (1.6)$$

$$\frac{\Delta P_{Laplace}}{\Delta P_{hidroestática}} = \frac{\gamma_{LV}/k^{-1}}{\rho g k^{-1}} \quad (1.7)$$

$$k^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\rho g}} \quad (1.8)$$

onde γ_{LV} é a tensão de superfície na interface líquido-gás, ρ é a massa específica do líquido e g é constante de aceleração da gravidade. Por este motivo, uma gota com raio de contato maior que o comprimento capilar, $rc \gg k^{-1}$, é mais afetada por interações de longo alcance, mais precisamente, os efeitos gravitacionais dominam sobre aqueles causados pela tensão superficial e em consequência a aparência da gota é achatada (figura 2.12). Por outro lado, a gravidade é desprezável para raios menores que o comprimento capilar, $rc \ll k^{-1}$, ou seja, os efeitos de capilaridade são dominantes.



Figura 2.12 Relação entre volume da gota e forma resultante de deposição.
Fonte: Adaptado de Pereira (2017).

O ângulo formado pela intersecção do vapor líquido e interface líquido-sólido (geometricamente integrada traçando uma linha tangente do ponto de contato junto com a interface líquido-vapor da gota) é chamado de ângulo de contato. Teoricamente, espera-se que o valor do ângulo de contato seja a propriedade característica de determinada superfície no ambiente específico.

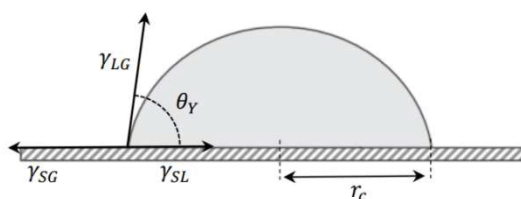


Figura 2.12 - Perfil de uma gota de líquido numa superfície sólida.

Fonte: Adaptado de Pereira (2017).

A interface onde o ponto em que o líquido, o sólido e o vapor coexistem é considerado como “linha de contato trifásica”, esta é uma abordagem com equilíbrio energético para as três tensões interfaciais e a equação é derivada como equação de Young e dada equação 1.6.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (1.6)$$

onde θ representa o ângulo de contato, γ_{LG} , γ_{SG} e γ_{SL} simbolizam o vapor-líquido, tensão interfacial sólido-vapor e sólido-líquido, respectivamente. Dependendo, do ângulo de contato da gota de água, o material é classificado como: hidrofílico ($\theta < 90^\circ$), hidrofóbico ($90^\circ < \theta < 150^\circ$) ou superhidrofóbico ($\theta > 150^\circ$). Quanto maior for o ângulo de contato, maior será a resistência da interação líquido-líquido, tornando o material mais hidrofóbico. A faixa de ângulo de contato para cada molhabilidade é mostrada na figura 2.13 (Ahmad et al, 2018; Hebbar et al, 2017).

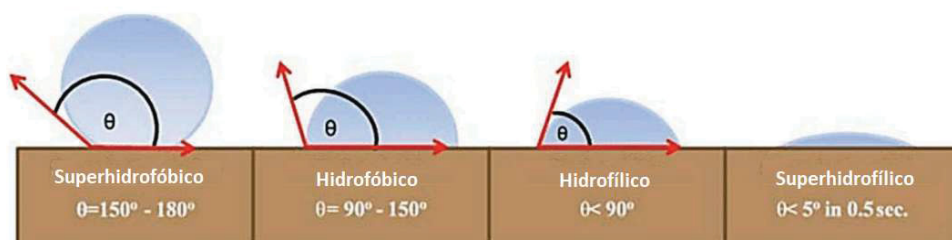


Figura 2.13 – Esquema do ângulo de contato da gota de água com diferente molhabilidade.

Fonte: Modificado de Ahmad et al (2018).

O ângulo de contato que, por sua vez, é moldado por parâmetros como rugosidade da membrana, porosidade, tamanho do poro e sua distribuição. Quando definido pela primeira vez por Thomas Young, o ângulo de contato tem como base a hipótese de uma superfície ideal, como sendo rígida, plana, não reativa, inerte, homogênea, insolúvel, lisa e não porosa. A formação do ângulo de contato estático na superfície heterogênea foi investigada por Wenzel em 1936 e ele afirmou que o parâmetro de rugosidade superficial do substrato tem grande influência no ângulo de contato. A rugosidade superficial do material pode afetar significativamente a molhabilidade e os valores dos ângulos de contato aparentes (θ).

Para ilustrar a não linearidade geométrica de uma superfície, o parâmetro de rugosidade r foi introduzido considerando A_{real} e $A_{geomtrica}$ como as áreas reais e geométricas da superfície.

$$r = \frac{A_{real}}{A_{geomtrica}} \quad (1.9)$$

A equação de Wenzel foi derivada com base na suposição de que o perfil da gota é suficientemente maior em comparação com a escala de rugosidade da superfície, e o líquido penetra completamente em arranhões, ranhuras e cavidades. A equação resultante foi dada abaixo.

$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta_y \quad (1.7)$$

onde θ_y é uma generalização do ângulo de contato de Young, e θ_w , é o ângulo de contato de Wenzel, sendo r é o parâmetro de rugosidade média.

2.3.1 Modelo de transporte das resistências

Como vimos, a polarização por concentração e o fouling, diminuem o fluxo de permeado em relação ao valor obtido com o solvente puro. Assim, ambos representam resistências adicionais à transferência de massa através da membrana. A cinética relativamente lenta de alguns dos fenômenos que provocam a incrustação e justifica a demora para se atingir um possível estado estacionário (fluxo constante). Cada fenômeno corresponderá a uma resistência adicional ao transporte.

Assim, a relação entre fluxo permeado e a diferença de pressão aplicada entre os dois lados da membrana passa a ser expressa pela equação (2.1).

$$J = \frac{1}{(\mu R_t)} \Delta P; \quad \text{onde } R_t = R_m + R_a + R_b + R_g + R_{pc} \quad (2.1)$$

A resistência total R_t , corresponde respectivamente a soma da resistência da própria membrana R_m , a resistência da adsorção pelo poro R_a , a resistência do poro bloqueado R_b , a resistência da formação de gel na superfície R_g e a polarização da camada R_{pc} . A representação dessas resistências está apresentada na figura 2.14.

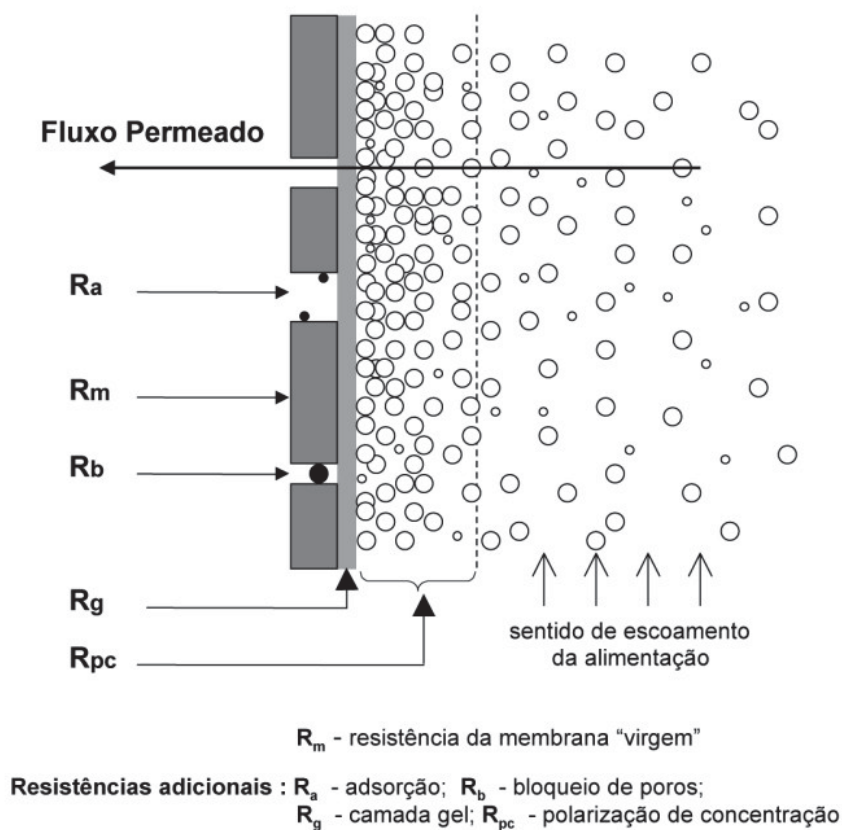


Figura 2.14 - Principais resistências ao transporte de massa através de membranas.

Fonte: Adaptado de Habert et al (2006).

2.3.2 Modelo osmótico de transporte

Pelo modelo de transporte osmótico, o fluxo é representado conforme a equação (2.2):

$$J = \frac{1}{\eta R_m} (\Delta P - \Delta \pi) \quad \text{ou} \quad J = L_p (\Delta P - \Delta \pi) \quad (2.2)$$

Tanto o modelo de fluxo das resistências como o modelo osmótico, podem ser aplicados para os processos de separação por membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz. Em qualquer caso a força motriz efetiva será $(\Delta P - \Delta \pi)$. A permeabilidade, L_p , para membranas porosas, é uma função relacionada a porosidade (ϵ), ao diâmetro médio dos poros (r), e a espessura (e), bem como da viscosidade do solvente (μ).

No caso das membranas de osmose inversa, a permeabilidade será função dos coeficientes de solubilidade S_i^m , e de difusão do soluto D_i^m , na membrana, além da espessura. Logo a abordagem unificada do fluxo e da permeabilidade é representada pela equação (2.6). Sendo os mecanismos de transporte nas membranas de microfiltração, ultrafiltração, nano filtração descritos pelas equações (2.4), e das membranas de osmose inversa pela equação (2.5).

$$J = L_p (\Delta P - \Delta \pi); \quad L_p = \frac{1}{\eta R_m} \quad (2.3)$$

$$\text{- MF, UF, NF} = L_p = \phi(\epsilon, r, \mu, e) \quad (2.4)$$

$$\text{- OI} = L_p = \phi(D_i^m, S_i^m, e) \quad (2.5)$$

$$J = \frac{1}{\eta R_t}; \quad R_t = R_m + \sum R_i \quad (2.6)$$

2.4 DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA ATRAVÉS DO MÉTODO DE INVERSÃO DE FASES

A produção de membranas porosas é baseada na separação entre o solvente e a solução polimérica em duas fases. Uma sólida, que constitui a membrana, e outra líquida, onde o solvente é extraído. A saída do solvente, provoca a solidificação do polímero, e pode ser induzida pela ação de um não-solvente (NIPS), por evaporação (EIPS), pela temperatura (TIPS) e por vapor (VIPS). O método NIPS é o usado mais usado para preparar membranas assimétricas, e consiste na preparação de membranas a partir da imersão da solução polimérica em banho não-solvente, geralmente a água (Kahrs et al., 2020).

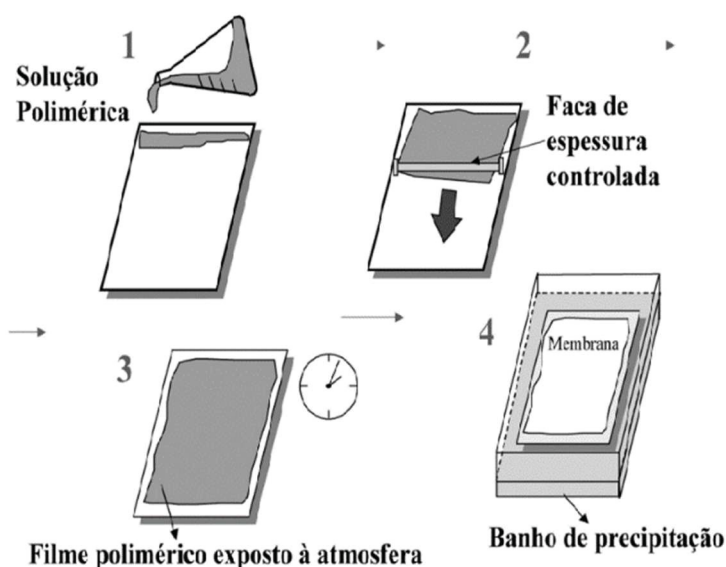


Figure 2.15 - Sequência de etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não-solvente (NIPS). Fonte: Adaptado de Habert et al (2006).

A solução precipitará devido à difusão do solvente no não-solvente que constitui o banho, e do não-solvente para dentro da membrana. O preparo de membranas planas utilizando o método de inversão de fases, está ilustrado pela sequência apresentada na figura 2.16. A mudança na composição da solução induz a mudança de fase. A solução polimérica, após ser imersa no não-solvente, geralmente água, muda a composição pela saída do solvente para o banho. Os fluxos de transferência de massa estão representados na figura 2.17 (Chung et al., 2021).

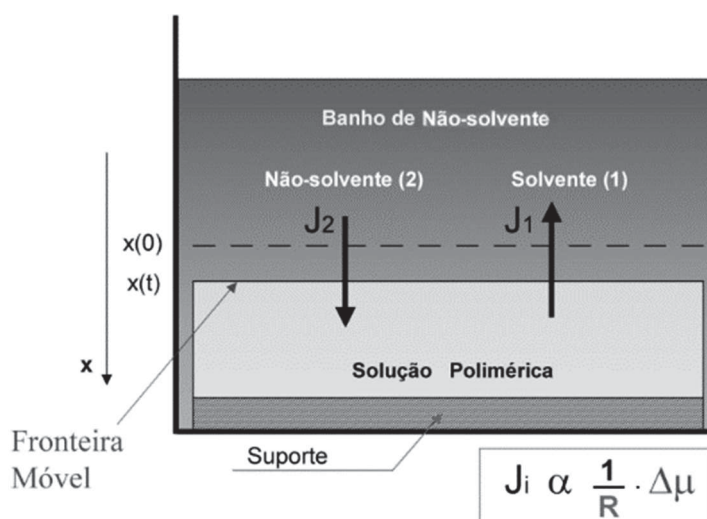


Figura 2.16- Transferência de massa durante a formação de membranas poliméricas.

Fonte: Adaptado de Habert (2006).

Um diagrama de fase típico de três componentes pode ser usado para preparar membranas por NIPS. A mudança na composição da solução, à medida que ocorre a formação da membrana, é como um caminho através do diagrama de fases. A composição da solução inicial fundida, passa para a composição final da membrana perdendo solvente e ganhando água.

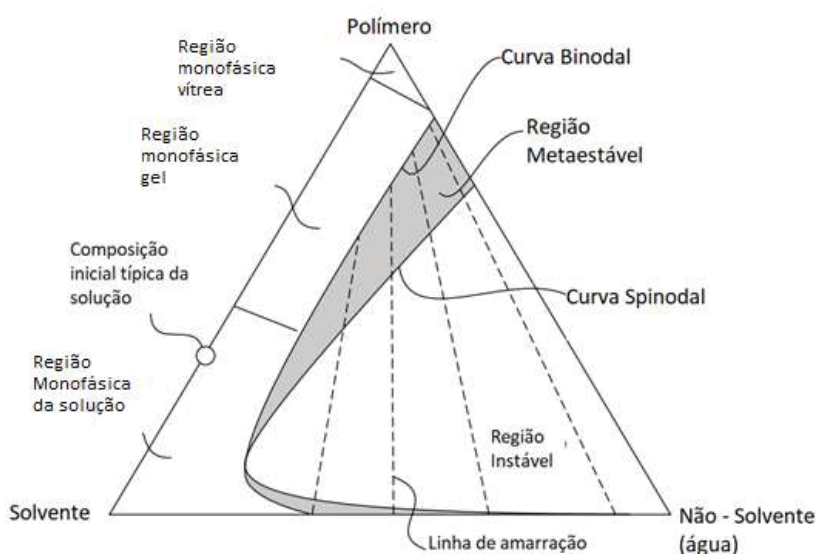


Figura 2.17 - - Esquema do diagrama de fases de três componentes frequentemente usado para racionalizar a formação de membranas de separação de fase de precipitação de água

Fonte: Adaptado de Baker (2004).

Nos processos NIPS, sempre ocorrerá a troca de massa entre o banho de precipitação e a solução polimérica, tendo como força motriz a diferença de potencial químico dos componentes do banho e da solução. Dependendo da relação entre os fluxos de solvente e não-solvente, pode-se levar a solução diretamente a vitrificação, sem que haja separação de fases líquido-líquido. Desta forma, favorecerá a formação mais densa na membrana. Caso contrário, será produzida uma membrana contendo poros na sua superfície (Habert et al., 2006; Baker, 2004).

Durante o processo de precipitação, logo após a imersão no banho, a composição entra na região bifásica do diagrama de fases, cruzando a fronteira binodal, para uma região metaestável, termodinamicamente instáveis. À medida que mais solvente sai da solução de fundição, e a água entra na solução, a composição atravessa para região de solução monofásica, termodinamicamente instável.

Nessa região, a solução espontaneamente se separa em duas fases, com composições ligadas por uma linha de amarração. A fronteira entre a região metaestável e instável é chamada de limite espinodal. O processo de precipitação da membrana é uma série de etapas. Primeiro, ocorre a troca do solvente com o meio de precipitação. Então, à medida que a composição entra na região bifásica do diagrama de fases, a separação de fases ou precipitação começa. O tempo necessário, para a troca solvente-água antes que ocorra a precipitação, pode ser medido, pois a membrana se torna opaca assim que a precipitação começa. Dependendo da composição da solução, o tempo até a primeira precipitação pode ser quase instantâneo, acontecendo de 30 a 60 segundos.

Inicialmente, a fase polimérica que se separa como um gel líquido ou semilíquido, e os domínios de precipitação podem fluir e aglomerar neste ponto. Na etapa final do processo de precipitação, a dessolvatação da fase polimérica, converte o polímero em uma fase de gel relativamente sólida, e a estrutura da membrana é fixada. A fase polimérica sólida forma a matriz da membrana final, e a fase líquida solvente-não/solvente forma os poros.

A abordagem original de Strathmann et al. (1975), foi apresentar o processo da formação da membrana como uma linha através do diagrama de fases. Esta abordagem é mostrada na figura 2.18, onde durante a formação da membrana, a composição muda do ponto A, que representa a composição inicial da solução de moldagem, até uma composição no ponto D, que representa a composição final da membrana.

Na composição D, as duas fases estão em equilíbrio: uma fase sólida (rica em polímero), que forma a matriz da membrana final., representada pelo ponto S, e uma fase líquida, que constitui os poros da membrana preenchidos com água, representado pelo ponto L.

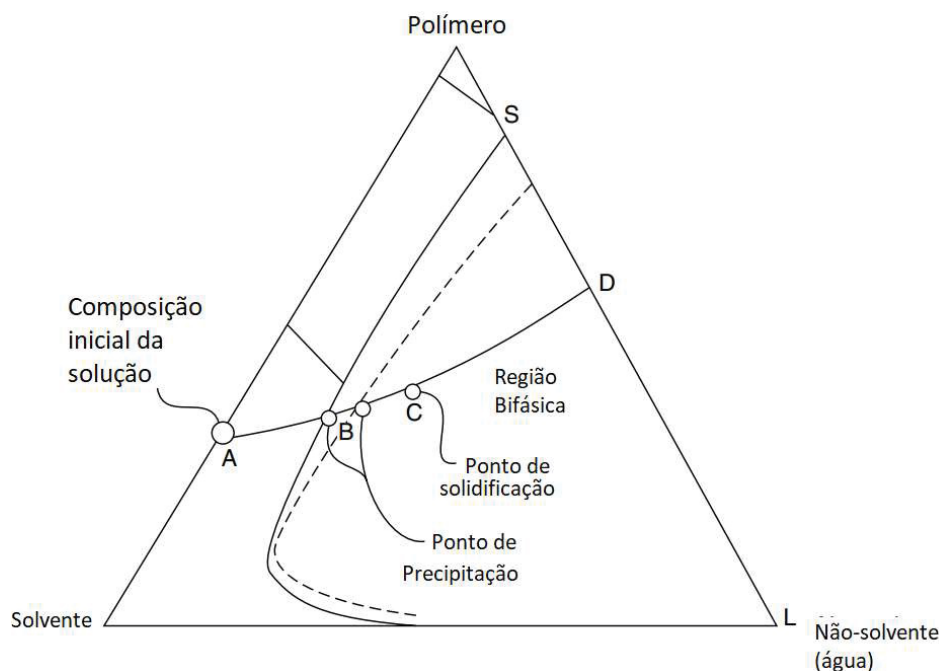


Figura 2.18 - A formação de membranas precipitadas em água, foi primeiramente racionalizada como um caminho através do diagrama de fases de três componentes desde a fundição inicial da solução (A) para a membrana final (D).

Fonte: Adaptado de Baker (2004).

A posição da composição D na linha SL, determina a porosidade geral da membrana. Todo processo de precipitação é representado pelo caminho A-D, ao longo do qual o solvente é trocado com o banho. O ponto B ao longo do caminho é a concentração na qual o polímero inicialmente precipita. À medida que a precipitação prossegue, mais solvente é perdido e o polímero é embebido em água, aumentando a viscosidade. Em algum ponto, a viscosidade é alta o suficiente para que o polímero solidifique. Esta composição é o ponto C no diagrama de fases da figura 2.18.

Na figura 2.19, as linhas coloridas de 1 a 4, representam a mudança da composição da solução durante a inversão de fase, por caminhos diferentes, que definem a morfologia final da membrana. A linha 1 demonstra como obter uma membrana densa, variando a composição da solução na região monofásica do gráfico, sem ultrapassar o limite binodal do diagrama e, com concentrações maiores de polímero, deslocando a linha mais para esquerda (Romay et al, 2021).

A linha 2 demonstra, a transição numa região central do gráfico, praticamente na região onde ocorre maior instabilidade da solução. Isso favorece a formação tanto da fase rica em polímero, como da fase rica em solvente, dando origem a estrutura mais porosa (celular), variando entre poros mais abertos, e poros mais fechados. A linha 3, um pouco abaixo da 2, dá origem uma formação bi contínua, com melhor conectividade entre os poros. Já a linha 4, com muito pouco solvente, e pouco polímero, resulta em uma estrutura nodular, com nódulos ricos em polímero.

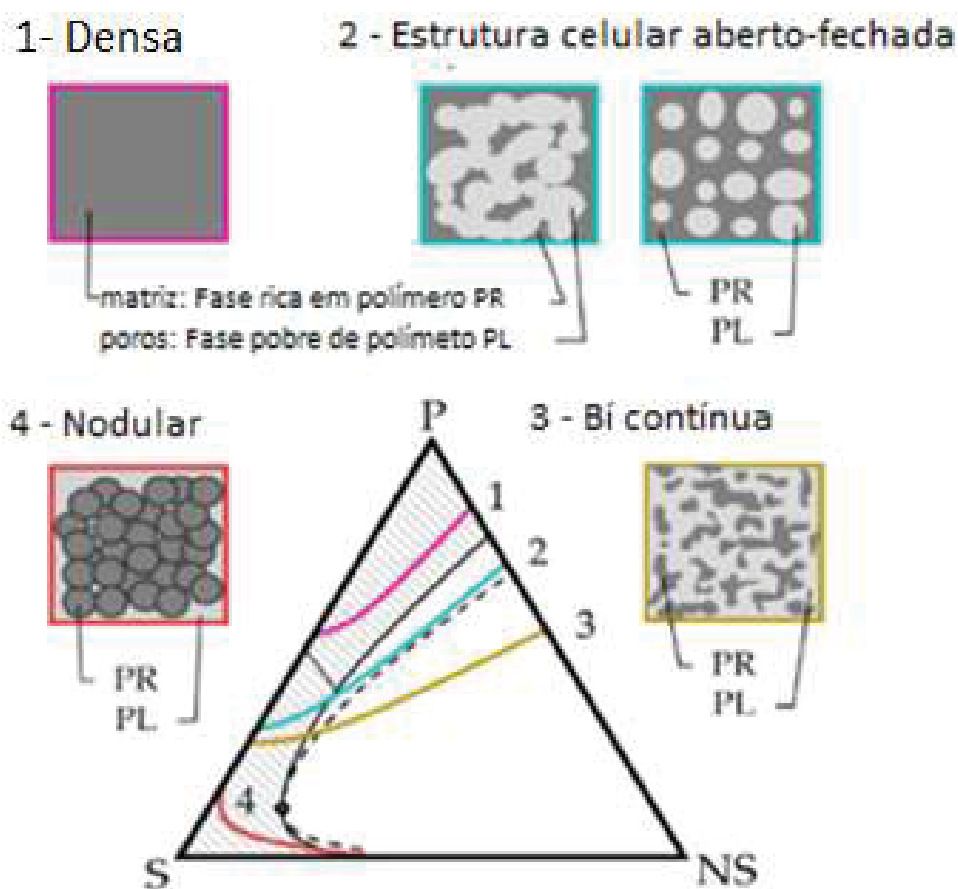


Figura 2.19 - Estruturas obtidas a partir da precipitação do polímero em região homogêneas e heterogêneas do diagrama de fases.

Fonte: Adaptado de Romay et al (2021).

2.4.1 Métodos de modificação das membranas

O método de modificação de membrana é atraente na indústria para aumentar a hidrofilicidade, a permeabilidade, aumentar a rejeição e reduzir a incrustação na membrana. Os “blends” de polímeros, assim como as membranas de matriz mista, combinam propriedades individuais de diferentes polímeros, afim de obter um compósito especial como resultado final.

Essas modificações podem ser divididas em três categorias: membranas homogêneas (inorgânicas ou orgânicas), membranas de matriz mista (MMM) e membranas compostas. As membranas compostas se diferenciam pela presença de um filme compósito na superfície (*thin film composite - TFC*), podendo este estar na superfície, ou tipo sanduíche, conforme ilustrado na figura 2.20. Aditivos orgânicos e inorgânicos também são incorporados às membranas antes, ou depois do processo de inversão de fases. Alguns exemplos de aditivos orgânicos bem conhecidos incluem glicerol, ácido maleico, polivinilpirrolidona (PVP), polietilenoglicol (PEG), quitosana (CS), poliamida (PA), óxido de polietileno (PEO) (Hao et al., 2021).

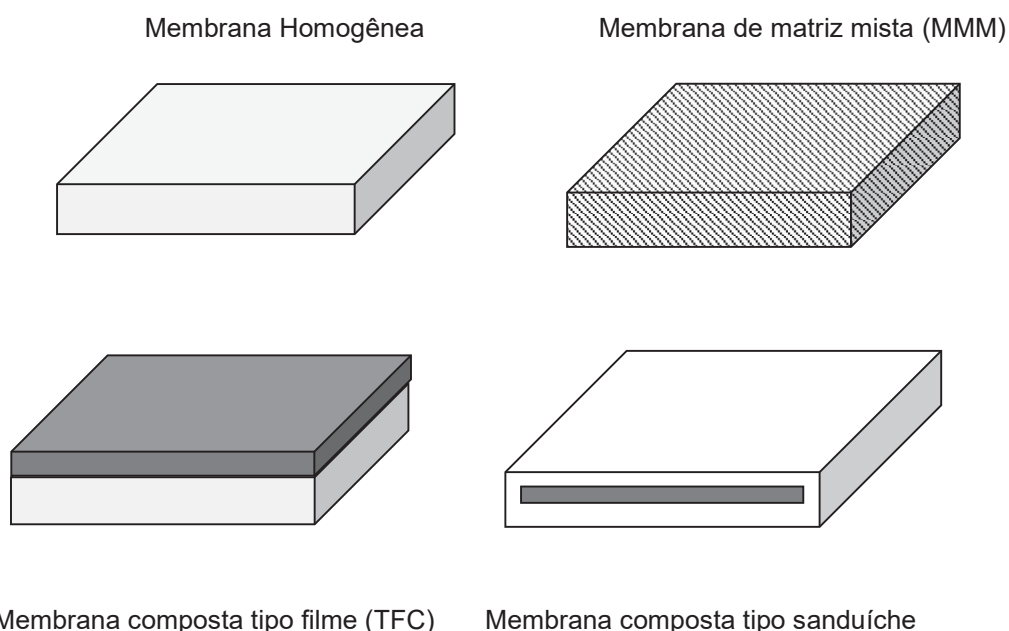


Figure 2.20 - Classificação de Membranas modificadas.

Fonte: Adaptado de Hao et al (2021).

Exemplos como polisulfona (PSU), fluoreto de polivinilideno (PVDF), poliamida (PA) e acetato de celulose (CA), são polímeros formadores de membranas. A polisulfona (PSU) é um dos polímeros muito utilizados devido à disponibilidade comercial, e resistividade química em meios ácidos e alcalinos. Apresenta baixo custo, boa capacidade de filme, propriedades mecânicas de anti-compactação e forte estabilidade (química/térmica). Propriedades como viscosidade, taxa de cisalhamento e comportamento viscoelástico são fundamentais para a modelagem do filme que dará origem à membrana. A alta concentração do polímero permite um forte emaranhamento da cadeia, diferente de uma solução diluída que exibe um emaranhamento mais fraco.

As cadeias poliméricas possuem alto grau de liberdade e são frouxamente empacotadas abaixo da concentração crítica, o que facilita a entrada do não-solvente nos espaços entre as cadeias do polímero. O grau de emaranhamento da cadeia pode ser caracterizado pela concentração de polímero na solução em função da viscosidade do material. O emaranhamento da cadeia polimérica é representado pela concentração limite do aumento da viscosidade. Na figura (2.21) mostram o ponto onde a inclinação muda em uma determinada concentração de polímero que pode ser interpretada como a concentração limite, ou concentração crítica de emaranhamento do polímero (Kahrs et al., 2020; Nasrollahi et al., 2020; Yu et al., 2014; Ismail et al., 2002; Hung et al., 2016).

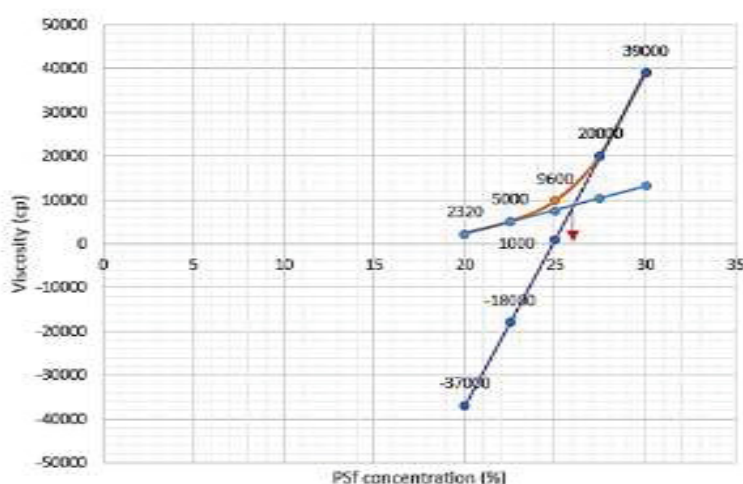


Figura 2.21 - Viscosidade da solução de psu/nmp na concentração crítica

Fonte: Adaptada de Ismail et al (2017),

A presença de água, na solução de preparo, o tipo de solvente, e aditivos, afetam significativamente a estrutura final da membrana quando usados para alterar a viscosidade da solução. Pequenas quantidades de água aumentam a viscosidade, reduzindo a formação dos poros. Isso acontece devido ao aumento das ligações de hidrogênio e o emaranhamento do polímero na solução (Zadhoush et al., 2017).

2.4.1 Aditivos Hidrofílicos

Como vimos, a natureza hidrofílica da membrana é determinada usando o ângulo de contato que, por sua vez, é moldado por parâmetros como rugosidade da membrana, porosidade, tamanho do poro e sua distribuição. O uso de uma membrana hidrofílica por si só não é uma estratégia confiável para prevenir fenômenos de incrustação, pois esse tipo de membrana pode inchar em meio aquoso e oferece baixo potencial mecânico e térmico. Uma abordagem alternativa para a prevenção de incrustações na membrana é a incorporação de grupos funcionais hidrofílicos dentro de um polímero hidrofóbico.

Os polímeros hidrofílicos como polivinilpirrolidona (PVP), polietilenoglicol (PEG) e acetato ftalato de celulose, foram usados como polímeros de mistura, e extensivamente estudados. Membranas de matriz mista, orgânica/inorgânica (composta), também foram preparadas para desenvolver alto fluxo, carácter hidrofílico, e natureza anti-incrustantes. Os aditivos inorgânicos, como óxido de sílica, alumínio, dióxido de titânio, carbono, nanotubos de carbono, óxido de grafeno e prata, foram incorporados a matriz de membranas.

As modificações desenvolvem melhorias significativas em algumas características da membrana como carácter hidrofílico, biocompatibilidade, e formação de grupos funcionais ativos na superfície da membrana. Entre as diferentes abordagens, três abordagens principais para o processo de modificação são: modificação na superfície (*thin film composite – TFC*), modificação “*bulk*” e mistura (*blend*). Carboxilação ou enxerto do grupo carboxila e a sulfonação, são consideradas uma modificação “*bulk*”.

A mistura é considerada a estratégia mais fácil utilizada para o processo de modificação, mas suas aplicações são muito limitadas devido à imiscibilidade dos polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos. Incrustações nas membranas, também reduzem significativamente a vida útil da membrana. Tem sido amplamente reconhecida que membranas com maior hidrofilicidade são menos suscetíveis a incrustações. Maior hidrofilicidade é sempre indispensável para inibir a adesão de incrustantes e reduzir a resistência ao fluxo (Ahmad et al, 2023; Nabilah et al., 2013; Hao et al 2023).

2.4.2 Aditivos Adsorventes de Metais

As membranas de nano filtração e osmose reversa requerem pressões operacionais elevadas exigindo processos mais robustos, resultando em incrustações mais graves e custos mais altos do que a ultrafiltração, por exemplo. Para remoção de metais, as limitações de cada processo devem ser consideradas de acordo com a característica do efluente. A presença de outros poluentes orgânicos nas águas residuais afetará a eficiência de remoção da membrana para íons metálicos. A eficiência de rejeição de metais pesados é melhorada quando associado à complexação entre macromoléculas de poluentes orgânicos com íons metálicos. A adsorção remove contaminantes inorgânicos e orgânicos e tem sido comumente usada como um método para melhorar a seletividade e controlar o fluxo pela membrana na filtração. As membranas de adsorção retêm as substâncias na membrana, enquanto o solvente permeia através dos poros promovendo altas taxas de fluxo, baixa resistência à difusão interna e rápidas taxas de adsorção/dessorção.

Os íons de metais pesados são adsorvidos, especialmente por meio de interação eletrostática, sendo fortemente dependentes da carga superficial do adsorvente. A alta positividade ou carga superficial negativa das membranas adsorptivas facilitam a atração eletrostática e levam a uma maior adsorção de metais pesados nos sítios de adsorção. As membranas de matriz mista (MMM) de ultrafiltração adsorptiva são preparadas através da incorporação de adsorventes em uma matriz polimérica por mistura (blend), sendo apenas dissolvidas em um solvente orgânico e solidificada por inversão de fases. (Nasir et al 2019; Yu et al., 2022).

Nos últimos 20 anos, sistemas híbridos de membranas com poder de adsorção têm melhorado desempenho na remoção de contaminantes e reduzido a incrustações na membrana. A absorção por membrana integra filtração e adsorção em um único processo. Quando um líquido flui através da membrana, os sítios de ligação ativos ou adsorventes capturam os componentes alvo com uma alta taxa e capacidade de adsorção, devido à proximidade entre os componentes alvo e o sítio absorptivo das membranas. Na tabela 2.3, estão dispostas as composições de várias membranas de matriz mista utilizadas em adsorção (Kim et al., 2022; Lio et al., 2020).

Exemplos de novos materiais adsorventes usados em membranas de matriz mista			
MMM	Membrana	Adsorvente	Poluente
MMM com Carga Inorgânica	PES	Al ₂ O ₃	Cu ²⁺
	PVDF	ZnO	Cu ²⁺
	PSU	Nanotubos de carbono murados	Cr ⁵⁺
	PVC	Nanotubos de carbono (CNT)	Fe ²⁺
	PES	Oxido de grafeno (GO)	Pb ²⁺
	PSU	Nano zeólita (NaX)	Pb ²⁺
	PES	Materiais carbonáceos	Cu ²⁺
MMM com carga Orgânica	Poli acrilonitrila (PAN)	Polivinil Tetrazol (PVT)	Cu ²⁺
	PVDF	Poli acrilonitrila – PANI	Vermelho Congo
	PVC	Poliéster Hiper ramificado	Amarelo Crepúsculo
	PVDF	2-amino benzotiazol	Cr ⁵⁺
MMM á Base de Biomateriais	PMOXA15- PDMS110-PMOXA15	Escherichia coli Aquaporin-Z	Ureia, glucose, glicérol.
	PES	Casca de banana, resíduo de chá, casca de sobras	Azul de metileno Metil Violeta 2B
MMM com cargas híbridas	PES	Oxido de Ferro (II e III) e polianilina	Cu ²⁺
	PES	ácido cítrico-amilose ornamentada	Ácido Húmico
	PVDF	MIL (MOF=Estrutura Metal Orgânica)	MB
	PVDF	PAA/ZIF-8	Ni ²⁺

Tabela 2.3 - Progresso dos estudos recentes para fabricação de membranas de matriz mista utilizadas para adsorção de poluentes na água. Fonte: Adaptado de Yu et al (2022).

A remoção de metais pesados por adsorção pode ser dividida em fisissorção e quimissorção com base na interação entre os adsorventes e os íons de metais pesados. O estudo aprofundado da cinética e isotérmica de adsorção é necessário para entender o mecanismo da reação de adsorção.

Os mecanismos de remoção e os efeitos das condições de operação no transporte de contaminantes, são consideravelmente afetados pelas propriedades do contaminante e pela qualidade da água, assim como as propriedades físico-químicas das membranas e dos adsorventes. Quando íons de metais pesados e moléculas orgânicas estão presentes na água, durante a ultrafiltração, por exemplo, essas substancias entram em contato com a camada difusa da membrana adsortiva, e moléculas maiores são rejeitadas pelos poros. Uma parte das pequenas moléculas e íons são rejeitados via força repulsiva, quando a superfície da membrana está carregada. Modelos isotérmicos para determinar a interpretação física do processo de adsorção, os modelos isotérmicos de Freundlich e Langmuir são a modelagem isotérmica mais prevalente aplicada nesses estudos. A isoterma de Freundlich indica adsorção multicamada e heterogênea de íons de metais pesados na superfície do adsorvente. Enquanto a isoterma de Langmuir indica adsorção em monocamada de íons de metais pesados na superfície do adsorvente. Determinar o mecanismo de separação, via absorção, exclusão de tamanho, ou ambos, é importante para a o desenvolvimento das membranas de adsorção.

Os íons bivalentes positivos são facilmente atraídos para adsorventes carregados negativamente, enquanto metais pesados multivalentes como As, Cr e Se são facilmente atraídos para adsorventes carregados positivamente, íons menores e pequenas moléculas passam pela camada difusa e atingem a camada porosa, onde sofrem a adsorção no poro do adsorvente presente na membrana. A alta positividade ou carga superficial negativa das membranas adsortivas facilitam a atração eletrostática, e levam a uma maior adsorção de metais pesados nos sítios de adsorção. Assim, alta rejeição e rendimento são possíveis de serem alcançados em uma única etapa. A adsorção de metais pesados pela lignina, não pode ser simplesmente caracterizada por um modelo de adsorção de Langmuir. Além da existência de múltiplos grupos funcionais, um adsorvato de metal pesado bivalente pode interagir com até dois grupos de troca iônica para atingir um estado neutro de elétrons (Nasir et al., 2019; Chen et al., 2018).

2.4.1 Uso da lignina

O processo kraft é o mais comum para obtenção da polpa de celulose, fundamental para indústria de papel. A cada tonelada de polpa produzida, de 1,7 a 1,8 tonelada de licor negro em massa seca é gerado. A lignina responde por cerca de 35% do conteúdo mássico total do licor negro, o que varia em torno de 600 kg de lignina por tonelada de polpa de celulose. A lignina pode ser precipitada do licor negro kraft através da adição de um agente acidificante, como dióxido de carbono ou ácido sulfúrico. Na maioria dos processos existentes de precipitação de lignina que utilizam adição de ácido, o pH do licor negro diminui de 13-14 para 9-10, seguido por coagulação de partículas de lignina, filtração e lavagem da torta de lignina com ácido sulfúrico e água (Vaz Jr et al., 2020; Kouisni et al, 2012).

Dentre outros processos de produção de polpa de celulose, é possível citar os processos kraft, soda (com hidróxido de sódio) e organosolv, como tecnologias que separam a celulose do licor negro. Na tabela 2.23 estão os processos mais comuns de polpação de celulose, que dão nome ao tipo de lignina técnica produzida.

Tipo de Lignina Técnica	Processo de polpação
Lignina Kraft (conífera)	Processo de cozimento por sulfeto
Lignina Álcali	Processo de cozimento por Hidróxido de sódio ou antraquinona alcalina (processo sem enxofre)
Lignina Sulfonada	Processo de cozimento de sulfito
Lignina Organosolv	Processo de Polpação Organosolv (solvente orgânico/solventes como ácido acético, ácido fórmico, etanol etc.)

Figura 2.22 - Tipos e fontes de lignina técnicas.
Fonte: Modificado de Naseer et al (2018).

A composição da lignina varia amplamente conforme as espécies de árvores. Podem ser gimnospermas e angiospermas, que correspondem as árvores coníferas (softwood) ou folhosas (hardwood), predominantemente compostas por unidades guaiacil (cerca de 90%) com pequenas quantidades de unidades hidroxifenil.

A estrutura fenilpropanóide da lignina resulta do acoplamento de três radicais de álcoois cinâmicos: álcoois p-cumarílicos, coniferílicos e sinapílicos. Que correspondem as principais estruturas: p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S) da estrutura fenilpropanóide predominante, assim como as variações na ocorrência na molécula de lignina e os tipos de lignina na natureza (Suoto et al., 2021).

A figura 2.24 relaciona a estrutura fenilpropanóide predominante, assim como as variações na ocorrência na molécula de lignina e os tipos de lignina na natureza.

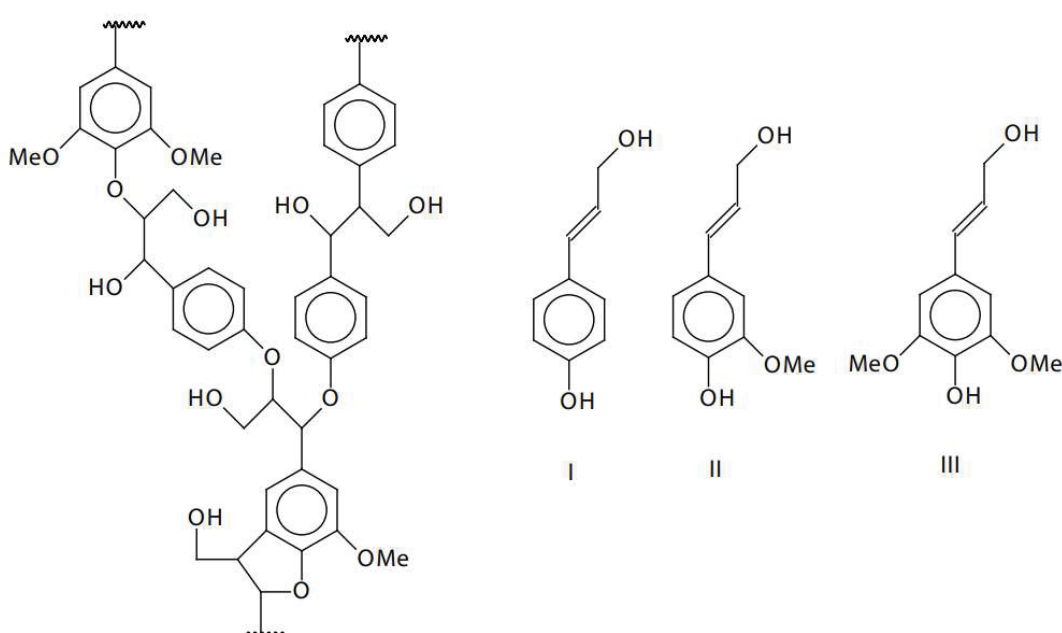


Figura 2.23 - Estrutura química da lignina (esquerda) e seus precursores (direita): (I) álcool p-coumaril (4 -hidroxifenil, H); (II) álcool coniferílico (guaiacil, G); (III) álcool sinapílico (siringil, S).
Fonte: Adaptado de Vaz et al (2021).

Devido à sua estrutura química, a lignina é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, por isso, o seu isolamento é difícil. Quando isoladas, apresentam uma cor escura (figura 2.25), sendo relativamente estáveis em soluções de ácidos minerais e solúveis em bases aquosas quentes. (Vaz et al, 2021).

A lignina é um material biológico renovável e ecologicamente correto, adequado para a formação de compósitos poliméricos. Nos compósitos polímero-lignina, a lignina possui alguns grupos hidroxila (-OH) ligados ao anel aromático, que fornecem ótimos sítios interativos com vários tipos de polímeros na interface para obter melhor compatibilidade e obter uma membrana compósita mais homogênea.



Figura 2.24 - Amostra de lignina kraft de híbrido nacional de *E. grandis* x *E. urophylla*
Fonte: Adaptado de Vaz et al (2020).

Os inúmeros grupos hidroxila na lignina interagem com a polisulfona através de pontes de hidrogênio, resultando na formação de membranas termicamente mais estáveis em relação às membranas modificadas com PEG e PVP. O aumento da porosidade das membranas foi observado quando houve o aumento no teor de lignina na composição do polímero. Com base no tamanho dos poros e na distribuição dos poros, esses compósitos à base de lignina podem ser utilizados em ultrafiltração e microfiltração (Vilakati et al., 2015, Yong et al 2019).

Recentemente, micro e nano partículas foram obtidas com base na permutação de frações de lignina, onde foi obtida uma série de partículas uniformes, bem dispersas e de tamanhos diferentes, com cerca de 200 nm a 1800 nm, projetados para cooperar na separação de fases para fabricação de membranas porosas. A estrutura porosa das membranas pode ser ajustada usando as partículas de lignina com diferentes tamanhos e quantidades, dissolvidas na solução da membrana, e retiradas no banho não-solvente, durante a confecção da membrana (figura 2.26).

Este agente formador de poros à base de lignina, abre um novo campo não apenas para a fabricação de membranas poliméricas, mas também de materiais reaproveitáveis renováveis a partir da lignina (Hao et al, 2023).

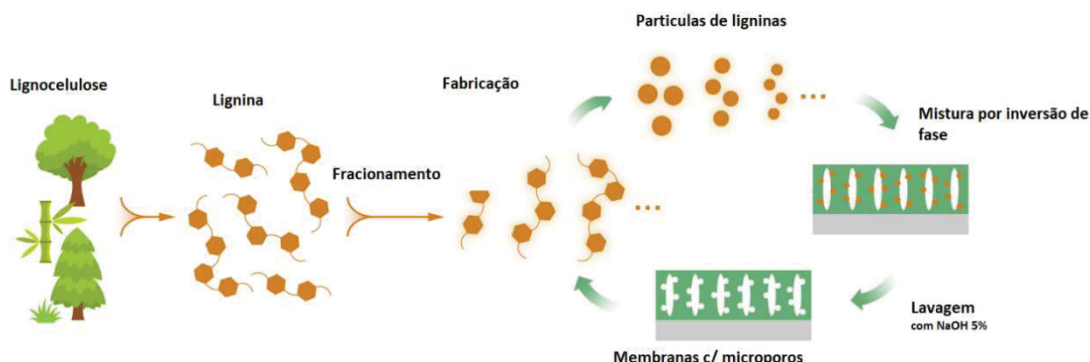


Figura 2.25 - Micro e nano partículas a partir do fracionamento da lignina

Fonte: Adaptado de Hao et al (2023).

A adição de lignina, na composição do polímero estrutural das membranas, aumenta sua hidrofiliicidade, resistência a solventes e oxidantes, resistência térmica, porosidade e resistência à incrustação biológica. A maioria dessas características da lignina é atribuída aos grupos funcionais disponíveis em sua estrutura. Por exemplo, a resistência aos oxidantes emana da sua capacidade de eliminar oxidantes, através da interação desses grupos funcionais. Isto tem um impacto positivo na resistência da membrana à lavagem química, o que pode aumentar a vida útil da membrana. Da mesma forma, os grupos fenólicos na estrutura da lignina possuem propriedades antimicrobianas que dificultam a formação de incrustações biológicas (Li et al., 2021)

Como agente funcionalizante, aplicada a superfície das membranas, houve aumento da sua resistência à incrustação e melhor estabilidade a longas exposições a soluções salinas. A aplicação da combinação de lignina com polipropileno, álcool polivinílico, amido, celulose, quitosana e outros materiais poliméricos para preparar membranas compostas tem sido usada, e alcançado resultados promissores abertos para a investigação da modificação da estrutura da membrana e da funcionalização da superfície de membranas comerciais.

Devido os grupos carboxílicos e unidades fenólicas presentes na lignina, ela pode ser usada como adsorvente de metais. Como a estrutura molecular da lignina é bastante complexa, a superfície da lignina possui múltiplos grupos funcionais disponíveis. A preparação de materiais à base de lignina, apresentaram potenciais na remoção de íons metálicos com materiais sustentáveis e ecológicos (Santander et al, 2019; Chen et al, 2018, Naseer et al.2018, el-Shaeli et al., 2022).

2.4.2 Problemas causados pelo ferro em processo por membranas

A incrustação de ferro nas membranas é muito comum. Como qualquer sujidade, provoca uma perda de desempenho do sistema, especificamente perda de fluxo. Além disso, a presença de ferro faz com que a membrana fique mais suscetível a danos oxidativos. Fontes típicas de incrustações de ferro são: aquíferos anóxicos, esgotadas de oxigênio, com ferro divalente e/ou manganês solúvel, flocos de hidróxido de ferro oxidado e/ou manganês, matéria orgânica natural (NOM) contendo complexos de ferro, produtos de corrosão de materiais de tubulação usados para água de alimentação e silicatos contendo ferro.

A água que contém ferro ou manganês, absorve mais de 5 mg/l de oxigênio ou cloro, o Fe^{2+} (ferroso) é convertido em Fe^{3+} (férico), que formam partículas de hidróxido coloidal insolúveis, que podem obstruir as membranas OI/NF. A incrustação de ferro ocorre com mais frequência do que a incrustação de manganês porque a oxidação de ferro ocorre em um pH muito mais baixo. Assim, um problema de incrustação pode ser criado, mesmo quando o nível de ferro na água de alimentação de OI está abaixo de 0,1 mg/l. Águas com baixa alcalinidade geralmente apresentam maiores concentrações de ferro do que águas com alta alcalinidade, porque a concentração de Fe^{2+} é geralmente limitada pela solubilidade do FeCO_3 .

Uma abordagem para evitar incrustações na membrana é prevenir a oxidação e a precipitação de ferro e manganês, mantendo a água no estado reduzido. Mas, se a água tem exposição ao ar, ou a qualquer agente oxidante, como cloro, todo o sistema de OI deve ser evitado. Deve-se tomar cuidado para evitar: falta de oxigênio na água de alimentação, reação do ferro com sílica, para formar silicato de ferro insolúvel, oxidação por bactérias redutoras de ferro, mistura de ferro ferroso com água contendo hidrogênio e sulfeto (H_2S), uma vez que isso poderia formar um sulfeto ferroso preto insolúvel. Devido aos estados de alta valência e cargas positivas de íons de ferro e manganês, mesmo baixas em concentrações esses íons atuam como coagulantes em águas de alimentação da OI (DuPont FilmTec™, 2022).

As partículas coloidais resultantes contendo ferro e manganês que são formadas na água, podem conter cargas superficiais positivas, fazendo com que seja atraído pelas cargas negativas da membrana superfícies, e para as superfícies geralmente carregadas negativamente de coloides microbianos e húmicos naturais.

Uma vez anexado às membranas, incrustantes contendo ferro e manganês causam uma progressão de redução de fluxo, diferencial aumento de pressão e aumento na passagem de sais pela membrana, efeito de polarização ou mais severamente por dano oxidativo da membrana na presença de oxidantes. Para controlar esses efeitos negativos do ferro e do manganês, uma abordagem bem-sucedida nos últimos anos no projeto de processos e conversão de processos problemáticos de pré-tratamento existentes é eliminar etapas de oxidação e remoção do ferro (Ning, 2009).

O pré-tratamento completo pode prevenir ou retardar essa incrustação. Por esta razão sistemas híbridos UF-NF/OI, onde o UF retém coloides, partículas, bactérias, vírus e alguma matéria orgânica e, portanto, evita a deposição desses materiais nas membranas NF/OI. Outras incrustações causadas por deposição orgânica e precipitação de sal podem ser evitadas pela operação correta do sistema. Existem poucos estudos sobre o uso de membranas para remoção de ferro, sendo as membranas de adsorção como pré-tratamento para NF/OI, uma alternativa para reduzir o espaço físico usado por tratamentos convencionais de ferro, além da facilidade operacional proporcionado pelas membranas. Promover aditivos renováveis a partir de compostos naturais, que melhorem características anti-incrustantes possibilitem a remoção do ferro e a manutenção da vida útil das membranas (Schäfer et al, 2005; Xiao et al, 2022).

3. MATERIAIS E METÓDOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Composição da Membranas

A Polisulfona (PSU) Udel P-3500 LCD MB fornecida pela Solvay em pellets, foi usada como polímero base para as membranas produzidas pelo método de inversão de fases. Ela é muito utilizada por sua disponibilidade comercial e estabilidade mecânica e térmica, e resistividade química. A polisulfona em fluxos contínuos de água resiste a ampla faixa de pH e resiste ao contato com cloro, em concentrações que podem chegar até 200 mg/l. Essas características permitem que a polisulfona possa sofrer limpeza e desinfecção com água quente e produtos químicos agressivos. O grupo sulfona está presente em maiores teores no PESU, tornando-a mais hidrofílica do que a polisulfona, entretanto o PSU tem um custo mais vantajoso (Yu et al., 2014; Pucca, 2010).

Características da Polisulfona (PSU)	
Característica	PSU UDEL P-3500 LCD MB
Temperatura de transição vítrea (T _g)	190 °C
Massa molecular numérica média (M _n)	22 x 10 ³ g/mol
Massa molecular ponderal média (M _w)	75-81 x 10 ³ g/mol
Teor típico de dímeros cíclicos	1,1 %
Densidade (23 °C - ASTM D792)	1,24

Tabela 3.1 - Propriedades da PSU UDEL P-3500 LCD MB
Fonte: Modificado de Pucca (2010).

Solventes polares como N-metil-2-pirrolidona (NMP) dimetilformamida (DMF) e dimetilacetamida (DMAc), dissolvem a polisulfona. A utilização desses solventes para preparar membranas de polisulfona pelo método NIPS levam à formação de membranas de ultrafiltração (UF) com estrutura assimétrica. A polisulfona é totalmente solúvel em NMP, e o NMP é altamente solúvel em água. (Pucca, 2010).

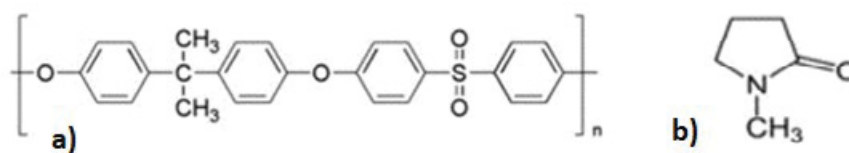


Figure 3.1 - Estrutura molecular da (a) Polissulfona (PSU) (b) N-metil-2-pirrolidona.
Fonte: Adaptado de Pucca, 2010.

Mesmo sendo pouco solúvel em solventes orgânicos, a lignina tem boa solubilidade em NMP, porém com o auxílio de agitação e temperatura. As características da lignina utilizada no estudo estão a seguir.

3.1.1 Lignina

A lignina do tipo kraft usada como aditivo na preparação das membranas, foi desenvolvida pela FPIInnovations, e fornecidas gentilmente para esse trabalho. Foram produzidas do licor negro residual de árvores coníferas (softwood), de uma fábrica localizada no oeste canadense, a qual, na proporção de 74:25:2, corresponde a mistura com madeira de coníferas de *pinus contorna*, *pínea glauca* e *abies alba*. O processo kraft usado na polpação da lignina, se diferencia métodos convencionais, pela prévia oxidação do licor negro antes da acidificação com CO₂.

Esse processo foi patenteado como LignoForce™, onde o licor negro é oxidado, sob condições controladas em relação à carga de oxigênio, temperatura e tempo. Nessas condições, componentes químicos são reduzidos e a filtração da lignina é melhorada, obtendo-se com alto teor de sólidos. Outra vantagem importante do processo LignoForce™ é a oxidação de compostos de enxofre fétidos no licor negro em espécies não voláteis (Kouisni et al, 2016).

3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

3.2.1 Preparo das soluções poliméricas

Para preparação de membranas pelo processo de inversão de fases, é preciso manter a umidade controlada, logo a primeira etapa para a preparação de membranas é a secagem de todo material, tanto os reagentes, como a vidraria, e a instrumentação utilizada. Os pellets de polisulfona foram previamente secos em estufa à vácuo, a temperatura de 60 °C por 24 h, e mantidos no dessecador até atingirem temperatura ambiente. O NMP foi mantido por 24 h sob vácuo, gerado através de uma bomba, e a temperatura de 60 °C. A lignina foi peneirada, para atingir granulometria de aproximadamente 28 *mesh*, e foi seca a 80 °C, em estufa a vácuo por 24 horas, e armazenada em dessecador (Pucca, 2010).

Após secagem do material, a lignina foi dissolvida em NMP, num frasco de 50 ml com tampa a 50 °C por 12 horas de agitação leve. Com toda a lignina dissolvida no solvente, foi adicionada lentamente a polisulfona, sob agitação lenta e temperatura de 60 °C. Depois de adicionar a polisulfona, os frascos foram mantidos em agitadores do tipo *roller* por 48 horas, para total dissolução do polímero e mantidas em dessecador. Para definir a concentração de polímero e lignina utilizada na preparação das membranas, foi relacionada a variação da concentração, com a variação da viscosidade das soluções, a fim de definir a concentração crítica de emaranhamento das cadeias de polisulfona na presença da lignina, e reduzir a formação de defeitos na membrana (Zadhoush et al., 2017). Foram preparadas soluções nas concentrações 10, 15, 20, 25 e 30% de polisulfona, variando a lignina em 5 e 15%. A partir da concentração crítica encontrada, foi estabelecida a concentração de polímero em 15 e 20%, variando a lignina em 5 e 15%. Os testes foram realizados com o viscosímetro BROOKFIELD DV – II + Pro à 25 °C com Spindle SC4-18, a partir da variação da tensão de cisalhamento.

3.2.2 Preparo das membranas por inversão de fase

A preparação do filme, na espessura da membrana, foi usada uma placa de vidro retangular (20 cm x 30 cm) com 8 mm de espessura. As placas, previamente secas, foram colocadas sobre uma mesa plana com ajuste do nível, para a solução não escorrer quando vertida sobre as placas. A laminação da solução sobre a placa, foi realizada com o auxílio de uma faca com espessura ajustável, de modo a obter filmes com espessura homogênea e sem defeitos, bolhas ou furos. Rapidamente depois da laminação, a membrana foi imersa em uma solução de água deionizada. O tempo foi mantido o tempo de 220 segundos para todas as membranas, a fim de reduzir a variação na avaliação das membranas, e limitar as influências no processo. As membranas foram mantidas em água deionizada por 24 horas, para manter os poros preenchidos e evitar deformação ou compactação da superfície (Baldo, 2019; Pucca, 2010). Na figura 3.3 a), mostra a faca utilizada na laminação da membrana sobre o vidro, disposto em cima da mesa com altura ajustável conforme a ilustração 3.3 b). Na figura 3.3 c) está ilustrado o processo de laminação e por fim o banho em água na figura 3.3 d).

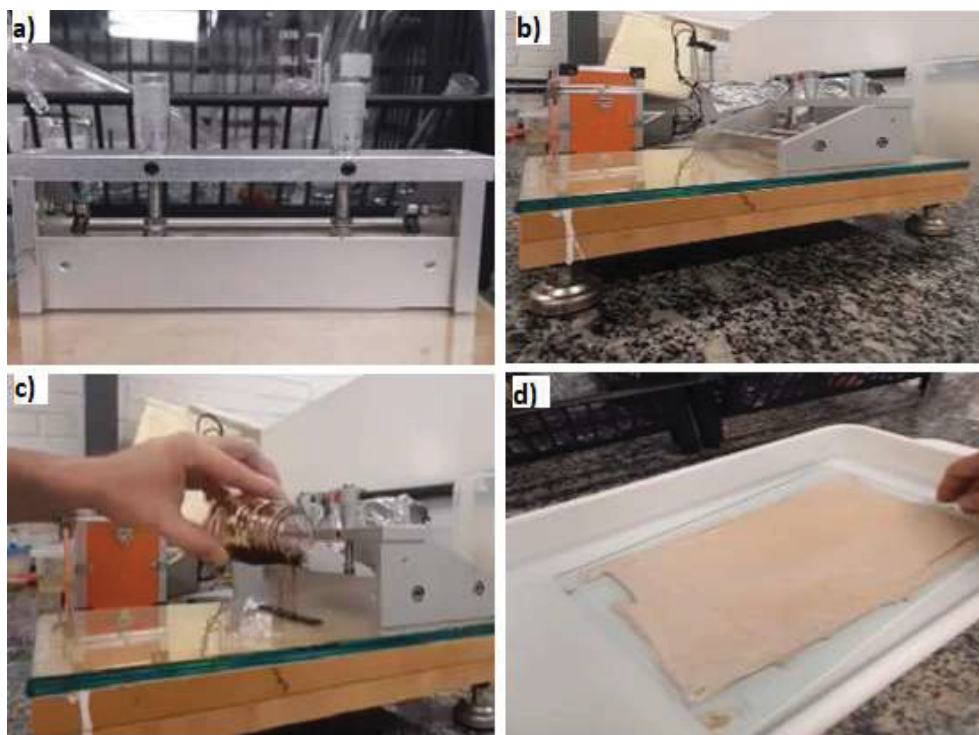


Figura 3.2 - (a) Faca para laminação da solução polimérica com ajuste da espessura; (b) Mesa plana e placa de vidro; (c) laminação; (d) banho de imersão em água. Fonte: O autor (2022).

3.2.3 Unidade experimental de permeação de água

O sistema utilizado para realizar os experimentos referentes à permeação de água e seletividade das membranas, foi desenvolvido através de uma célula de permeação para membranas planas com fluxo tangencial. Composta por dois conjuntos retangulares em aço inoxidável que se encaixam, dispondo a membrana entre os conjuntos, semelhante a um sanduiche. Um conjunto a apresenta um canal de entrada e outro de saída de água, enquanto o outro possibilita apenas o canal de fluxo através da membrana. A pressurização da célula acontece por duas bombas d'água tipo diafragma ligadas em paralelo, as quais são alimentadas por uma fonte elétrica de corrente contínua chaveada, com tensão 12 volts. A solução de estudo ou a água pura, é alimentada por dois barriletes respectivamente, cada um, possui com 10 litros de volume estático, onde a alimentação é controlada por uma válvula esfera. Para controle da pressão foi utilizada uma válvula do tipo agulha, que restringe o fluxo da corrente de recirculação, aumentando a pressão no interior da célula de permeação. A pressão é aferida por um manômetro instalado antes da válvula agulha, e a circulação de água pela célula, é controlada com o uso de um rotâmetro na corrente de saída, que retorna para o reservatório de solução. Foram utilizadas mangueiras para alta pressão na confecção da linha hidráulica da célula, a qual foi operada entre 2 a 6 bar. A quantidade de permeado pela membrana foi medida por uma balança, o esquema do equipamento utilizado é ilustrado na figura 3.3.

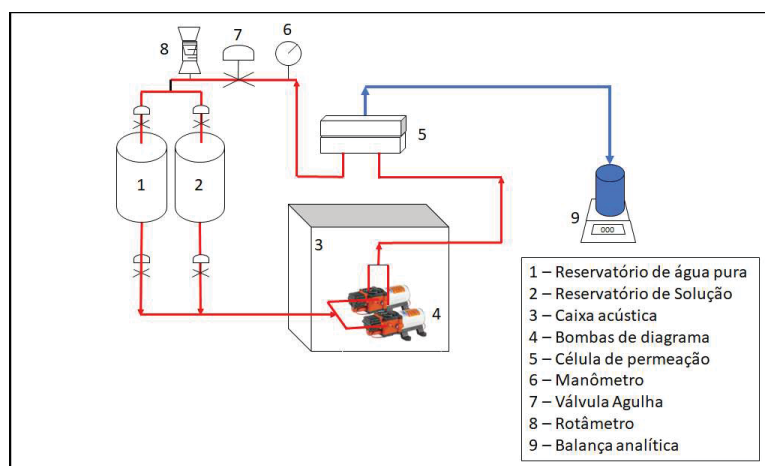


Figura 3.3 – Esquema o sistema de permeação de água.

Fonte: O autor (2023).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

Para caracterização das membranas, e obter informações sobre da superfície como topologia, rugosidade e tamanho dos poros, a microscopia eletrônica foi usada. Esta técnica é baseada em interações de elétrons em uma amostra do material através de um feixe de elétrons muito fino monocromático, focando na amostra através de lentes magnéticas, elétrons produzidos por uma fonte, como a de filamento de tungstênio. No microscópio eletrônico de varredura (MEV), os elétrons que incidem a amostra excitam a camada superficial, causando a emissão de partículas secundárias e elétrons retro espalhados. Os elétrons secundários são emitidos pelos átomos da superfície da amostra, e produzem zonas brilhantes na imagem, que são emitidos com mais frequência pelas partes superiores da amostra, fazendo com que as cavidades apareçam mais escuras (Driolli et al, 2010).

A microscopia eletrônica impõe técnicas de preparação de amostras, principalmente quando membranas poliméricas devem ser observadas. Para o preparo das amostras, as membranas foram secas por solvente com tensão superficial menor que a água. Assim, as membranas úmidas foram imersas em metanol por 1 h e secas por 24 horas em estufa a 60 °C. Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, possibilitando imagens da superfície e seção transversal da amostra. Para aumentar a emissão secundária de elétrons na superfície do polímero, foi utilizado a planita como recobrimento catódico. Foram realizadas três ampliações diferentes de imagem na superfície das membranas analisadas, e foi possível analisar a espessura das membranas pela seção transversal. O modelo do microscópio utilizado para obtenção das imagens foi o JEOL JSM 5800 (20kV).

3.3.2 Ângulo de Contato

Para avaliar o caráter hidrofílico das membranas planas produzidas, a técnica do ângulo de contato por gota sésil foi utilizada. Essa técnica é feita através de um goniômetro telescópico, capaz de visualizar o perfil da gota de líquido colocada sobre uma superfície da membrana, e medir o ângulo formado entre três tensões interfaciais. A luz de fundo é usada para auxiliar a observação, enquanto uma fonte de luz específica selecionada para evitar o aquecimento indesejado do líquido ou substrato.

Normalmente, o ângulo de contato das membranas é medido pela técnica de gota sésil em seu estado seco. No entanto, um ângulo de contato da membrana pode variar com a atmosfera circundante e, portanto, o ângulo de contato de uma membrana seca não é necessariamente o mesmo que o ângulo de contato de uma membrana úmida. As membranas são usadas em seus estados úmidos e, portanto, para compreender as propriedades da superfície da membrana sob condições de trabalho condições, a análise do ângulo de contato das membranas foi realizada em seus estados úmidos. O ajuste do ângulo foi feito através da equação de Young-Laplace através do *software* KRÜSS ADVANCE versão 1.16.0.10201. Na figura 3.4 é demonstrado o equipamento utilizado para obtenção da gota sésil que também está representada.

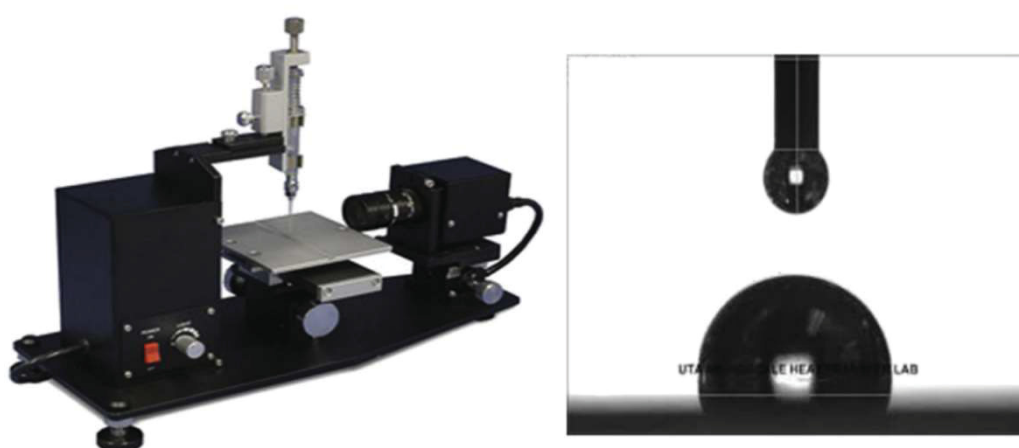


Figura 3.4 - O instrumento de ângulo de contato e imagem representativa gota sésil.
Fonte: Hebbar et al (2023).

3.3.3 Permeância Hidráulica

Para avaliar a permeância hidráulica das membranas, foram realizadas medidas de fluxo de permeado sob 3 pressões diferentes: 2, 4 e 6 bar. Primeiramente, as membranas foram mantidas a pressão de 6,9 - 7,0 bar, para que ocorra o efeito de compactação da membrana. Esse efeito, diminui a espessura da membrana devida à pressão aplicada na célula de permeação. O fluxo de permeado foi então medido por 1 hora em cada pressão, com a massa de água aferida por uma balança semi-analítica e um béquero de 2 litros (figura 3.3). A determinação da permeância hidráulica, se deu através de um gráfico com os valores do fluxo de permeado variando a pressão transmembrana, assim obteve o coeficiente angular da reta obtida, que será a permeabilidade da membrana (Ghiggi, 2014). A instrumentação utilizada para realizar os testes é representado na figura 3.6.

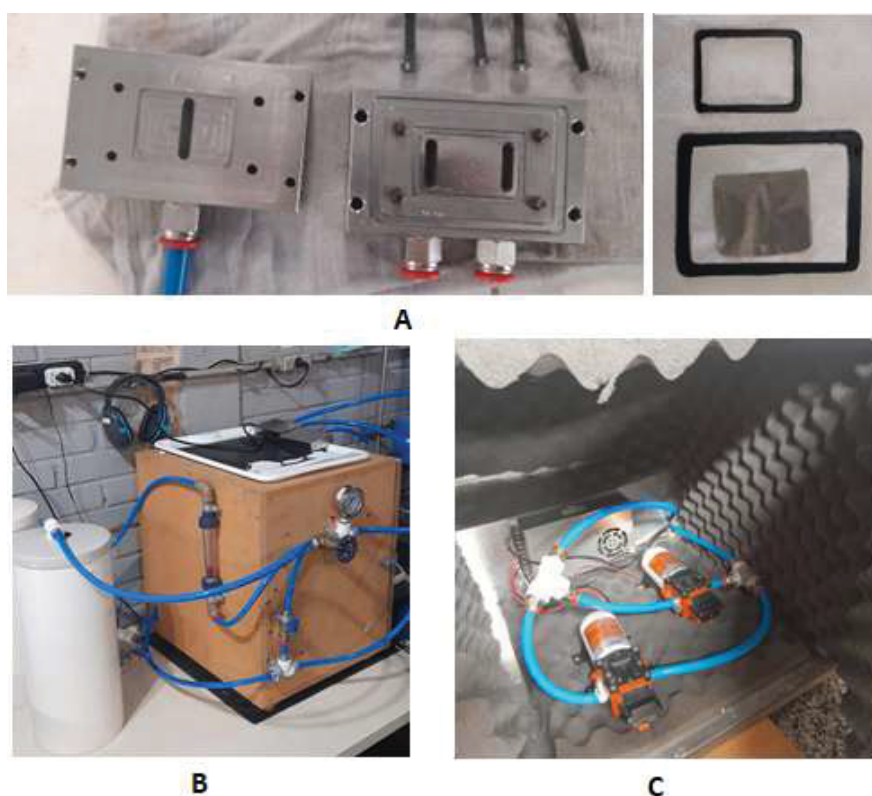


Figura 3.5 - (a) Célula de permeação de fluxo tangencial em inox, vedação e tela fina de inox para sustentar a membrana; (b) vista geral da unidade experimental e (c) sistema de bombeamento de água e fonte elétrica. Fonte: O autor (2023).

3.3.4 Rejeição de ferro

A fim de avaliar a seletividade das membranas a compostos ferrosos, foi verificada a capacidade de reduzir a concentração de ferro de uma solução padrão com 0,4 mg/l de ferro II solúvel, através pelas membranas produzidas com lignina. Para avaliação da remoção de ferro nas membranas, foram realizadas análises da concentração de ferro total no permeado pelo método EPA Fenantrolina 315 B, através do fotômetro portátil Checker® (HANNA) para medição de ferro total. O coeficiente de rejeição, R, foi calculado através da equação (2.7).

$$\%R = \frac{\text{Concentração de ferro na alimentação}}{\text{concentração de ferro no permeado}} \times 100 \quad (2.7)$$

As análises foram realizadas na água permeada, e na água retida imediatamente, após o término de 1 hora de filtração, o pH também foi avaliado. Tanto a concentração de ferro na água quanto o pH, foram corrigidos para manter sempre os valores iniciais para cada testes de permeação. A solução padrão de ferro II utilizada para preparar a solução de 0,4 mg/l foi adquirida da empresa da marca SPECSOL e possui a concentração de 1000 mg/l, considerando para cada 1 ml de amostra 1 mg de ferro II. A solução padrão é acidulada com ácido nítrico, logo o pH da solução de estudo precisou ser ajustada para 7,0 com o auxílio de hidróxido de sódio 10%, adicionado no reservatório da solução. Amostras de 10 ml foram coletadas no permeado das membranas e analisados em intervalos de 1 hora de filtração.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 COMPOSIÇÃO E PREPARO DAS MEMBRANAS

Um dos métodos de modificar a estrutura das membranas é através da viscosidade da solução. As soluções preparadas com lignina, tiveram um incremento na viscosidade em relação as membranas de polisulfona pura. Nas membranas produzidas com 10% de lignina, houve mudança na inclinação da curva de viscosidade (figura 4.1), a partir da concentração aproximada de 18%. Acima dessa concentração, obteve-se membranas mais densas, e abaixo desta concentração membranas mais porosas. Para elaboração da curva de viscosidade, foram usadas soluções de polisulfona a 10%, 15%, 20% e 25% respectivamente. Na tabela 4.1, estão apresentados os resultados de viscosidade nas concentrações mencionadas.

Viscosidades das soluções de Polisulfona – lignina					
PSU+lig	Viscosidade	Velocidade	Torque	Tensão de cisalhamento	Taxa de cisalhamento
(%)	(mPas)	(RPM)	(%)	(N/m ²)	(1/segundo)
10%	69,29	20,00	46,2	1,83	26,40
15%	301,74	5,00	50,3	2,00	6,60
20%	1589,66	40,00	52,9	0,00	0,00
25%	15056,66	5,00	50,2	0,00	0,00

Tabela 4.1 - Resultados da viscosidade das soluções de polisulfona com lignina.
Fonte: O autor (2023)

A partir dos resultados de viscosidade e determinação da concentração crítica, foram escolhidas as concentrações de 15 e 20% de polisulfona sendo, variando a concentração de lignina entre 5 e 15%. A lignina foi adicionada, em relação a massa do PSU. Membranas produzidas fora dessa concentração apresentaram, ou aparência mais frágil, quando feitas com concentrações menores, ou muito espessas e densas, quando produzidas em concentração mais altas. Em concentrações acima de 25% m/m de polisulfona não houve fluxo de água através da membrana até o limite da unidade experimental (6 bar), já membranas com 15% m/m de PSU rasgavam com grande facilidade.

Na tabela 4.2 estão a composição das membranas escolhidas para análise.

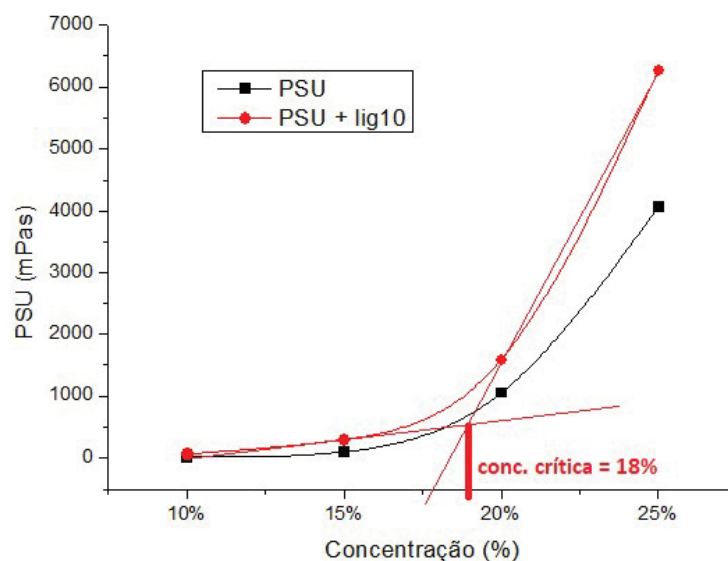


Figura 4.1 - Concentração de emaranhamento da polisulfona + lignina.

Fonte: O autor (2023).

O aumento na viscosidade nas membranas com lignina pode representar um incremento da lignina como reforço na membrana, o que aumenta o impedimento cinético e dificulta a troca de solvente como banho de não-solvente. Logo, a formação da estrutura tende a ficar mais densa, porém com poros. Durante a preparação das membranas, houve a formação de poros na membrana devido a saída da lignina no banho não solvente. Nas membranas produzidas com 15% de lignina na massa de polisulfona, grande quantidade de lignina precipitou no banho não solvente, porém em menor quantidade na membrana com 20% de polisulfona. A avaliação da morfologia resultante das membranas mostrou a estrutura dos poros e será apresentada a seguir.

Concentração das Soluções de polisulfona com lignina PSU-lig			
Amostra	PSU	Lignina	NMP
PSU15%lig5%	14,25 %	0,75 %	85 %
PSU15%lig15%	12,75 %	2,25 %	85 %
PSU20%lig5%	19,0%	1,0%	80 %
PSU20%lig15%	17,0%	3,0%	80 %

Tabela 4.2 – Composição das membranas de polisulfona e lignina usadas no estudo.

Fonte: O autor (2023).

4.2 MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS

4.2.1 Micrografia eletrônica da superfície das membranas

Nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) a superfície das membranas com 15% de polisulfona, sem lignina, não apresentaram poros (figura 4.1), enquanto as com 5 e 15%, apresentaram poros bem definidos com tamanho variado. O formado esférico nodular dos poros ficou destacado nas membranas conforme figuras 4.2 e 4.3.

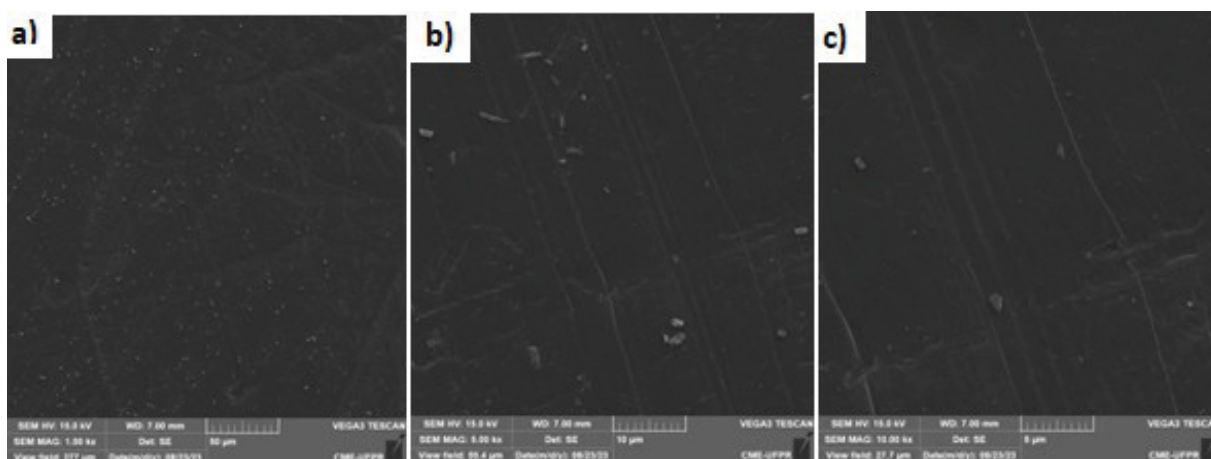


Figura 4.2 – Micrografia da superfície das membranas com 15% polisulfona sem lignina, nas ampliações 1000x (a) 5000x (b) 10000x (c), usadas no estudo. Fonte: O autor (2023).

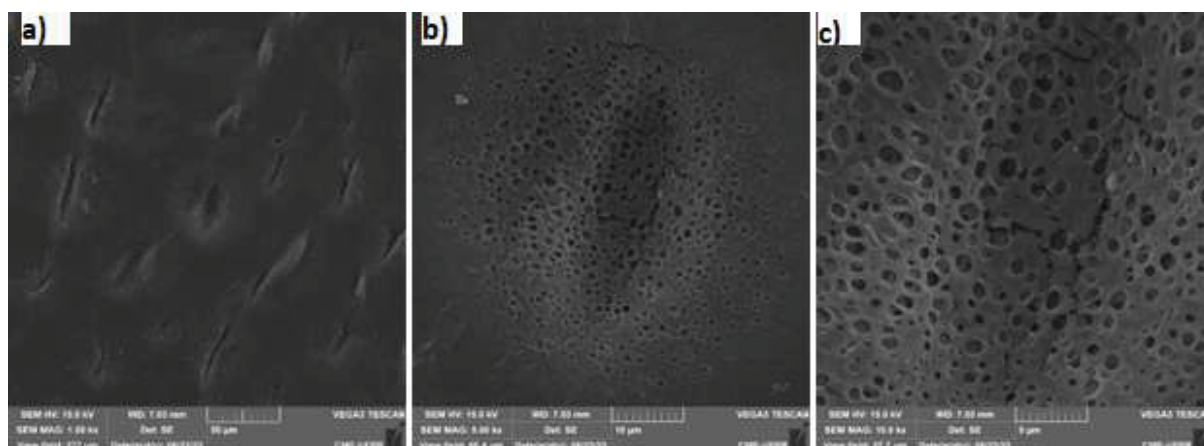


Figura 4.3 - Micrografia da superfície das membranas com 15% de polisulfona e 5% de lignina, nas ampliações 1000x (a) 5000x (b) 10000x (c), usadas no estudo. Fonte: O autor (2023).

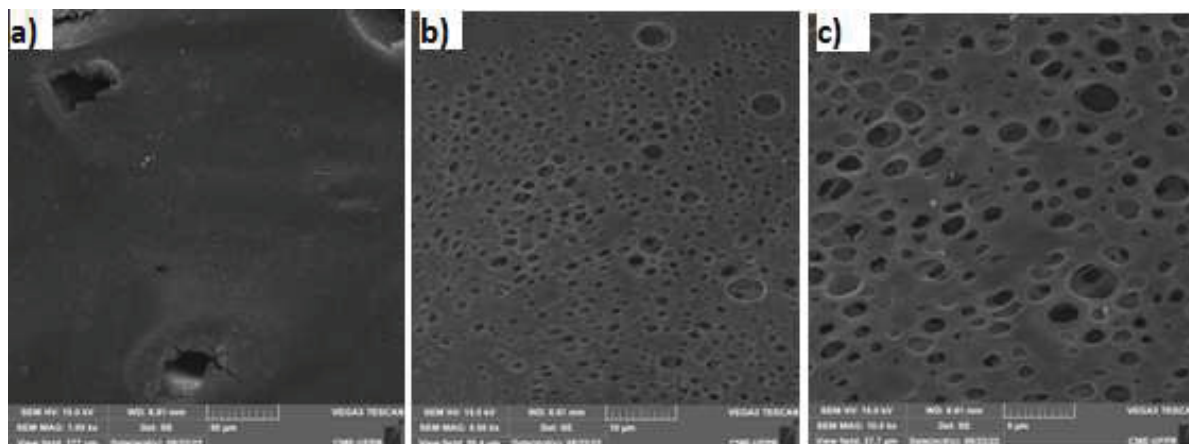


Figura 4.4 – Micrografia da superfície das membranas com 15% de polisulfona e com 15% de lignina, nas ampliações 1000x (a) 5000x (b) 10000x (c), usadas no estudo. Fonte: O autor (2023).

A formação dos poros na superfície está bastante ligada a composição da membrana, já que esta influencia a viscosidade da solução que pode ou não inibir a formação porosa. As membranas com 20% de polisulfona, não apareceram poros na superfície, nem mesmo em concentrações de 15% de lignina, como mostram as figuras 4.4, 4.5 e 4.6.

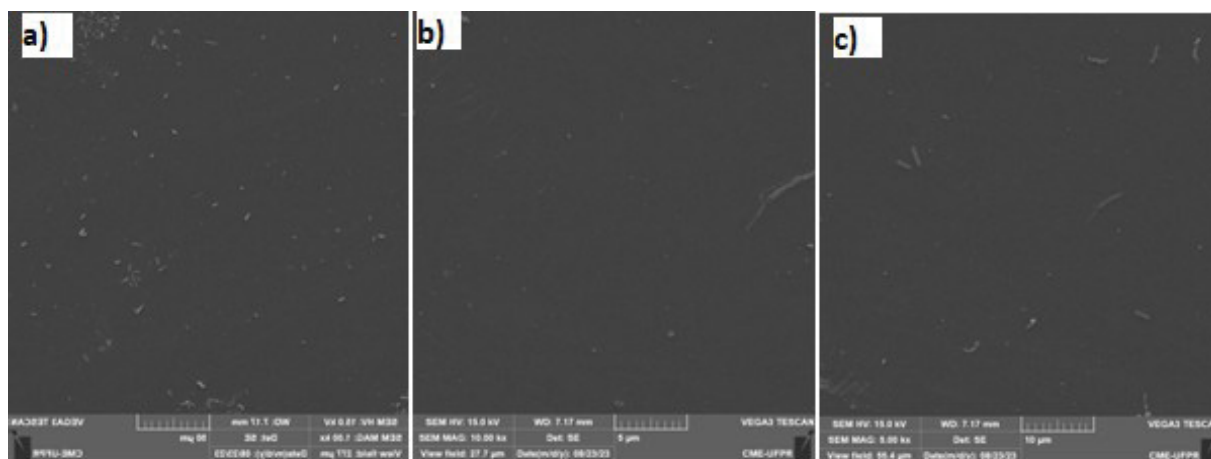


Figura 4.5 - Micrografia da superfície das membranas com 20% polisulfona sem lignina nas ampliações 1000x (a) 5000x (b) 10000x (c), usadas no estudo. Fonte: O autor (2023).

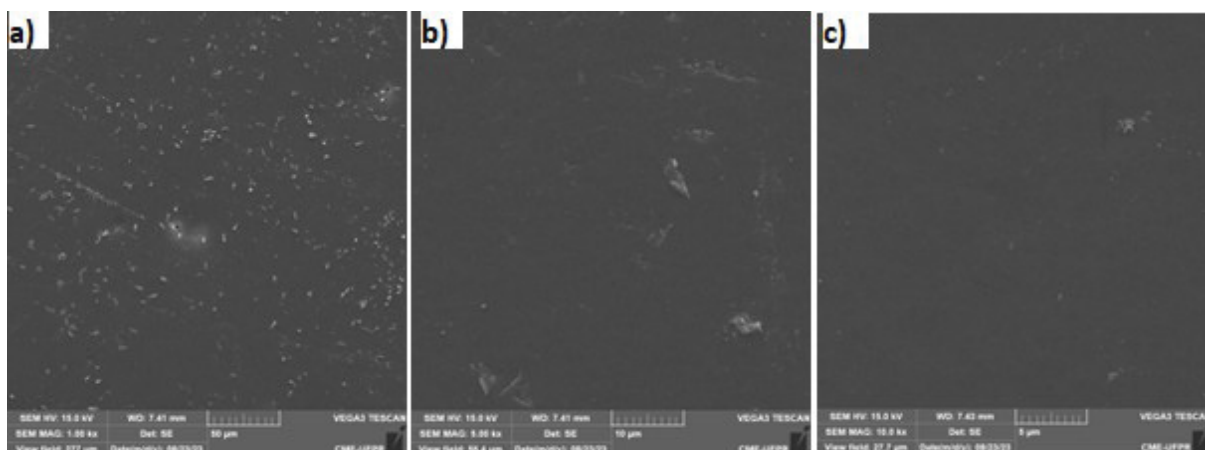


Figura 4.6 - Micrografia da superfície das membranas com 20% polisulfona com 5% de lignina nas ampliações 1000x (a) 5000x (b) 10000x (c), usadas no estudo. Fonte: O autor (2023).

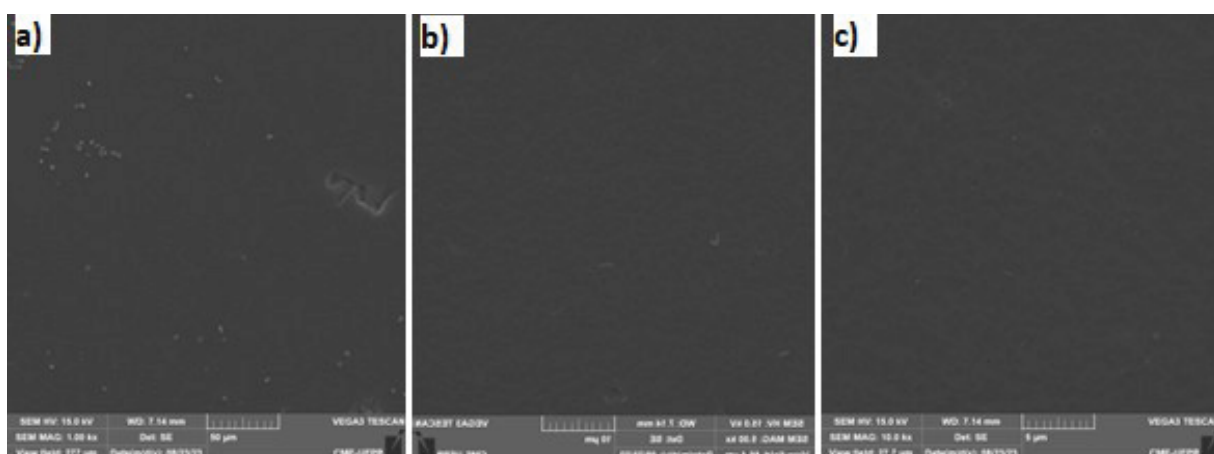


Figura 4.7 - Micrografia da superfície das membranas com 20% polisulfona com 15% de lignina nas ampliações 1000x (a) 5000x (b) 10000x (c), usadas no estudo. Fonte: O autor (2023).

A formação densa na superfície das membranas funciona como uma barreira seletiva, onde há melhora na separação de substâncias por meio difusivo de transporte. As imagens que possibilitam a avaliação da espessura da camada superficial das membranas e a formação assimétrica, estão apresentadas nos cortes transversais apresentados nas figuras 4.8 e 4.9.

4.2.1 Micrografia eletrônica do corte transversal das membranas

Todas as membranas avaliadas mostraram formação assimétrica, com poros progressivamente maiores ao longo da estrutura. A espessura das membranas com 15% m/m de polisulfona e 0%, 5% e 15% m/m de lignina, foi de 130, 140 e 148 μm , respectivamente e estão destacadas na figura 4.8.

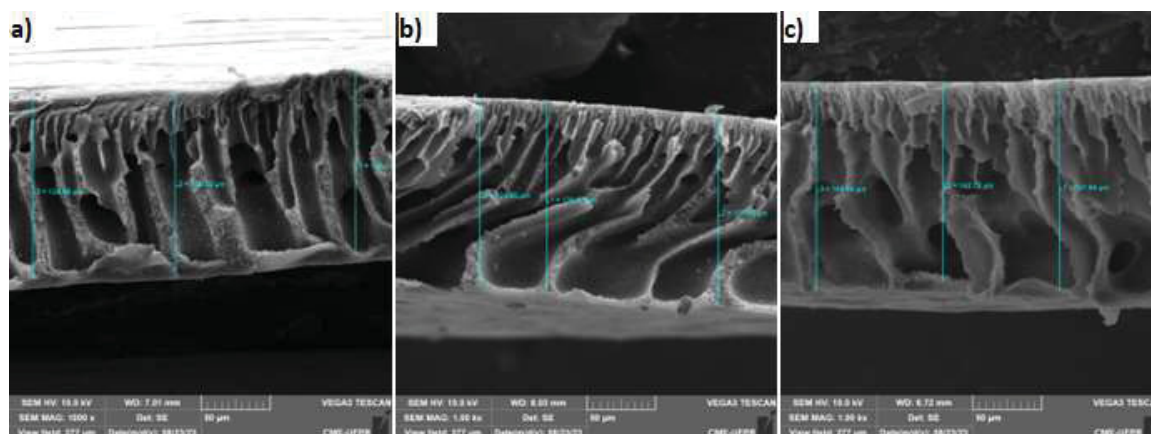


Figura 4.8 - Corte transversal e espessura das membranas com 15% polisulfona e sem lignina (a), com 5% de lignina (b), e com 15% de lignina (c), usadas no estudo. Fonte: O autor (2023).

As membranas com 20% de polisulfona (0%, 5% e 15% de lignina), apresentaram espessura de 135, 117 e 148 μm , e houve alteração no formato dos poros com a presença da lignina. A formação de poros alongados, nas membranas contendo lignina, começam em um lado da membrana e vão até o outro lado. Isso não ocorre com a membranas com PSU pura, conforme mostra a figura 4.9.

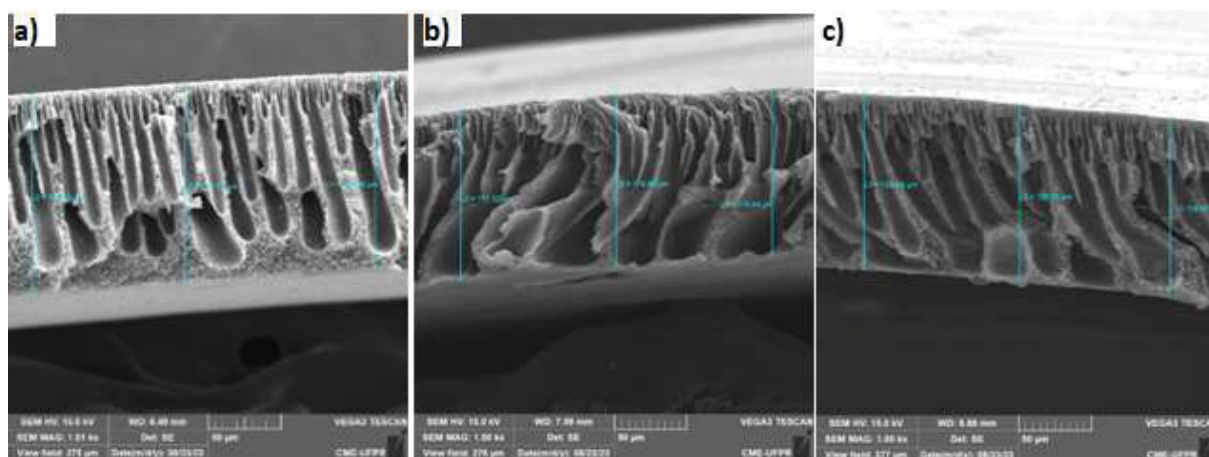


Figura 4.9 – Corte transversal e espessura das membranas com 20% polisulfona e sem lignina (a), com 5% de lignina (b), e com 15% de lignina (c), usadas no estudo. Fonte: O autor (2023).

4.3 ÂNGULO DE CONTATO

As membranas apresentaram resultados de ângulos de contato distintos, conforme a variação da concentração do polímero e da lignina na sua composição. Em concentrações mais baixas de polímero, tiveram aumento no ângulo de contato, enquanto as membranas com 20% m/m não variaram em relação a polisulfona pura e as aditivadas com lignina. Como a rugosidade tem grande influência no comportamento do ângulo sobre a superfície das membranas, a maior concentração de polímero apresentou superfícies mais densas, com menor porosidade na superfície, mesmo variando a concentração de lignina. Na tabela 4.10, estão dispostos os valores nos ângulos de contato obtidos, caracterizando as membranas como hidrofílicas, sendo que, valores acima de 90°, tem carácter hidrofóbico o que favorece a incrustação na membrana.

Variação no ângulo do ângulo de contato das membranas – Método Gota Sessão				
Amostra	Ângulo de Contato (°)	Volume da gota (µL)	Ponto Contato (r)[mm]	Ponto Contato (l)[mm]
PSU15	67,75	11,631	4,4	8,7
PSU15lig5	68,26	11,621	4,5	8,8
PSU15lig15	80,01	12,211	4,5	8,6
PSU20	54,24	14,538	4,1	9,3
PSU20lig5	57,57	14,758	3,9	9,0
PSU20lig15	54,78	14,936	3,9	9,1

Figura 4.10 –Valores de ângulo de contato obtidos a partir das membranas compostas com lignina. Fonte: O autor (2023).

A rugosidade superficial ou a heterogeneidade de um substrato também podem causar desvios no ponto de contato ao longo da linha de contato trifásica. Além disso, a dependência do ângulo de contato, no perfil da gota também causa um problema sistemático do método. A afinidade das membranas com a água pode ser avaliada através de métodos com menor influência da rugosidade, mais indicados para membranas mais abertas (Hebbbar et al, Driolli et al, 2010).

4.4 PERMEÂNCIA HIDRAULICA E SELETIVIDADE DE FERRO

4.4.1 Fluxo e Permeância hidráulica

A avaliação do fluxo de água, através das membranas é representada pelos gráficos da figura 4.11, a permeância hidráulica é o coeficiente angular da reta de variação no fluxo, nas pressões 2, 4 e 6, e está descrito na tabela 4.10.

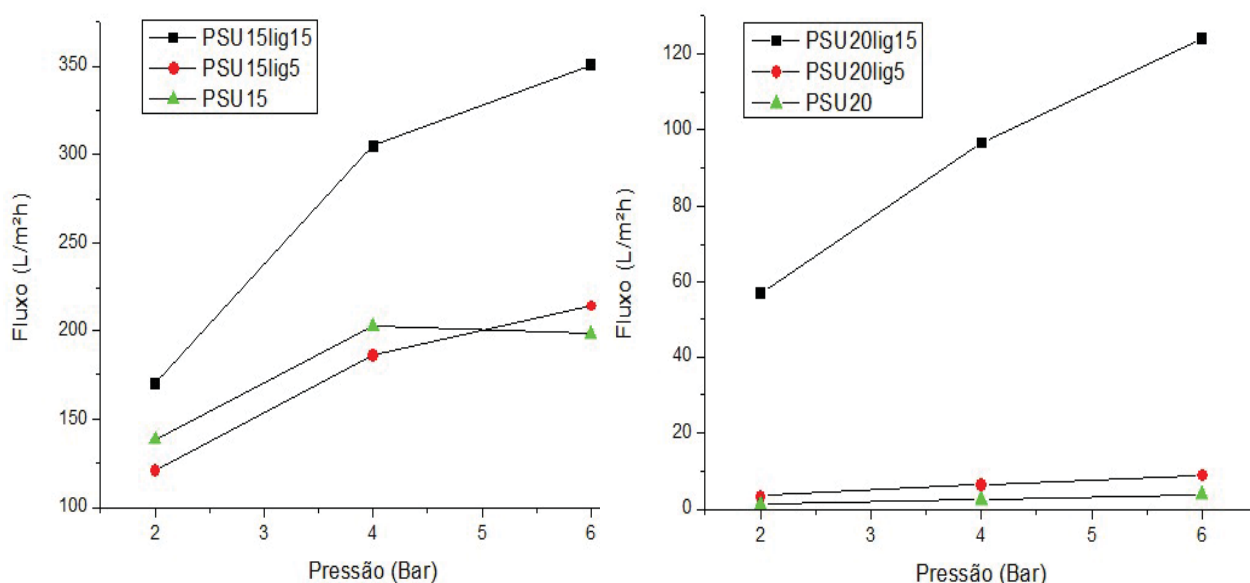


Figura 4.11 - Variação do fluxo de água das membranas produzidas com polisulfona e lignina. (à esquerda com 15% de polisulfona, à direita 20% de polisulfona). Fonte: O autor (2023)

O fluxo de água aumentou, com o aumento da lignina na composição com polisulfona a 20%. O fluxo de água, a pressão de 2 bar, foi de 1,27 L.m⁻²h⁻¹ com a polisulfona pura, para 3,42 L.m⁻²h⁻¹ com a adição de com 5% m/m de lignina, para 57,22 L.m⁻²h⁻¹ com a adição de 15% m/m de lignina. Esse aumento acompanhou o aumento da pressão conforme descreve a Lei de Darcy, apresentando fluxos a 4 bar de 6,38 e 96,56 L.m⁻²h⁻¹, para 5 e 15% m/m de lignina, e, fluxos a 6 bar de 9,00 e 124,00 L.m⁻²h⁻¹ a 5 e 15% m/m. As membranas com 15% m/m de polisulfona tiveram redução da permeância apesar do aumento do fluxo, isto se deve a compactação ocasionada pela estrutura mais porosa da membrana. Esse efeito não aconteceu com as membranas de 20% m/m, que apresentaram uma estrutura robusta dos poros e superfície densa.

As membranas com 20% m/m de polisulfona tiveram aumento no fluxo com a presença da lignina e valores de permeância próximos a $17 \text{ L.m}^{-2}\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, valores estes que são comparados a processos de ultrafiltração (Wagner, 2001).

Valores encontrados de fluxo e permeância das membranas				
PSU-LIG	Fluxo Água Pura ($\text{L.m}^2.\text{h}$)			Permeância Hidráulica ($\text{L/m}^2\text{h.bar}$)
Pressão (Bar)	2 bar	4 bar	6 bar	
15% - 0	170,22	304,78	350,85	37,70
15%- 5%	121,20	185,72	214,25	23,26
15% - 15%	138,48	202,30	198,32	21,21
20% - 0	1,27	2,56	3,82	0,65
20% - 5%	3,42	6,38	9,00	1,40
20% - 15%	57,22	96,56	124,00	16,69

Tabela 4.12 – Valores encontrados de fluxo e permeância das membranas. Fonte: O autor (2023).

Na tabela 4.2 está descrita a análise de variáveis (ANOVA) utilizada para obter uma interpretação dos resultados e discutir a diferença significativa dos entre as médias do fluxo de água pura. Os valores muito baixos de P rejeitam a hipótese de não haver nenhuma diferença entre as médias de fluxo, indicam que, pelo menos houve diferença em uma média dos fluxos com a adição da lignina. O teste F, mostrou maior variação entre as amostras, do que entre os grupos. Para saber a significância desta variação entre as médias das amostras, o teste de Tukey foi utilizado.

Os pares das médias foram avaliados. Na comparação dos pares das médias entre as membranas de polisulfona pura com as membranas aditivadas com lignina, o módulo dos pares polisulfona pura/ lignina tiveram maior significância, a médias dos pares com ligninda (tabela 4.3). Esse comportamento se repetiu no teste de Tukey feito para os resultados obtidos pela membrana com 20% de polisufona, e estão apresentados na tabela 4.4.

ANOVA – Avaliação de variáveis com duplo fator e 3 repetições 15 %						
<i>PSU15%</i>	<i>Soma dos quadrados</i>	<i>Grau de Liberdade</i>	<i>Média dos Quadrados</i>	<i>Teste F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Amostra	61780,31	2	30890,15	17,94	0,000051898	2,623947
Colunas	58461,20	2	29230,60	16,97	0,000072034	2,623947
Interações	12381,03	4	3095,26	1,80	0,173402363	2,285772
Dentro	30999,96	18	1722,22			

ANOVA – Avaliação de variáveis com duplo fator e 3 repetições 20 %						
<i>Fonte da variação</i>	<i>Soma dos quadrados</i>	<i>Grau de Liberdade</i>	<i>Média dos Quadrados</i>	<i>Teste F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Amostra	46722,3	2	23361,15	108,5368	0,0000000000905	2,623947
Colunas	2830,12	2	1415,06	6,574421	0,0071858041970	2,623947
Interações	3985,983	4	996,4958	4,629756	0,0095535265413	2,285772
Dentro	3874,27	18	215,2372			

Tabela 4.2 - (ANOVA) Análises de variáveis com duplo fator
 Fonte: O autor (2023)

Teste de Tukey – Membranas com 15% de polisulfona					
Diferença significativa mínima (DSM) 15% Polisulfona			86,5	Significância da diferença	
<i>PSU 15% a 2 bar</i>	<i>Média 1</i>	<i>Média 2</i>	<i>Módulo</i>	<i>a = pouca diferença; b = muita diferença.</i>	
0 - 5%	170,22	121,20	49,03	a	
5% -15	121,20	138,48	17,29	a	
0-15%	170,22	138,48	31,74	a	
<i>PSU 15% a 4 bar</i>	<i>Média 1</i>	<i>Média 2</i>	<i>Módulo</i>	Significância da diferença	
0 - 5%	304,78	185,72	119,06	b	
5% -15	185,72	202,30	16,57	a	
0-15%	304,78	202,30	102,48	b	
<i>PSU 15% a 6 bar</i>	<i>Média 1</i>	<i>Média 2</i>	<i>Módulo</i>	Significância da diferença	
0 - 5%	350,85	557,17	206,32	b	
5% -15	214,25	198,32	15,93	a	
0-15%	350,85	198,32	152,53	b	

Tabela 4.3 Diferença mínima significativa (DMS) das membranas de polisulfona 15% e lignina, designada pelo teste de Tukey. Fonte: O autor (2023).

Teste de Tukey – Membranas com 15% de polisulfona				
Diferença significativa mínima (DSM) 20% Polisulfona			30,6	Significância da diferença
PSU 20% a 2 bar	Média 1	Média 2	Módulo	a = pouca diferença; b = muita diferença
0 - 5%	1,27	2,56	49,03	a
5% -15	2,56	3,82	17,29	a
0-15%	1,27	3,82	31,74	a
PSU 20% a 4 bar	Média 1	Média 2	Módulo	Significância da diferença
0 - 5%	3,42	6,38	119,06	b
5% -15	6,38	9,00	16,57	a
0-15%	3,42	9,00	102,48	b
PSU 20% a 6 bar	Média 1	Média 2	Módulo	Significância da diferença
0 - 5%	57,22	96,56	206,32	b
5% -15	96,56	124,00	15,93	a
0-15%	57,22	124,00	152,53	b

Tabela 4.4 – Diferença mínima significativa (DMS) entre os pares das médias de fluxo das membranas de polisulfona 20% e lignina (5-15%), designada pelo teste Tukey. Fonte: O autor (2023).

Estão apresentados na tabela 4.8, os valores das médias, o desvio padrão e o erro dos experimentos realizados nas pressões 2, 4 e 6 bar, assim como a representação gráfica da média e do erro na figura 4.5.

Média, desvio padrão e erro do fluxo das membranas				
	Pressão	2 bar	4 bar	6 bar
PSU15Lig0	Média	170,22	304,78	350,85
	Desvio padrão	35,94	31,28	59,48
	Erro	20,75	18,06	34,34
PSU15Lig5	Média	19,56	17,78	33,28
	Desvio padrão	17,00	13,64	26,76
	Erro	9,82	7,88	15,45
PSU15Lig15	Média	138,48	202,30	198,32
	Desvio padrão	22,00	15,67	35,84
	Erro	12,70	9,05	20,69
PSU20Lig0	Média	1,27	2,56	3,82
	Desvio padrão	0,33	0,67	1,13
	Erro	0,19	0,39	0,65
PSU20Lig5	Média	3,42	6,38	9,00
	Desvio padrão	1,73	3,61	4,98
	Erro	0,99	2,08	2,87
PSU20Lig15	Média	138,48	202,30	198,32
	Desvio padrão	22,00	15,67	35,84
	Erro	12,70	9,05	20,69

Tabela 4.5 - Valores de Média, desvio padrão e erro padrão dos experimentos de fluxo das membranas. Fonte: O autor (2023).

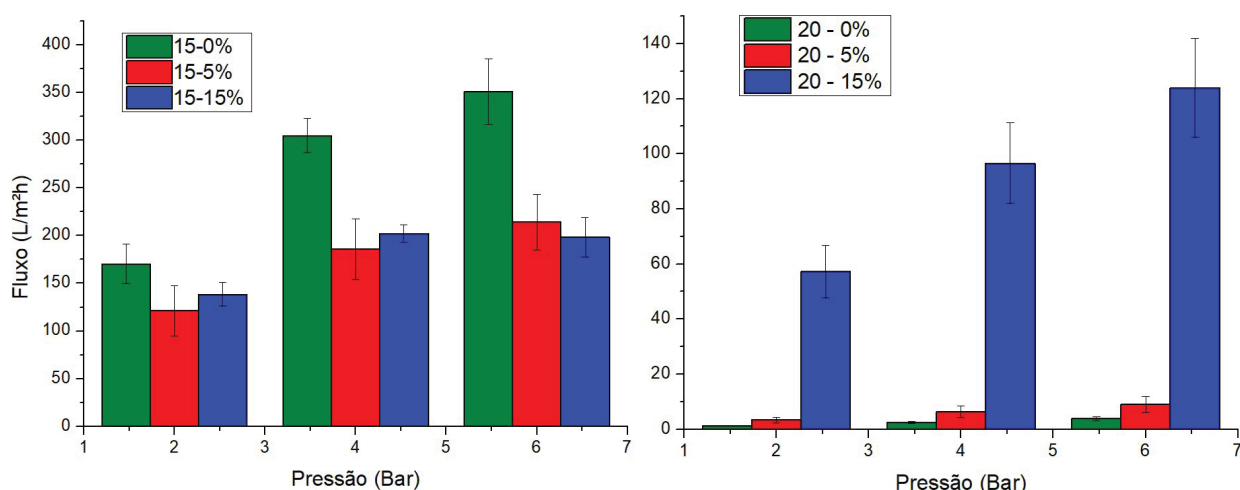


Figura 4.13 – Valores de médios de fluxo de água representação do erro nas pressões 2, 4 e 6 bar.

Fonte: O autor (2023).

4.4.1 Rejeição de Ferro

A rejeição de ferro pelas membranas apresentou valores altos, com maior retenção das membranas constituídas por 20% de polisulfona. Apesar de menor, houve rejeição considerável das membranas porosas com 15% de polisulfona entre 35 – 50%, porém as membranas aditivadas com lignina, apresentaram valores superiores à polisulfona pura. Os resultados alcançados representam 45% de aumento na rejeição de ferro pelas membranas aditivadas com lignina a 2 bar, saltando para 69% o ganho na pressão de 6 bar. As membranas com 20% de polisulfona tiveram rejeição entre 76% e 100%, devido à maior resistência causada pelo transporte difusivo causado pela concentração da membrana. Em comparação às membranas com 20% de polisulfona aditivadas com lignina, o aumento da rejeição foi discreto. Os resultados da rejeição de ferro, apresentada pelas amostras, estão dispostas na tabela 4.6.

Valores de rejeição de ferro pelas membranas PSU – Lig			
PSU-LIG	Rejeição (%)		
Pressão (Bar)	2	4	6
15% - 0	35%	50%	45%
15%- 5%	51%	49%	76%
15% - 15%	53%	84%	78%
20% - 0	76%	76%	76%
20% - 5%	76%	76%	100%
20% - 15%	76%	100%	100%

Tabela 4.6 - Resultados de rejeição obtidas pelas membranas
Fonte: O autor (2023).

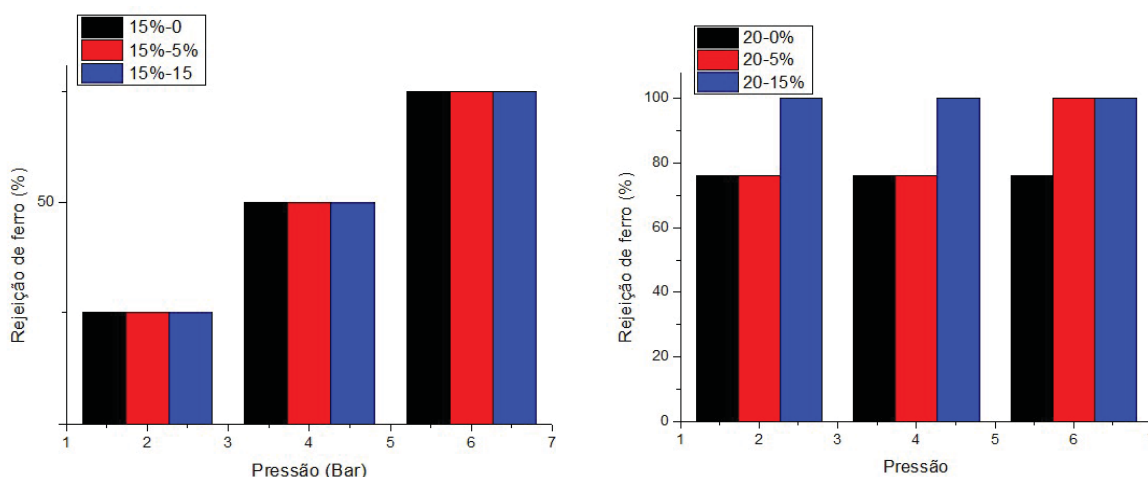


Figure 4.14 - Representação gráfica da rejeição de ferro pelas membranas produzidas
Fonte: O autor (2023).

O aumento da rejeição de ferro foi constatado nas pressões mais elevadas. A concentração maior de polisulfona, também teve uma contribuição para o aumento da seletividade. As membranas apresentaram formação avermelhada de ferro na superfície, que saiu facilmente com lavagem de água. A alta rejeição de ferro nas membranas produzidas a 20% m/m mostrou a relevância da camada seletiva na separação de compostos ferrosos, pois garante a exclusão de hidróxidos, que são removidos da água pelo tamanho. Apesar na rejeição das membranas a 15% m/m ser menor, conciliar a remoção de ferro a um alto fluxo de permeado, mostra boa perspectiva de aplicação e abre a possibilidade de aumentar a rejeição de ferro por membranas produzidas com lignina.

5. CONCLUSÃO

A adição da lignina nas soluções para fabricação de membranas pelo método de inversão de fases, proporcionou um incremento na viscosidade com a polisulfona. Essa característica, desejável em aditivos usados nas membranas, ajuda a redução de defeitos, principalmente em membranas porosas, que precisam conciliar uma estrutura assimétrica constituída por uma camada fina e densa na superfície, além de poros maiores, para melhorar o escoamento do fluxo de água. Na concentração de 15% de polisulfona, as membranas com lignina ficaram mais porosas na superfície, chamando a atenção para a estrutura nodular esférica predominante dos poros. Nesse tipo de estrutura a separação é favorecida pelo tamanho da partícula, caracterizando membranas aplicáveis em processos de micro filtração e ultrafiltração. Promover a porosidade dessas membranas reduz a pressão transmembrana necessária para remover solutos da água, e também traz benefícios a processos de retro lavagem e despolarização da camada sobre a superfície da membrana

Por outro lado, as membranas com lignina, em concentrações de 20% de polisulfona, mostraram menor porosidade na superfície, apresentando formação densa predominante e com poucos poros presentes. Vale destacar, que esses poros apresentaram a mesma formação esférica nodular nas membranas aditivadas com lignina, mas em menor quantidade. A pressão transmembrana diminui com a adição de lignina, produzindo fluxos maiores de permeado que as membranas puras com 20% de polisulfona.

Durante o processo de inversão de fases a lignina tem comportamento característico de precipitar no fundo banho de não-solvente de forma insolúvel, isso propicia uma alternativa na formação de poros em membranas produzidas por esse método. As membranas produzidas com 5% de lignina, em relação a massa de polisulfona, apresentaram menor formação porosa, e menor presença de precipitado no banho. Já as membranas com 15% de lignina, apresentaram maior porosidade, e maior precipitado de lignina, sendo passível de estudo o reaproveitamento dessa lignina precipitada no banho, a fim de produzir membranas com um biopolímero não tóxico e reaproveitável.

Algumas análises térmicas são indicadas para entender melhor a interação da lignina com a composição da polisulfona, depois da inversão de fase. A avaliação por TGA-DSC e TGA-DTA são técnicas que produzem informações a fim de prever a variação da composição da lignina, considerando suas perdas no banho não solvente, e também as ligações entre a polisulfona e o aditivo.

A avaliação da afinidade das membranas produzidas com lignina pela água, teve grande influência da rugosidade da superfície. As membranas produzidas com 15% de polímero tiveram aumento de ângulo de contato em relação a polisulfona pura. Enquanto nas membranas produzidas com 20% de polisulfona, não houve variação do ângulo de contato. O método de ângulo de contato sobre interferência da rugosidade quando pretende avaliar o carácter hidrofílico de superfícies rugosas, porém métodos complementares que levam em conta a rugosidade do material, podem trazer resultados mais precisos relacionados a hidrofiliidade.

Além dos ensaios relacionados a superfície da membrana, a avaliação de fluxo de água e permeabilidade mostraram valores que correspondem a membranas de ultrafiltração de nano filtração. O fluxo reduziu consideravelmente com o aumento da concentração de polisulfona de 15 para 20%, e devida a camada densa formada na membrana de 20%, aumentou a resistência ao transporte de água pura através das membranas. As membranas mais porosas, a 15%, atingiram fluxos maiores que 150 L/m²h em apenas 2 bar de pressão, enquanto na concentração de 20%, o fluxo máximo obtido foi 120 L/m².h, sendo necessário 6 bar de pressão para conseguir esse fluxo. A influência da lignina se destacou na concentração de 15%, onde apresentou fluxos acima de 350 L/m²h, a 6 bar, e maiores que 60 L/m²h, para concentração de 20% do polímero.

A permeância hidráulica das membranas teve aumento com a adição da lignina na membrana de 20%. A redução do fluxo em membranas de 15%, é devido o efeito da pressão, na compactação das membranas. A alta porosidade das membranas diminui a resistência mecânica, propiciando o esmagamento dos poros e redução no fluxo com aumento da pressão. A limitação da pressão para minimizar a compactação e o aumento do fluxo de água na célula de permeação, são melhorias necessárias para os experimentos futuros de fluxo e permeabilidade.

As membranas aditivadas com lignina, tiveram alta rejeição ao ferro na concentração inicial de 0,4 mg/l, como ferro solúvel. Estas, conseguiram reduzir o ferro a valores menores que 0,1 mg/l, o que possibilitam a utilização dessas membranas como opções para pré-tratamento de sistema de dessalinização de água, onde o ferro é limitante para utilização de sistema de nano filtração e osmose inversa. Na composição com 20% de polisulfona, a rejeição foi maior do que as com 15% de polisulfona, o que mostra a influência do aumento da pressão transmembrana devido processo difusivo na separação, mais eficiente. Porém a adição de lignina se refletiu num aumento na rejeição de ferro em relação a polisulfona pura, quando adicionada em 15% da massa do polímero. A remoção do ferro foi constatada também, em membranas com 15% de polisulfona, porém, com remoções mais modestas, as avaliações positivas estão na relação feita entre a rejeição e a produção de permeado, e é destacado o aumento da rejeição de ferro em relação a polisulfona pura.

Para avaliações futuras do uso da lignina na formulação de membranas para remover ferro, importante destacar algumas sugestões como:

- Diminuir a variação na espessura das membranas produzidas, melhorando a laminação do filme na placa de vidro;
- Aumentar o fluxo tangencial dentro da célula de permeação para evitar compactação e resistências alheias as atribuídas a membrana;
- Fazer ensaios de caracterização térmica nas membranas para avaliar a composição e, após o teste de rejeição de ferro, para avaliar o ferro retido nas membranas;
- A preparação de partículas de lignina para melhorar a dispersão no polímero e promover maior interação na massa do material final.
- Avaliar capacidade de adsorção de ferro pela lignina pura através de métodos cinéticos e isotermas de adsorção.
- Produzir membranas com materiais a partir de celulose, com solventes menos agressivos ao meio ambiente.

6. REFERÊNCIAS

AHMAD, A., ALSHAMMARI, M. B.; Livro: Nano filtration Membrane for Water Purification - Sustainable Materials and Technology, 04 de fevereiro de 2023, Disponível em: ISBN: 978-981-19-5315-6

AL-SHAELI, M., AL-JUBOORI, R. A., AL AANI, S., LADEWIG, B. P., & HILAL., N (2022). Artigo: Natural and recycled materials for sustainable membrane modification: recent trends and prospects, *Science of the Total Environment*, 16 mai. 2022, v. 838. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156014>

BAKER, R. W.; Livro: Membrane Technology and Applications, 2ªed. 2004. Disponível em: ISBN:9780470020395.

CHAKRABARTY, B., GHOSHAL., A. K.; PURKAIT, M. K; Artigo: Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive, *Journal of Membrane Science*, 2008, v.315, p. 36–47. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.02.027>

CHEN, H., QU, X., LIU, N., WANG, S., CHEN, X., & LIU, S (2018). Study of the adsorption process of heavy metals cations on Kraft lignin. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 139, 248–258. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.028>

CHEREMISINOFF, PAUL N; Livro: Handbook of water and wastewater treatment technology, 1995. Disponível em: ISBN: 1351441884.

CHUNG, T.; FENG, Y.; Livro: Hollow Fiber Membrane: Fabrication and Applications; 1ªed.; 2021; ISBN: 9780128218914.

DRIOLI E.; GIORNO L.; Livro: Comprehensive Membrane Science and Engineering; v.1 2010 Elsevier. Disponível em: ISBN: 978-0-444-53204-6.

DuPont FilmTec™ Reverse Osmosis Membranes Technical Manual; 2022 (Form No. 45-D01504-en), Chapter 2, "Water Chemistry and Pretreatment.". Disponível em: <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/RO-NF-FilmTec-Manual-45-D01504-en.pdf>

GHIGGI, F. F.; Dissertação: Preparo e Caracterização de Membranas de Ultrafiltração de Polietersulfona/Ftaloil-quitosana com Propriedade Antifouling, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de engenharia química, Ponto Alegre RS, 2014. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/114981>

HANNA® Instruments Brasil Exp. E Imp. LTDA, 2017. Disponível em: <https://hannainst.com.br/produto/hi746-checker-ferro-faixa-baixa/>

HAO, S., JIA, Z., WEN, J., LI, S., PENG, W., HUANG, R., & XU, X.; Artigo: Progress in adsorptive membranes for separation – A review. *Separation and Purification Technology*; 2021, v. 255. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117772>

HAO, Z., LI, C., YU, J., ZHANG, X., RAN, F., DAI, L., SHEN, Z., QIU, Z.; WANG, J.; Artigo: Lignin particles as green pore-forming agents for the fabrication of microporous polysulfone membranes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 30 jun. 2023, p. 241. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124603>.

HARBERT, A. C.; NOBREGA, R.; BORGES, C. P.; Livro: Processos de separação por membranas, editora: E-papers, 2006. Disponível em: ISBN 85-7650-085-X.

HEBBAR, R.S.; ISLOOR, A.M.; ISMAIL A.F; Livro: Membrane Characterization, 2017, p. 219-255 c.12, Contact Angle Measurements. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00012-7>

HUNG, W. L., WANG, D. M., LAI, J. Y., & CHOU, S. C., Artigo: On the initiation of macrovoids in polymeric membranes - Effect of polymer chain entanglement. *Journal of Membrane Science*, 2016 505, 70–81. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.01.021>

ISMAIL, N. M., JAKARIAH, N. R., BOLONG, N., ANISSUZAMAN, S. M., NORDIN, N. A. H. M., & RAZALI, A. R.; Artigo: Effect of Polymer Concentration on the Morphology and Mechanical Properties of Asymmetric Polysulfone Membrane, *J. Applied Membrane Science & Technology*, 2017, V.21 33-44. Disponível em: <https://doi.org/10.11113/amst.v21i1.107>.

KAHRS, C., & SCHWELLENBACH, J.; Artigo: Membrane formation via non-solvent induced phase separation using sustainable solvents: A comparative study. *Polymer*, 2021, v. 186. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122071>

KIM, S., NAM, S. N., JANG, A., JANG, M., PARK, C. M., SON, A., HER, N., HEO, J., & YOON, Y.; Artigo: Review of adsorption–membrane hybrid systems for water and wastewater treatment. *Chemosphere*; 2022 v. 286; Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131916>

KOUISNI, L., GAGNÉ, A., MAKI, K., HOLT-HINDLE, P., & PALEOLOGOU, M.; Artigo: Lignoforce system for the recovery of lignin from black liquor: feedstock options, odor profile, and product characterization. *Acs Sustainable Chemistry and engineering*, v.4 (10), p. 5152–5159. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00907>

LI, Y., LI, F., YANG, Y., GE, B., & MENG, F.; Artigo: Research and application progress of lignin-based composite membrane. *Journal of Polymer Engineering*, 2021, v.41 (4), p.245–258. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/polyeng-2020-0268>

LOEB, S., & SOURIRAJAN, S; Artigo: Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, American Chemical Society; 1962; v38; p.117–132. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ba-1963-0038.ch009>.

MAGALHAES, W. L. E. Artigo: Lignina e nano celulose. *Revista Opiniões*, n. 49, p. 11-12, set./nov. 2017. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1076609>

MAGGAY, I. V., YU, M. L., WANG, D. M., CHIANG, C. H., CHANG, Y., & VENAULT, A.; Artigo: Strategy to prepare skin-free and macrovoid-free polysulfone membranes via the NIPS process. *Journal of Membrane Science*, 2020, ed. 655. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120597>

MULDER, M.; Livro: Basic Principles of Membrane Technology, Springer, ed. 2ª, 30 de Setembro 1996. ISBN: 0-7923-4248-8.

NABILAH, N. A., BASRI, H., HARUN, Z., ZAINI YUNOS, M., & PEI SEAN, G.; Artigo: *Comparative Study on Effect of PEG and PVP as Additives on Polysulfone (PSU) (Sciences & Engineering)* v.65:4, p.47–51, 15 de Novembro de 2013. Disponível em: www.jurnalteknologi.utm.my - eISSN 2180–3722.

NASEER, A., JAMSHAD, A., HAMID, A., MUHAMMAD, N., GHOURI, M., IQBAL, J., RAFIQ, S., KHURAM, S., & SHAH, N. S. Artigo: Lignin and lignin-based materials for the removal of heavy metals from waste water - An overview. *Zeitschrift fur Physikalische Chemichal*, 24 jun. 2018, v. 233, n 3, p. 315–345. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/zpch-2018-1209>

NASIR, A. M., GOH, P. S., ABDULLAH, M. S., NG, B. C., & ISMAIL, A. F. Artigo: Adsorptive nanocomposite membranes for heavy metal remediation: Recent progresses and challenges; *Chemosphere*; 2019, v. 232, p. 96–112. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.174>

NASROLLAHI, N., GHALAMCHI, L., VATANPOUR, V., KHATAEE, A., & YOUSEFPOOR, M; Artigo: Novel polymeric additives in the preparation and modification of polymeric membranes: A comprehensive review. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; 2022, v. 109, pp. 100–124. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.02.036>

NING, R. Y.; Artigo: Colloidal iron and manganese in water affecting RO operation; *Desalination and Water Treatment*; 22 de setembro de 2009, ed.12 p.162-168. Disponível em: <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.918>

PEREIRA, J. M.; Dissertação: Desenvolvimento e validação de um método não intrusivo para caracterizar a molhabilidade de superfícies com estruturas complexas utilizando a técnica 3D de microscopia confocal de fluorescência de varrimento a laser: Universidade Técnica de Lisboa, jun.2017. Disponível em: https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadfile/1970719973966540/joanapereira_68053_dissertacao.pdf

PEINEMANN, K.VI.; NUNES, S. P.; Livro: *Membrane for water treatment*, v. 4, 2010, Disponível em: ISBN: 978-3-527-31483-6.

PUCCA, PAULO TADEU PIMENTEL; Dissertação: Produção e caracterização de membranas de microfiltração e ultrafiltração pelo método de inversão de fases, utilizando polisulfona como matéria-prima. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2010. Acesso 2022-11-13. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/D.3.2010.tde-15022011-110433>

ROMAY, M., DIBAN, N., & URTIAGA, A.; Artigo: Thermodynamic modeling and validation of the temperature influence in ternary phase polymer systems. *Polymers*, 2021; v.13 n.5, p.1–20. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13050678>

SANTANDER, P., BUTTER, B., OYARCE, E., YÁÑEZ, M., XIAO, L. P., & SÁNCHEZ, J.; Artigo: Lignin-based adsorbent materials for metal ion removal from wastewater: A review. *Industrial Crops and Products*; 2021; v.167. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113510>

SARBATLY, ROSALAM HJ.; Livro: Membrane technology for water and wastewater treatment in rural regions, Engineering Science Reference, 2020. Disponível em: ISBN: 9781799826453.

SCHÄFER, A.I.; RICHARDS, B.S.; Artigo: Testing of a hybrid membrane system for groundwater desalination in an Australian national park/ Desalination 10 de Maio de 2005 ed.183 p. 55–62. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.05.007>

SINGH, R.; Livro: Membrane Technology and Engineer for Water Puritification: Application, Systems Design and Operation, 2ª ed. 2015. Disponível em: ISBN: 978-0-444-63362-0

STRATHMANN, H., KOCK, K.; AMAR, P.; BAKER, R.W.; Artigo: The formation mechanism of asymmetric membranes, *Desalination*, 1975, v.16 p. 179 – 203. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)82092-5](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)82092-5)

SUOTA, M. J., DA SILVA, T. A., ZAWADZKI, S. F., SASSAKI, G. L., HANSEL, F. A., PALEOLOGOU, M., & RAMOS, L. P.; Artigo: Chemical and structural characterization of hardwood and softwood lignoforcetm lignins; *Industrial crops and products*, 10 out 2021, v. 173. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114138>

WAGNER, J. B. Livro: Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints by Sc. Chem. Eng, Novembro 2001 2º ed., r.2. Disponível em: [https://wiki.duke.edu/download/attachments/13373207/1229223-+Lit-](https://wiki.duke.edu/download/attachments/13373207/1229223-+Lit-+Membrane+Filtration+Handbook.pdf)

[+Membrane+Filtration+Handbook.pdf](https://wiki.duke.edu/download/attachments/13373207/1229223-+Lit-+Membrane+Filtration+Handbook.pdf)

VAZ JR, S., MAGALHÃES W., COLNAGO L. A., OLIVEIRA LEAL, W. G. DE; Artigo: Metodologia de caracterização físico-química de Lignina Kraft: Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Agroenergia, 2020, e. 22, p. 27. ISSN: 2177-0395.

VILAKATI G, HOEK E, & MAMBA B.; Artigo: Investigating the Usability of Alkali Lignin as an Additive in Polysulfone Ultrafiltration Membranes. *BioResources*; 2015, v.10 n.2, p. 3079–3096. <https://doi.org/10.15376/biores.10.2.3079-3096View>

XIANG, H., MIN, X., TANG, C. J., SILLANPÄÄ, M., & ZHAO, F.; Artigo: Recent advances in membrane filtration for heavy metal removal from wastewater: A mini review. In *Journal of Water Process Engineering*, 2022 v. 49. Elsevier Ltd. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103023>

YONG, M., ZHANG, Y., SUN, S., & LIU, W.; Properties of polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane improved by lignin: Hydrophilicity and antifouling. *Journal of Membrane Science*, 7 jan.2019, v. 575, p. 50–59. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.01.005>

YU, L., YANG, F., & XIANG, M.; Artigo: Phase separation in a PSU/DMF/water system: A proposed mechanism for macrovoid formation. *RSC Advances*, 2014, v4, n.80, p. 42391–42402. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4ra06088a>

YU, T., ZHOU, J., LIU, F., XU, B. M., & PAN, Y.; Artigo: Recent Progress of Adsorptive Ultrafiltration Membranes in Water Treatment—A Mini Review. *Membranes*, 13 Mai 2022, v.12, n. 519. <https://doi.org/10.3390/membranes12050519>

ZADHOUSH, A.; MOUSAVI, S. M.; Artigo: Investigation of the relation between viscoelastic properties of polysulfone solutions, phase inversion process and membrane morphology: The effect of solvent power. *Journal of Membrane Science*, 2017; v.532, p.47–57. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.03.006>