

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
ESCOLA DE QUÍMICA



**REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS UTILIZANDO  
MEMBRANA POLIMÉRICA FOTOCATALÍTICA**

**Ana Clara Wanderlei do Espírito Santo**

RIO DE JANEIRO

2024

Ana Clara Wanderlei do Espírito Santo

REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS UTILIZANDO MEMBRANA  
POLIMÉRICA FOTOCATALÍTICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Profª Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.  
Larissa Loureiro Salgueiro Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro

2024

## CIP - Catalogação na Publicação

E77r      Espírito Santo, Ana Clara Wanderlei do  
                Remoção de contaminantes orgânicos utilizando  
                membrana photocatalítica / Ana Clara Wanderlei do  
                Espírito Santo. -- Rio de Janeiro, 2024.  
                64 f.

Orientadora: Fabiana Valéria da Fonseca.  
Coorientadora: Larissa Loureiro Salgueiro Silva.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de  
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2024.

1. Vermelho de Drimaren. 2. POA. 3. Poliamida.  
4. Membrana. 5. nZVI. I. Fonseca, Fabiana Valéria  
da, orient. II. Silva, Larissa Loureiro Salgueiro,  
coorient. III. Titulo.

Ana Clara Wanderlei do Espírito Santo

**REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS UTILIZANDO MEMBRANAS  
POLIMÉRICAS FOTOCATALÍTICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Escola de Química da Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do grau de Engenheiro  
Químico

Aprovado em 01 de fevereiro de 2024.

---

Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc – EQ/UFRJ

---

Larissa Loureiro Salgueiro Silva, D.Sc – Rio+ Saneamento

---

Luana Barros Furtado, D.Sc – EQ/UFRJ

---

Everton Gripa Marques D.Sc – EQ/UFRJ

Rio de Janeiro  
2024

*Dedico esse Trabalho de Conclusão de Curso a minha mãe, Maristela, por todo amor, paciência e dedicação que teve comigo. Sem você, eu não conseguiria, obrigada por tudo.*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus e aos meus guias por nunca me abandonarem e iluminarem minha trajetória.

Também queria expressar toda a minha gratidão a minha mãe, Maristela Wanderlei, por tudo que fez por mim e por meu irmão. Sei de tudo que a senhora abdicou para que eu conseguisse trilhar meu caminho e serei sempre grata por tudo.

Ao meu pai, Edi Milton (*in memoriam*), expresso minha eterna saudade e gratidão. O senhor não conseguiu acompanhar todo o processo fisicamente, mas sei que de onde estiver está torcendo por mim e me iluminando. Também gostaria de agradecer a minha vó Claire (*in memoriam*), afinal sem a senhora eu não seria nada do que eu sou hoje.

Agradeço a toda a minha família, primos, tios, padinhos e ao meu irmão, Vinicius que me ajudou a entrar na faculdade. Família é alicerce, nosso porto seguro, o lugar que procuramos sempre que precisamos voltar e nos reconectar. Obrigada família por vocês sempre me apoiarem nas minhas loucuras.

Falando em família, gostaria de agradecer aos dois laboratórios que me abraçaram e me fizeram sentir em casa. A família Labtare e a família PAM, serei eternamente grata por me mostrarem a minha paixão por tratamento de efluentes, pelos ensinamentos e práticas de laboratórios, pelos pepinos resolvidos e ajuda, além dos almoços descontraídos e com bastante fofocas que fazem qualquer problema ser pequeno. Em especial gostaria de agradecer aos meus amigos: Bruna Karem, Carla Caroline, Daniel, Deborah, Everton, Fernanda, Felipe, Larissa Carreiro, Marcus, Matheus Coutinho além de tantos outros que estiveram junto comigo. Gostaria de fazer à Aline e ao Bruno Alves um agradecimento especial por me ajudarem a desenvolver esse trabalho, me ensinando, fazendo análises comigo, corrigindo meus erros entre tantos outros motivos que serei grata, muito obrigada por tudo.

Aos meus amigos que a Escola de Química me deu, Gabriel Dutra, Giovanna Vittória e Matheus Labre (minha dupla infalível da UFRJ), obrigada por estarem do meu lado sempre, enxugando as minhas lágrimas, me fazendo rir e por me conhecerem tão bem. A graduação seria chata sem vocês.

Gostaria de agradecer à minha orientadora, Professora Fabiana Valéria por ter me confiado esse tema e ter me ensinado tanto durante esse tempo em que pude me aproximar da senhora. A minha co orientadora, Larissa Silva, deixo aqui minha imensa gratidão por ter confiado em mim seu sistema, por todo conhecimento, carinho e acolhimento que teve comigo desde o momento que te conheci, você me ensinou a me portar como pesquisadora e a amar POA.

Também queria agradecer a banca, Luana e Everton, pela disponibilidade de participarem deste trabalho.

Gostaria de agradecer ao LabBio e ao MetalMat pela disponibilidade do equipamento para a realização das análises.

Agradeço à PIBIC UFRJ pela bolsa de iniciação científica que possibilitou a realização deste trabalho.

## RESUMO

SANTO, Ana Clara Wanderlei do Espírito. **Remoção de contaminantes orgânicos utilizando membrana fotocatalítica.** Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Os contaminantes emergentes (CE) são um dos principais problemas que afligem o âmbito de tratamento de águas e efluentes, logo são estudadas diferentes formas de superar tal desafio. Uma dessas formas é através dos Processos Oxidativos Avançados (POA), os quais geram espécies radicalares capazes de degradar moléculas orgânicas, porém há risco de formação de lodo além de perda de reagente. Outra maneira é por meio dos Processos de Separação por Membrana (PSM), que usam a membrana como barreira física capaz de separar o poluente de fase do efluente tratado, embora haja como problemática o fouling. Uma forma de superar tamanha adversidade é através de um processo híbrido PSM/POA com a impregnação de nanopartículas na superfície, no caso polimérica. Foi então desenvolvida a membrana de nylon com nanopartículas de ferro de valência zero (nZVI/PAA/nylon), a qual foi caracterizada com ângulo de contato, FTIR e microscopia de varredura (MEV). Além de estudar o processo de degradação de um CE modelo, o corante Vermelho de Drimaren. A membrana de nylon se mostrou hidrofílica ( $56,78^\circ$  de ângulo de contato), resistente a solventes químicos, apresentou a formação de *fouling* pela redução do fluxo de permeado e remoção de 36% do corante. Para a membrana fotocatalítica foram realizados testes sem a manutenção da condição de pH inicial e com a manutenção da condição do pH. A última opção obteve um resultado favorável visto que, por mais que os dois processos tenham obtido valores finais semelhantes de remoção, o fluxo indicou baixa formação de *fouling* no processo com ajuste de pH. Por fim, foi analisada a influência de radiação UV no processo, que apresentou uma remoção de 13% a mais de corante se comparado ao processo que ocorreu na ausência de radiação.

Palavras-chave: POA. Membrana. Vermelho de Drimaren. Poliamida. nZVI

## ABSTRACT

SANTO, Ana Clara Wanderlei do Espírito. **Remoção de contaminantes orgânicos utilizando membrana fotocatalítica.** Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Micropollutants are some of the main problems affecting water and effluent treatment, so different ways to overcome this challenge are being studied. One of these methods is Advanced Oxidation Processes (AOP), which produce radical species capable of degrading organic molecules; however, there is a risk of sludge generation in addition to reagent loss. Another method is through Membrane Separation Processes (MSP), which use a membrane as a physical barrier capable of separating the phase pollutant from the treated effluent, although there may be problems involving fouling. One way to overcome such adversities is through a hybrid MSP/AOP process, with the impregnation of nanoparticles on the membrane surface, which is polymeric in such case. The nZVI/PAA/nylon membrane was then developed and characterized using contact angle, FTIR, and SEM, in addition to studying the degradation process of a model micropollutant, Drimaren Red dye. The hydrophilic nylon membrane, with a contact angle of 56.78° and resistance to chemical solvents, showed fouling formation that caused reduction in the permeate flux and dye removal of 36%. For the photocatalytic membrane, tests were performed with and without buffering the initial pH. The first option produced a favorable result, since, even if after 1h of the process, the same removal values as the other process were achieved, the permeate flow indicates lower fouling formation. Finally, the influence of UV radiation onto the process was investigated, and it showed a dye removal percentage 13% when compared to the process that occurred in its absence.

Keywords: AOP. Membrane. Drimaren Red. nZVI. Polyamide

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1: Descrição esquemática de processo Fenton Heterogêneo na partícula de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	25
Figura 3.2: Esquema de funcionamento da membrana .....	27
Figura 3.3: Esquema de classificação de membranas .....	28
Figura 3.4: Representação de transporte em membranas densa e porosa .....	28
Figura 3.5: Diferença entre membranas anisotrópica e isotrópica .....	29
Figura 3.6: Diferentes membranas por tamanhos de poros.....	30
Figura 3.7: Esquema dos modos operacionais das membranas a) <i>dead-end</i> b) <i>cross-flow</i> ..	31
Figura 3.8 Reação de polimerização para gerar a poliamida-6 .....	34
Figura 3.9: Técnicas de deposição de nanopartículas .....	35
Figura 3.10: Polimerização do ácido acrílico em PAA.....	36
Figura 4.1: Esquema de preparo da membrana PAA/nylon .....	38
Figura 4.2: Formação da membrana nZVI/PAA/nylon A) Membrana Fe <sup>2+/3+</sup> /PAA/nylon e B) nZVI/PAA/nylon .....	39
Figura 4.3: Esquema de preparo da membrana nZVI/PAA/nylon .....	39
Figura 4.4: Representação esquemática do sistema híbrido PSM/POA .....	41
Figura 4.5: Sistema PSM/POA .....	41
Figura 4.6: Célula de Membrana com Lâmpada UV, (A) Suporte UV e (B) placa porosa .....	42
Figura 4.7: Estrutura do Vermelho de Drimaren.....	43
Figura 4.8: Varredura Espectral Vermelho de Drimaren .....	43
Figura 4.9: Curva de Calibração Espectrofotometria do VDR.....	44
Figura 5.1: Imagens de ângulo de contato das membranas A) Nylon. B) PAA/Nylon C) nZVI/PAA/Nylon.....	47
Figura 5.2: FTIR das membranas de Nylon, PAA/Nylon e nZVI/PAA/Nylon – destacando as bandas do grupamento N-H.....	48
Figura 5.3: FTIR das membranas de Nylon, PAA/Nylon e nZVI/PAA/Nylon – destacado as bandas da carboxila do PAA. ....	49
Figura 5.4: MEV da membrana Nylon A) Magnitude 5.000 vezes B) 10.000 vezes .....	50
Figura 5.5: MEV da membrana nZVI/PAA/Nylon A) Magnitude 5.000 vezes B) 10.000 vezes .....	50
Figura 5.6: EDS da membrana Nylon.....	51
Figura 5.7: EDS da membrana nZVI/PAA/Nylon.....	51
Figura 5.8: Remoção de VDR com nZVI/PAA/nylon sem UV, com e sem ajuste do pH .....	53

Figura 5.9: Fluxo do permeado na membrana nZVI/PAA/nylon sem UV, com e sem ajuste do pH.....	54
Figura 5.10: Taxa de reação nZVI/PAA/nylon sem UV com e sem ajuste do pH.....	55
Figura 5.11: Remoção de VDR com nZVI/PAA/nylon com ajuste do pH com e sem UV .....	57
Figura 5.12: Fluxo do permeado nZVI/PAA/nylon com controle do pH, com e sem UV .....	57
Figura 5.13: Taxa de reação nZVI/PAA/nylon com controle de pH, com e sem UV .....	58
Figura 5.14: Remoção do VDR com a membrana Nylon .....	59
Figura 5.15:Fluxo de permeado para a membrana Nylon.....	60

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1.1:Categorias de tratamento de efluentes e suas funções .....	17
Tabela 3.1: Potencial de Oxidação de diferentes substâncias .....	21
Tabela 3.2: Sistemas de Processos Oxidativos Avançados.....	22
Tabela 3.3 Vantagens e Desvantagens do PSM .....	33
Tabela 5.1: Valores de ângulo de contato correpondente para cada membrana .....	46
Tabela 5.2: Valores de pH do permeado e reservatório para os processos com e sem ajuste de pH.....	52
Tabela 5.3: Valores de pH do permeado e reservatório para os processos com e sem UV .....	56

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

<i>ONU</i>	Organização das Nações Unidas
<i>ODS</i>	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
<i>MPOs</i>	Micro poluentes orgânicos
<i>CE</i>	Contaminantes Emergentes
<i>POA</i>	Processo Oxidativo Avançado
<i>PSM</i>	Processo Separação com Membranas
<i>nZVI</i>	Nanopartículas de Ferro Zero
<i>PAA</i>	Poliácido Acrílico
<i>VDR</i>	Corante Vermelho de Drimaren

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\cdot OH$	Radical Hidroxila
$H_2O_2$	Peróxido de Hidrogênio
$HO_2\cdot$	Radical hidroperoxila
$-COOH$	Grupos Carboxílicos
$C_0$	Concentração inicial de VDR (mg/L)
$C_t$	Concentração de VDR em determinado instante (mg/L)
$V_p$	Volume de permeado (L)
$t_p$	Tempo de coleta de permeado (h)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
3.1 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO.....	20
3.2 PROCESSO FENTON HOMOGÊNEO .....	22
3.3 PROCESSO FOTO-FENTON.....	24
3.4 PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO .....	24
<b>3.4.1 Ferro de valência zero.....</b>	<b>25</b>
3.5 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS .....	26
<b>3.5.1 Vantagens e Desvantagens do PSM .....</b>	<b>31</b>
<b>3.5.2 Membranas de Poliamida .....</b>	<b>33</b>
<b>3.5.3 Deposição de nanopartículas .....</b>	<b>34</b>
<b>4 METODOLOGIA .....</b>	<b>37</b>
4.1 REAGENTES QUÍMICOS E MATERIAIS USADOS.....	37
4.2 SINTESE DA MEMBRANA PAA/NYLON .....	37
4.3 IMPREGNAÇÃO DA PARTÍCULAS DE NZVI NA MEMBRANA DE PAA/NYLON .....	38
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA.....	40
<b>4.4.1 Hidrofilicidade.....</b>	<b>40</b>
<b>4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) .....</b>	<b>40</b>
<b>4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia             dispersiva de Raios-X .....</b>	<b>40</b>
4.5 SISTEMA DE HÍBRIDO PSM/POA.....	40
4.6 TESTE DE REMOÇÃO DE CORANTE.....	42
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>46</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA.....	46
<b>5.1.1 Análise de Hidrofilicidade.....</b>	<b>46</b>
<b>5.1.2 Análise de FTIR .....</b>	<b>47</b>
<b>5.1.3 Análise Microscopia Eletrônica de Varredura.....</b>	<b>49</b>
5.2 DEGRADAÇÃO DO CORANTE .....	52
<b>5.2.1 Influência do controle do pH .....</b>	<b>52</b>
<b>5.2.2 Influência da radiação UV .....</b>	<b>55</b>

<b>5.2.3 Degradação usando a membrana de nylon sem funcionalização .....</b>	<b>58</b>
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>61</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em 2015, durante a Cúpula das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável, 193 estados membros da Organização das Nações Unidas (ONU) se comprometeram com a Agenda 2030. Nela foram determinados 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) como um plano de ação para acabar com a pobreza, proteger o ambiente e clima, além de garantir paz e prosperidade a todas as pessoas (G1, 2023).

Dentre os 17 ODS, destaca-se o 6º, um objetivo específico vinculado à preocupação com a garantia e qualidade da água para todos. Segundo o site da ONU Brasil, o objetivo 6 visa garantir a disponibilidade sustentável da água e saneamento para todas e todos.

Cada objetivo é dividido em metas, as quais são acompanhadas por indicadores oficiais da instituição, que permitem compreender como está cada ODS. No caso do ODS 6, há 6 metas a serem alcançadas, porém duas delas atentam para uma preocupação com tratamento de efluentes industriais e domésticos, um problema muito estudado ao longo dos anos.

A meta 6.3 tem como objetivo principal a redução da poluição em corpos hídricos principalmente reduzindo a porção de produtos químicos e materiais perigosos liberados (ONU Brasil). Tal aspecto está intimamente relacionado com a eficácia das técnicas de tratamentos de efluentes aplicados a indústrias, visto que muitas delas não são capazes de retirar ou degradar contaminantes orgânicos presentes em seus rejeitos e, consequentemente, acabam sendo direcionados aos meios hídricos.

A meta 6.4 também está relacionada à técnica de tratamento de efluentes, a qual visa aumentar o reuso do efluente com o objetivo de diminuir a captação de água doce (ONU, 2023). Assim, com técnicas de tratamento de efluentes mais eficientes, seria possível aumentar o volume de efluente reutilizado tanto por indústrias quanto no próprio ambiente doméstico e, portanto, com uma menor necessidade de captação de água doce limpa de corpos hídricos.

Em geral, as técnicas de tratamento de efluentes são divididas em quatro etapas: tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário. Cada uma das etapas tem uma função específica, conforme descrito na Tabela 1.1, porém não é necessário a realização de todas ou em ordem cartesiana dos nomes. Normalmente o tratamento terciário não é priorizado devido ao elevado custo de processo e limitações operacionais.

Nos últimos anos, devido ao aumento do despejo de efluente contendo materiais perigosos, surgiu uma nova categoria de poluentes que atrapalham atingir as metas estabelecidas pela 6º ODS, os contaminantes emergentes (CE). Tais substâncias são compostos químicos de origem antropogênica de ampla variedade, desde compostos farmacêuticos até

pesticidas, corantes, entre outros. Estão presentes em corpos hídricos em baixas concentrações, porém podem apresentar efeitos adversos ao ambiente e saúde pública, como aumento da resistência de bactérias (Santos, 2023).

**Tabela 1.1:Categorias de tratamento de efluentes e suas funções**

Categoria	Função
Tratamento preliminar	Remover sólidos grosseiros, gorduras e areia.
Tratamento primário	Neutralizar e equalizar o efluente no primeiro momento.
Tratamento secundário	Remover sólidos suspensos, sedimentáveis e não sedimentáveis.
Tratamento terciário	Remover matéria orgânica por meio de microrganismos.
	Remover poluentes que não foram removidos nas categorias anteriores.

Fonte: Beltrame et al, 2016

Os métodos convencionais adotados em Estação de Tratamento não são capazes de remover os MPOs, logo é necessário cada vez mais a adição do tratamento terciário na busca de tratamento de efluentes contendo tais substâncias. Uma técnica presente nessa etapa que pode ser usada são os Processos Oxidativos Avançados, os quais pela liberação do radical hidroxila conseguem degradar compostos orgânicos de difícil remoção (Parson, 2004). As principais desvantagens são os custos com a implementação do processo e do pós-tratamento de resíduos gerados.

Outra metodologia que pode ser aplicada é o Processo de Separação com Membranas, porém a desvantagem desse processo é o *fouling*, ou seja, acumulação de matéria na superfície da membrana, causando redução de fluxo e perda de seletividade.

Com o objetivo de superar os desafios de ambos os processos citados, surge a ideia do Processo Híbrido PSM/POA. Neste processo a membrana atuaria como um suporte físico para nanopartículas reativas evitando a perda de reagentes, enquanto as partículas depositadas evitariam a formação das incrustações por degradar os solutos causadores de tal problema.

Neste cenário, uma das técnicas sugeridas para diminuir a presença de contaminantes emergentes em efluentes a serem lançados no ambiente é o emprego concomitante dos

processos de POA e PSM. Pode-se pensar em membranas poliméricas contendo nanopartículas capazes de gerar radicais, promovendo assim, oxidação em cadeia de compostos orgânicos na superfície do material. Por exemplo, o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) e nanopartículas de ferro zero (nZVI) impregnadas em membranas de separação poliméricas.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar o aumento na eficiência de remoção e degradação de um contaminante orgânico por processo híbrido PSM/POA através da aplicação de nanopartículas de ferro de valência zero em membrana polimérica.

Como objetivos específicos:

- Avaliar o efeito da funcionalização na hidrofilicidade da membrana;
- Verificar o impacto da funcionalização na morfologia do material;
- Estudar o efeito das condições operacionais na melhoria do desempenho do processo;
- Verificar o ganho na eficiência de remoção em relação à degradação de um contaminante modelo, o Vermelho de Drimaren X-6BN, a partir da impregnação de nanopartículas catalisadoras.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO**

O tratamento terciário pode ser composto por diferentes técnicas, entre elas há o processo de separação com membranas, adsorção em carvão ativado, troca iônica, filtração, processos oxidativos ou processos oxidativos avançados. Em sua maioria, os processos visam a captação ou separação do poluente permanentemente após os demais estágios de tratamento de forma a aumentar a eficiência global (Voltan, 2014). Os processos oxidativos avançados, diferentemente dos outros processos, surgem com a função de oxidar o contaminante, ou seja, degradar o contaminante até a mineralização completa, ao invés de apenas transferi-lo de fase. Tal aspecto tem sido o estimulador para se compreender melhor o POA (Dewil, 2017).

A oxidação de poluentes tem como característica principal a transformação de um contaminante orgânico até sua mineralização completa, gerando gás carbônico e água. Porém, durante o processo há a geração de subprodutos, por vezes tóxicos, e por tal motivo é recomendado testes de toxicidade após o tratamento (Al-Hamidi, 2020).

Além das vantagens da remoção já citadas, os POA apresentam outras vantagens, como: a remoção de poluentes em concentrações baixas; e baixa especificidade podendo ser viabilizado em diferentes etapas do tratamento, por exemplo no pré-tratamento para o processo biológico, quando se trata de efluentes com fármacos que podem aumentar a resistência dos microrganismos nos reatores biológicos, ou até mesmo a morte deles.

A oxidação de uma substância a partir da perda de elétrons implica, necessariamente, no ganho de elétrons em outro composto (Atkins, Jones, 2012). Esta espécie é o agente oxidante da reação de oxirredução, que, quando entra em contato com uma espécie de menor potencial e com afinidade química, possibilita a ocorrência da troca de elétrons (Atkins, Jones, 2012). Uma forma de mensurar a força de um agente oxidante é através do potencial padrão, ou seja, a capacidade potencial de atrair o elétron de um eletrodo em uma célula galvânica, cujos valores estão descritos na Tabela 3.1. Quanto maior o valor do potencial, mais forte é o poder de oxidação (Atkins; Jones, 2012).

**Tabela 3.1: Potencial de Oxidação de diferentes substâncias**

Espécies	Potencial Padrão ( $E^\circ$ ) em Volts
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Ácido Hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido Hipocloroso	1,49
Radical hidroperoxila	1,42
Cloro	1,36

Fonte: Adaptado Parson 2004

Os POA são processos capazes de gerar o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). Esta espécie radicalar é de extrema importância por apresentar um alto poder oxidativo ( $E^\circ = 2,80\text{V}$ ) e baixa seletividade, o que permite a degradação de diversos compostos poluentes de forma rápida e eficiente.



Os radicais livres são espécies químicas que apresentam elétrons de valência não emparelhados, os quais tornam-nas altamente instáveis e reativas, buscando alcançar estabilidade capturando elétrons de outras moléculas através de quebra de ligações duplas, transferência eletrônica ou por meio de abstração de átomo de hidrogênio, no caso do  $\cdot\text{OH}$  (Nogueira, 2007).

Existem diferentes formas de obter o radical hidroxila, entre elas, o uso das reações com Ozônio, Fenton, Fotocatálise Heterogênea ou UV com peróxido de hidrogênio. Os processos podem variar de acordo com a utilização de radiação ultravioleta ou a utilização de catalisador, de forma que a reação ocorra em fases diferentes, chamados processos heterogêneos ou homogêneos. A Tabela 3.2 apresenta os processos oxidativos avançados e suas diferentes categorias.

**Tabela 3.2: Sistemas de Processos Oxidativos Avançados**

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com Irradiação	O <sub>3</sub> / UV	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Fotocatálise Heterogênea
	O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	(TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV)
	Foto-Feton	Foto-Fenton Heterogêneo
Sem Irradiação	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	O <sub>3</sub> /Catalisador
	O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fenton Heterogêneo
	Fenton Homogêneo	

Fonte: Adaptado Fioreze 2014

Logo, o Processo oxidativo avançado possui uma vastidão de opções a serem realizadas. Uma das mais conhecidas é o processo Fenton, devido a simplicidade de aplicação, visto que a reação não necessita de reagentes complexos ou equipamento especial como os demais (Nogueira *et al*, 2007).

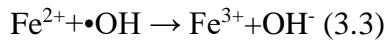
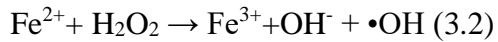
### 3.2 PROCESSO FENTON HOMOGÊNEO

A primeira vez que a reação de Fenton foi descrita em um artigo acadêmico foi em 1894 por HJH Fenton, o qual usava peróxido de hidrogênio com sais ferrosos para oxidar o ácido tartárico (Babuponnusami, Muthukumar, 2014). Porém, apenas nos anos de 1980 foram publicados os primeiros trabalhos com a utilização do processo Fenton na oxidação de compostos orgânicos voltados a tratamento de água (Nogueira *et al*, 2007). Desde então muitos trabalhos se voltaram a estudar tal reação pela facilidade em garantir as condições de processo.

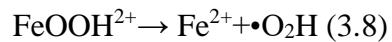
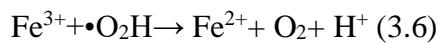
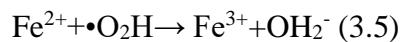
O processo Fenton consiste em uma reação entre o peróxido hidrogênio com íons de ferro oriundos de sais ou óxido (Parson, 2004). Tais reagentes são o principal motivo de popularização desse mecanismo uma vez que o ferro é de fácil acesso e não tóxico, e o peróxido de hidrogênio de fácil transporte e também não tóxico para o meio ambiente, diferente dos reagentes utilizados em outros processos de tratamento (Parson, 2004).

O mecanismo reacional, mostrado na Equação 3.2, consiste na oxidação do íon ferroso em íon férrico enquanto o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é decomposto em hidroxila e radical hidroxila. Na ausência de substrato pode ocorrer reação entre o íon ferroso e o radical hidroxila, Equação 3.3, gerando

também o íon férrico, ou então uma reação com o peróxido de hidrogênio e o radical, Equação 3.4 (Nogueira *et al*, 2007).



Na estrutura química que compõem o processo Fenton, diferentes reações ocorrem, Equações 3.5 à 3.8, entre elas são formados outros radicais chamados de hidroperoxila ( $\text{HO}_2\cdot$ ) que possuem um potencial de oxidação menor do que o radical hidroxila ( $E^\circ = 1,42\text{V}$ ), logo, têm um poder oxidante menor. Assim, por mais que tal espécie consiga oxidar certos contaminantes, ela é menos eficiente se comparada ao radical hidroxila que normalmente é usado (Nogueira *et al*, 2007; Babuponnusami, Muthukumar, 2014).



O processo Fenton, por mais que seja um processo vantajoso, ainda possui algumas desvantagens, entre elas a faixa de pH de operação. O pH adotado é entre 2 e 4, sendo o ponto ótimo o pH igual a 2,8 (PARSON, 2004). Em pHs superiores, a atividade dos reagentes é diminuída devido à precipitação de hidróxido férrico. Em pH menor do que 2, são formados complexos de ferro que reagem mais lentamente com o peróxido, reduzindo a velocidade do processo, além do peróxido de hidrogênio ser solvatado para formar o íon oxônio ( $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ) (Nogueira *et al*, 2007; Babuponnusami, Muthukumar, 2014).

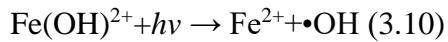
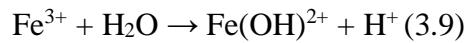
Outra grande desvantagem do processo Fenton é a formação de lodo devido a precipitações de substâncias insolúveis oriundas do próprio processo ou durante o pós-tratamento quando necessário o aumento do pH, podendo ocorrer a precipitação de hidróxidos metálicos (Parson, 2004).

Ao adicionar certos componentes, de forma a complexar o  $\text{Fe}^{3+}$ , possibilita-se a realização do processo em pH mais elevado. Por mais que haja risco de redução da eficiência

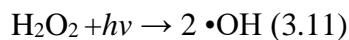
do processo, tal alternativa torna-se atrativa, pois retira a necessidade de neutralização do efluente tratado (Parson, 2004). Uma alternativa é a possibilidade de utilizar o processo Fenton Heterogêneo, o qual consiste na utilização do ferro na forma reduzida, mineral, também chamado de ferro zero, permitindo que processos sejam realizados em pHs próximos da neutralidade (Parson, 2004).

### 3.3 PROCESSO FOTO-FENTON

A irradiação UV apresenta efeitos do processo Fenton, podendo ser oriunda tanto da radiação solar quanto de ultravioleta sintética. A principal função da luz no processo foto-Fenton é a regeneração do íon  $\text{Fe}^{2+}$  através da fotólise de espécies de  $\text{Fe}^{3+}$ , Equações 3.9 e 3.10, permitindo que os íons recém gerados participem da reação Fenton ao interagirem com o peróxido de hidrogênio presente de forma a produzirem radical hidroxila, Equação 3.2 (Parson, 2004; Babuponnusami, Muthukumar, 2014; Nogueira *et al*, 2007).



O processo Fenton com a radiação ultravioleta leva o nome de Foto-Fenton. Além disso, a radiação também pode gerar os radicais hidroxila através do processo de fotólise do peróxido de hidrogênio simultaneamente ao processo Fenton, Equação 3.11 (Babuponnusami, Muthukumar, 2014; Nogueira *et al*, 2007). Porém, devido à pouca absorvividade, a fotólise tem menor importância no número de  $\cdot\text{OH}$  produzido (NOGUEIRA et al, 2007).



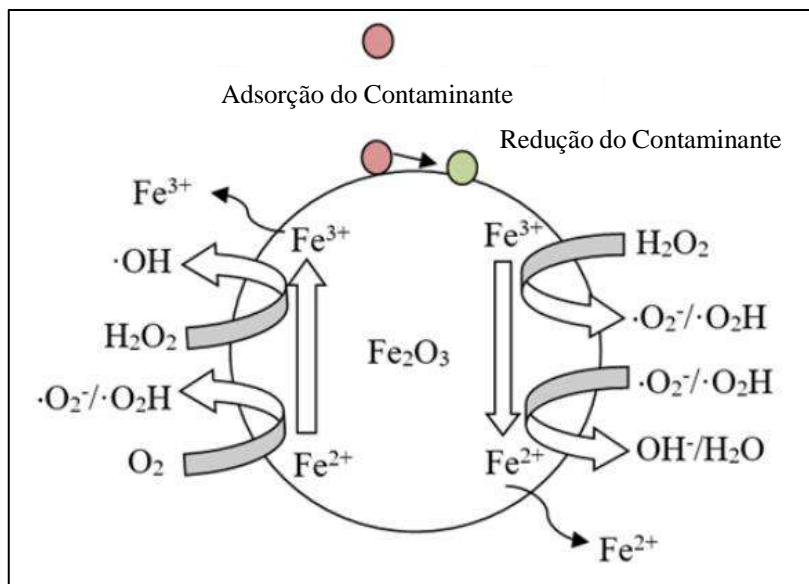
### 3.4 PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO

O processo Fenton Heterogêneo surge como uma opção para contornar as desvantagens apresentadas pelo processo Fenton homogêneo, entre elas a necessidade do ajuste de pH, além da excessiva quantidade de lodo gerada e ampliar a faixa de pH de operação (Araujo, 2008).

Neste processo, a maior parte do ferro permanece na fase sólida, na forma de minerais (Parson, 2004). O Fenton Heterogêneo pode ser empregado através de diversos materiais: óxido de ferro, óxido mineral goetita, lepidocrocita, magnetita ou partículas de ferro de valência zero. O catalisador de ferro situa-se em fase diferente da reação, de forma que a reação química

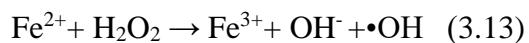
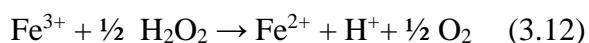
ocorre na interface partícula/solução (Araujo, 2008). Uma representação das reações com partículas de óxido de ferro é demonstrada na Figura 3.1.

**Figura 3.1: Descrição esquemática de processo Fenton Heterogêneo na partícula de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$**



Fonte: Adaptado SILVA, 2020

Acredita-se que o mecanismo reacional do processo Fenton Heterogêneo se assemelha, em alguns aspectos, com o processo Fenton Homogêneo ao gerar os radicais hidroxila e hidroperoxila. O processo inicial se dá com a liberação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , o qual será reduzido a partir de sua interação com o peróxido de hidrogênio, gerando o  $\text{Fe}^{2+}$ , que em presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dá início à reação típica de Fenton, conforme explicitado nas Equações 3.12 e 3.13 (Araujo, 2008; Parson, 2004; Silva, 2020).



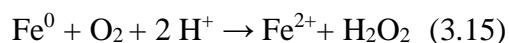
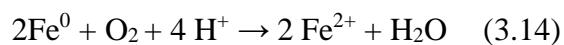
No processo Heterogêneo, ao utilizar um catalisador em fase sólida, não há necessidade de constante reposição das partículas, uma vez que é possível a manutenção catalítica (SILVA, 2020). Porém, reações homogêneas são esperadas nesse caso, visto que ocorre processo de lixiviação de partículas, favorecido por pHs mais baixos (ARAUJO, 2008).

### 3.4.1 Ferro de valência zero

Na busca por materiais que possam ser utilizados no processo de tratamento de água, é normal se deparar com metais com estado de valência zero, como  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Zn}^0$ ,  $\text{Al}^0$  e  $\text{Sn}^0$ , visto o desempenho em remediação de águas contaminadas (Babuponnusami, Muthukumar, 2014).

O  $\text{Fe}^0$ , especificamente a sua nanopartícula (nZVI), é um grande destaque devido a sua grande capacidade de remoção de contaminantes recalcitrantes, facilidade de obtenção e não ser um elemento tóxico em corpos hídricos (Pereira, Freire, 2005). Além dessas características, há o fato do nZVI ter a capacidade de se fixar ou revestir partículas grandes e, portanto, abraçando possibilidades de imobilização como adsorção em carvão, membranas ou filtros (Babuponnusami, Muthukumar, 2014).

Os mecanismos de reação das nanopartículas de ferro zero se assemelham ao descrito no tópico “3.2 Processo Fenton homogêneo”. No caso, em presença de oxigênio dissolvido, há liberação de  $\text{Fe}^{2+}$  por lixiviação, Equação 3.14 (Silva, 2020). Outro fator que colabora para a elevada eficiência de remoção desse processo é o fato de gerar peróxido de hidrogênio, de forma a possibilitar a reação de Fenton e assim a degradação de contaminantes emergentes, Equação 3.15 (Silva, 2020)



As nZVI, por mais que apresentem tais vantagens, além de conseguirem remover cloro de compostos orgânicos, possuem algumas desvantagens, como a corrosão superficial do metal devido a interação contínua da nZVI com a água, podendo levar à formação de hidróxidos de ferro na superfície da nanopartícula, diminuindo assim sua atividade (Silva, 2020). Além disso, esse composto apresenta tendência de aglomeração, diminuindo a área superficial de contato com o efluente e, consequentemente, a eficiência do processo (Silva, 2020).

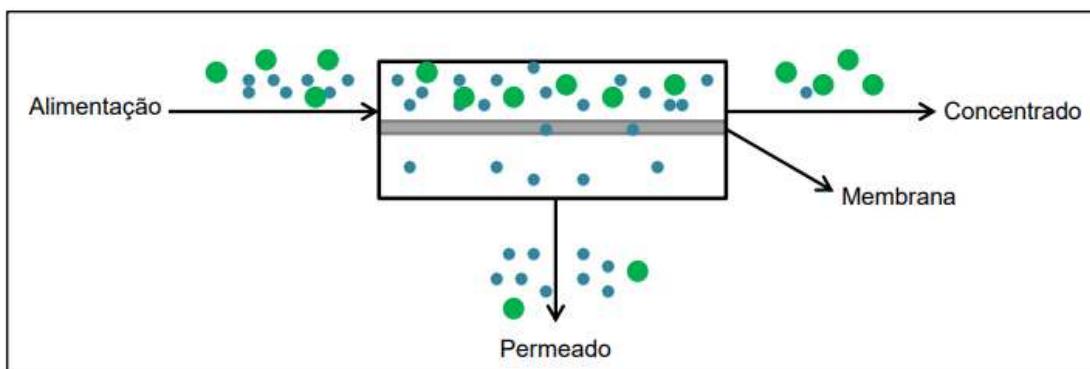
Logo, para contornar tais problemáticas, uma solução cabível é a imobilização dessas partículas em superfícies como sílica, carvão ativado ou em impregnação em membranas poliméricas com o objetivo de promover melhor dispersão das nanopartículas e aumento de área de contato desse material (Silva, 2020).

### 3.5 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Segundo os autores Habert, Borges e Nobrega (2006), uma membrana constitui uma barreira que separa duas fases e limita, total ou parcialmente, o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nessas fases. A membrana divide a corrente de alimentação em

outras duas, permeado e concentrado. O permeado constitui a corrente mais diluída no composto menos permeável, sendo mais rica em solvente. Já a segunda corrente é mais concentrada nessa espécie pouco permeável contendo uma maior concentração de particulados e não solventes, como exposto na Figura 3.2 (Ferreira, 2016; Silva, 2020).

**Figura 3.2: Esquema de funcionamento da membrana**



Fonte: Ferreira, 2016

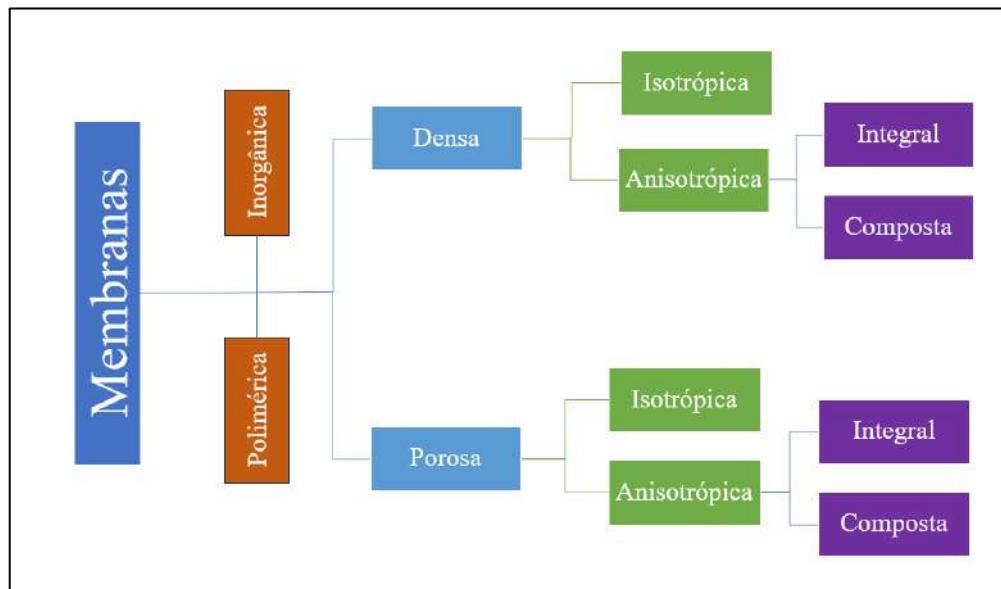
Como descrito em tópicos anteriores, o Processo de Separação com Membranas (PSM) é uma metodologia muito utilizada no tratamento terciário visando retirar micropoluentes e contaminantes de difíceis degradação que não foram retirados nas etapas anteriores. Tal uso iniciou-se após a Segunda Guerra Mundial, após uma falha no sistema de abastecimento de água potável em grandes centros na Europa, de modo que surgiu um esforço do exército americano para desenvolver filtros que garantissem a segurança da água, no caso, membranas de microfiltração (Baker, 2012). Desde então, diferentes estudos e usos têm sido abordados para o uso de membranas no tratamento de água e reuso de efluentes.

O PSM tem sido utilizado em diferentes finalidades como recuperação de H<sub>2</sub>, área médica com membranas para hemodiálise, clarificação de vinhos e cervejas, fracionamento de proteínas, além de tratamento de água (Ferreira, 2016). Devido à diversidade de funções, existem diferentes tipos de membranas, variando em presença ou ausência de poros, espessura, formato, material, entre outras características (Habert, Borges, Nobrega, 2006).

A transferência de uma espécie por uma membrana demanda a presença de uma força motriz aplicada sobre ela. Nesses sistemas, a força motriz é estabelecida pelo gradiente de potencial químico, potencial elétrico, temperatura, concentração, pressão, entre outros (Ferreira, 2016; Baker, 2012).

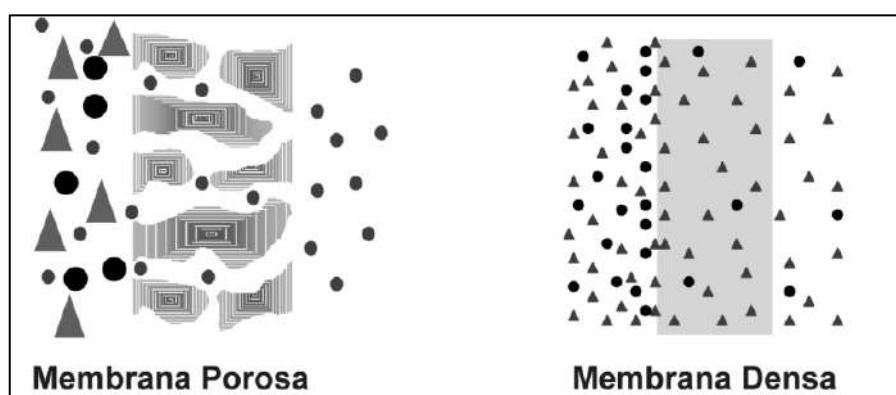
As membranas podem ser classificadas de diferentes formas como explicitado na Figura 3.3. Existem duas grandes categorias em que as membranas podem ser agrupadas chamadas de densas e porosas. As membranas densas não apresentam poros em sua estrutura, logo a sua capacidade seletiva está relacionada à afinidade da membrana com as espécies e à difusão através da mesma, como representado na Figura 3.4 (Habert, Borges, Nobrega, 2006). Já as membranas porosas apresentam poros, assim, a sua capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das substâncias presentes, como demonstrado na Figura 3.4, de tal forma que, dependendo do tamanho do poro, a força motriz, que permite a passagem pela membrana, pode ser o gradiente de pressão ou a diferença de concentração (Habert, Borges, Nobrega, 2006).

**Figura 3.3: Esquema de classificação de membranas**



Fonte: Próprio Autor

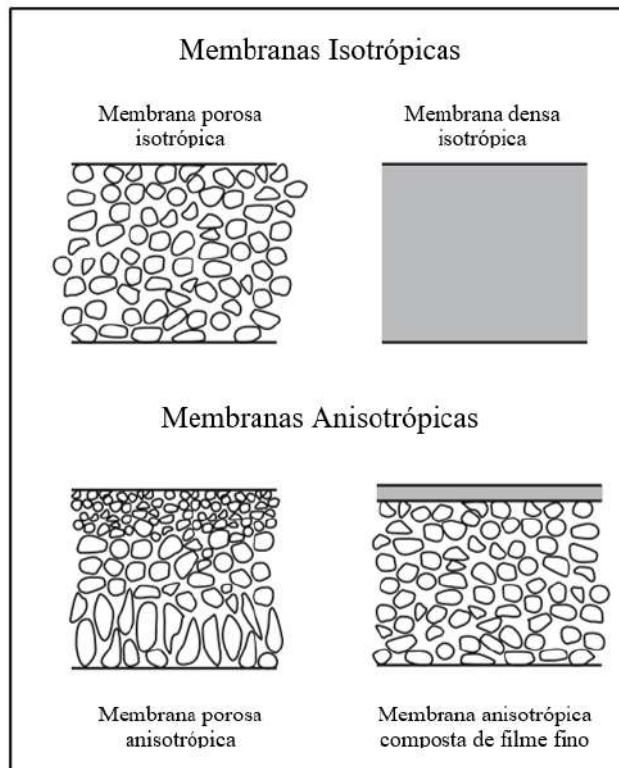
**Figura 3.4: Representação de transporte em membranas densa e porosa**



Fonte: Adaptado Habert, Borges, Nobrega, 2006.

Outra categoria de classificação de membranas está ligada às suas características morfológicas. Podem ser classificadas em isotrópicas ou anisotrópicas. A primeira categoria trata das membranas que apresentam a mesma morfologia ao longo da sua espessura. Já as anisotrópicas se caracterizam por apresentarem uma região superior fina e mais fechada comparado inferior chamada de pele. Essa última classificação pode ser desmembrada em duas subcategorias: anisotrópica integral quando a pele e a estrutura são compostas pelo mesmo material e anisotrópica composta, se de materiais diferentes (Habert, Borges, Nobrega, 2006). Tais categorias estão presentes na Figura 3.5.

**Figura 3.5: Diferença entre membranas anisotrópica e isotrópica**



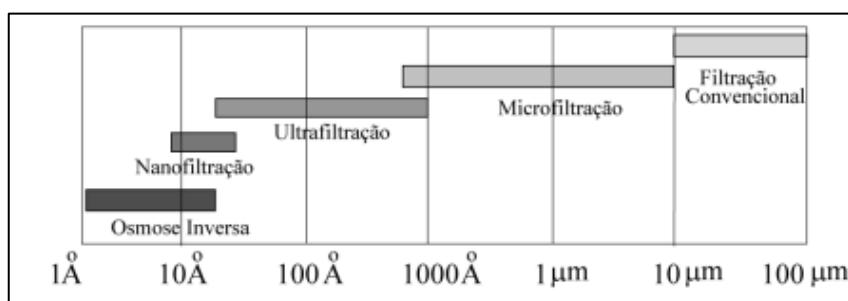
Fonte: Adaptado Baker, 2012

Há diferentes tipos de processo que usam membranas porosas entre elas Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e diálise (D). Porém, além do tamanho dos poros, como mostra a Figura 3.6, elas também se diferenciam pela força motriz aplicada. Para as membranas de ultrafiltração, microfiltração e nanofiltração, a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, sendo o fluxo de permeado convectivo, ou seja, as partículas se movem como resultado do movimento do meio. Para a membrana de diálise, a força motriz é o

gradiente de concentração de modo que o fluxo do permeado é difusivo (Habert, Borges, Nobrega, 2006).

A Microfiltração é um processo similar a filtração convencional com porosidade entre 0,1 e 10  $\mu\text{m}$  e que opera a baixas pressões se comparada a outros processos de membrana. Sua aplicação no setor industrial foi impulsionada pelo uso de polímeros como o polipropileno, poliamida e polisulfona, devido um aumento da resistência do material (Ferreira, 2016).

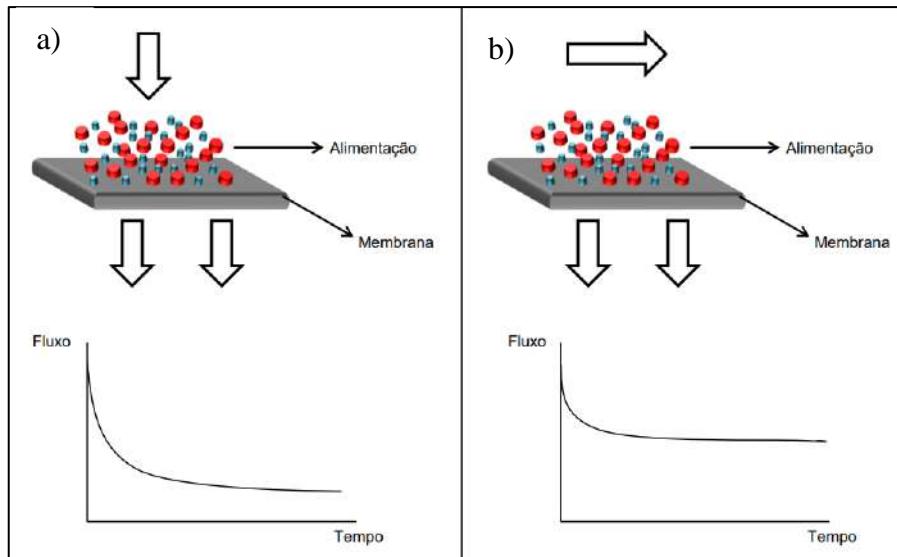
**Figura 3.6: Diferentes membranas por tamanhos de poros**



Fonte: Adaptado Habert, Borges, Nobrega, 2006

Os Processos de Separação com membrana também podem ser classificados quanto ao modo de operação em filtração convencional ou tangencial, presentes na Figura 3.7. A filtração convencional, também chamada de *dead-end*, consiste na alimentação de maneira perpendicular a superfície da membrana, na qual há um aumento de acumulados, *fouling*, e diminuição do fluxo de permeado caso não ocorra ajuste de pressão. Já na filtração tangencial, também denominada de *cross-flow*, a alimentação ocorre paralelamente à membrana sendo melhor distribuída, além de reduzir o efeito da aglomeração, visto que há um movimento de retirada do material da superfície de forma constante (Ferreira, 2016; Habert, Borges, Nobrega, 2006).

**Figura 3.7: Esquema dos modos operacionais das membranas a) dead-end b)cross-flow**



Fonte: Ferreira, 2016

As membranas podem ser produzidas por diferentes materiais, podendo ser divididas em duas classes: material orgânico e material inorgânico. As membranas de material inorgânico são constituídas por metais ou cerâmica, são de alto custo de produção, porém apresentam uma maior vida útil e facilidade de limpeza. Já as de material orgânico são normalmente de polímeros, possuindo menor custo de síntese, além de representarem a maioria das membranas comerciais, como, por exemplo, as membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) ou as membranas de poliamida, chamada de Nylon (Habert, Borges, Nobrega, 2006).

### 3.5.1 Vantagens e Desvantagens do PSM

O primeiro relato de processo de separação por membranas foi feito por Nollet na França em 1748, devido a uma experiência com uma membrana de origem animal e um copo de destilado de vinho (Habert, Borges, Nobrega 2006). Desde então muito se estudou sobre as membranas e processos relacionados a ele.

O PSM apresenta diversas vantagens em relação a outras técnicas, entre elas o fato de que Processos Convencionais de Separação têm como funcionamento a separação de fases, como, por exemplo, filtros convencionais, os quais separam a fase sólida da fase líquida, enquanto o PSM opera baseado na transferência de massa entre as substâncias, podendo, assim, atuar sobre um sistema que deseja separar substâncias que estejam na mesma fase (Silva, 2020).

Dessa forma, é possível dizer que o Processo de Separação com Membranas apresenta uma maior seletividade (Habert, Borges, Nobrega, 2006).

Outra vantagem para o PSM reside na sua pequena área de ocupação, visto que existem diferentes configurações de membranas que permitem que o módulo mantenha uma grande área de superfície de contato, porém ocupando pequeno espaço físico (Habert, Borges, Nobrega, 2006).

O PSM tem como vantagem o fato de ser operado em temperatura ambiente, o que favorece o seu uso no fracionamento de misturas de substâncias termossensíveis (Habert, Borges, Nobrega, 2006).

Assim como outras técnicas como Adsorção em Carvão Ativado, é possível combinar membranas com outros processos e gerar sistemas híbridos, como, por exemplo, o reator biológico de membranas, também chamado de MBR. Nesse sistema, microrganismos são utilizados para degradar matéria orgânica presente nas águas residuais, e a separação entre os sólidos biológicos e a água tratada é realizada por meio de membranas. Também é possível combinar com outros processos como POA através de impregnação de partículas que permitem a geração do radical hidroxila (Silva, 2020).

O PSM possui grande flexibilidade de operação, visto a gama de processos que podem ser aplicados. Existem diferentes materiais e formatos que geram diversas combinações permitindo que, para uma mesma função, haja diversos módulos de membranas que podem ser usados, permitindo assim uma livre escolha das membranas.

Diferente de outros Processos Convencionais de Separação, o PSM é de simples operação e de fácil escalonamento. Isso se deve, pois são sistemas modulares, que plantas pilotos possam ser dimensionadas para a aplicação no setor industrial (Habert, Borges, Nobrega, 2006). Além disso, representam processos econômicos visto que não necessitam de constante reposição de reagente, e podem não mesmo precisar de energia elétrica para funcionarem.

Quanto às desvantagens, o principal obstáculo do PSM é a formação do *fouling*, que causa perda no fluxo do permeado além de perda na eficiência da capacidade de separar as espécies. O *fouling* é um processo causado por adsorção de moléculas de solutos na superfície da membrana ou no seu interior, ou por entupimento dos poros tanto na superfície quanto no interior, além da formação da torta de filtração na superfície da membrana (Habert, Borges, Nobrega, 2006).

Devido às incrustações, o Processo de Separação por Membranas possui diferentes problemáticas, como alto custo de reposição, visto que, no caso de problemas de *fouling*, pode

ser necessário troca de todo o módulo de membranas. Necessidade de anti-incrustantes ou reagentes que diminuam e/ou impeçam a presença das incrustações.

Outra desvantagem é a sensibilidade a contaminação biológica devido a possível geração de *biofouling* devido a substâncias excretadas por bactérias que criam uma espécie de cola para formação de colônias.

Por mais que as membranas apresentem diversas vantagens em uma planta industrial, elas representam um custo inicial elevado devido a valores relacionados à compra e instalação das membranas e equipamentos presentes, dependendo do material e módulo escolhido (Habert, Borges, Nobrega, 2006). A Tabela 3.3 apresenta as principais vantagens e desvantagens do uso de membranas.

**Tabela 3.3 Vantagens e Desvantagens do PSM**

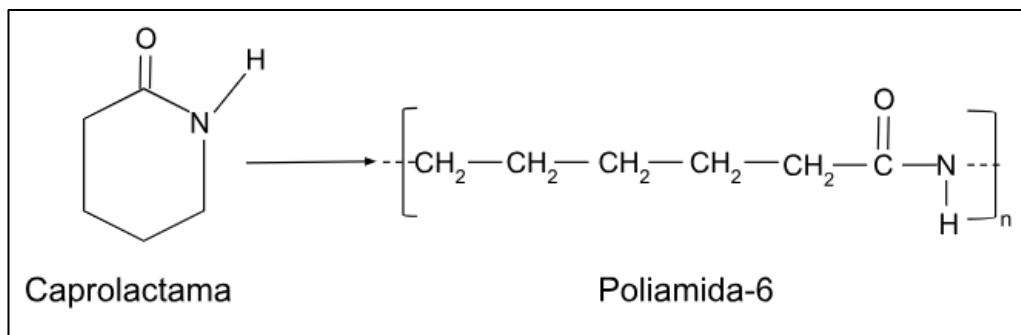
Vantagens	Desvantagens
Alta seletividade	
Baixa área de ocupação	
Separação de Compostos Termolábeis	Formação de <i>Fouling</i>
Formação de Sistemas Híbridos	Sensível a contaminação biológica
Flexibilidade de Operação	Alto custo de implementação
Simplicidade de Operação	
Baixo custo de manutenção	

### 3.5.2 Membranas de Poliamida

Como descrito anteriormente, existem diferentes materiais que constituem as membranas como a poliamida, a polisulfona, o fluoreto de polivinilideno, o acetato de celulose, entre outros (Baker, 2012). Os materiais poliméricos se destacam devido a sua boa resistência mecânica, estabilidade química e térmica. Além de apresentarem uma boa relação custo/benefício (Ferreira, 2016; Mulder, 1996).

A poliamida é um polímero com conexões do tipo amida, cuja cadeia carbônica é composta por seis átomos de carbono. A sua polimerização é através da abertura do anel presente no monômero da caprolactama, Figura 3.8 (LEITE, 2008).

**Figura 3.8 Reação de polimerização para gerar a poliamida-6**



Fonte: Leite, 2008

O nylon, outro nome adotado para a poliamida-6, apresenta diversas vantagens em relação a outros polímeros utilizados, como alta tolerância a diferentes valores de pH, uma alta estabilidade térmica e boas propriedades mecânicas (Maitam, 2019). Além dessas características as membranas de nylon são resistentes a solventes orgânicos e de baixo custo (Alshahrani, *et al*, 2022).

Na molécula de poliamida, nota-se que o grupamento de N-H torna a membrana hidrofílica, pois pode realizar ligações de hidrogênio com o grupamento O-H presentes nas moléculas de água (Maitam, 2019).

Dessa forma, a membrana de poliamida se destaca em processos de tratamento de água em cooperação a outras metodologias, uma vez que é uma membrana hidrofílica, contribuindo para um alto fluxo de permeado, além de ser resistente a solventes orgânicos permitindo que sejam realizadas manipulações com a mesma, como por exemplo, a imersão em solventes orgânicos para impregnação com nanopartículas.

### **3.5.3 Deposição de nanopartículas**

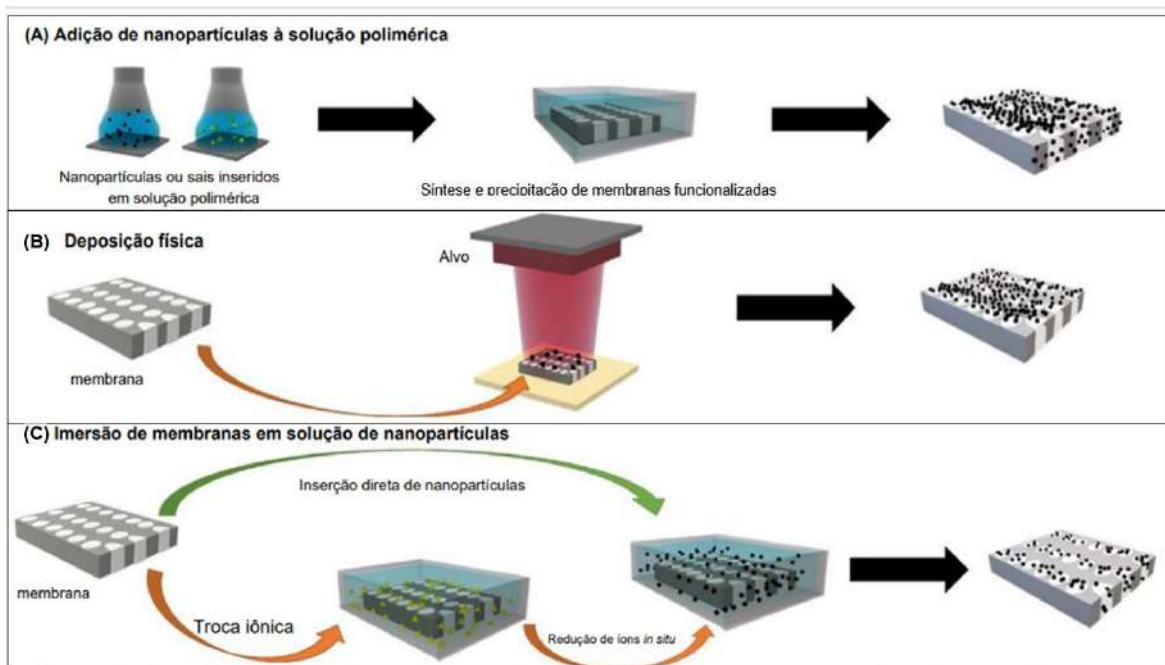
A grande problemática quando se aborda o tema de PSM é o fenômeno de formação de *fouling* na superfície da membrana, uma vez que esse problema diminui o fluxo de permeado, a seletividade e vida útil da membrana (Habert, Borges, Nobrega, 2006).

Uma das técnicas para mitigar essas adversidades é a impregnação da membrana com nanopartículas. Porém, por mais que essa técnica traga vantagens como o aumento da

hidrofilicidade ou resistência, há desvantagens, como a possível falta de afinidade entre as nanopartículas e a matriz polimérica da membrana, aglomeração das nanopartículas ou sua liberação durante o processo (Fonseca *et al.*, 2022).

Existem três principais técnicas de carregar as membranas com nanopartículas: adição das nanopartículas à solução polimérica, imersão de membranas na solução contendo as nanopartículas e a deposição física, conforme Figura 3.9.

**Figura 3.9: Técnicas de deposição de nanopartículas**



Fonte: Adaptado Fonseca *et al.*, 2022

A presença de nanopartículas na solução que será usada para sintetizar as membranas pode ocorrer através da adição já previamente sintetizada ou a partir da sintetização *in situ*. Embora esse processo seja de fácil manipulação, dependendo dos reagentes, pode ocasionar um aumento da viscosidade da solução polimérica, dificultando o prosseguimento da síntese, além da possibilidade de alocar as nanopartículas no interior dos poros em vez da superfície, diminuindo o contato com contaminantes externos para degradá-los e evitar formação de *fouling* (Fonseca *et al.*, 2022).

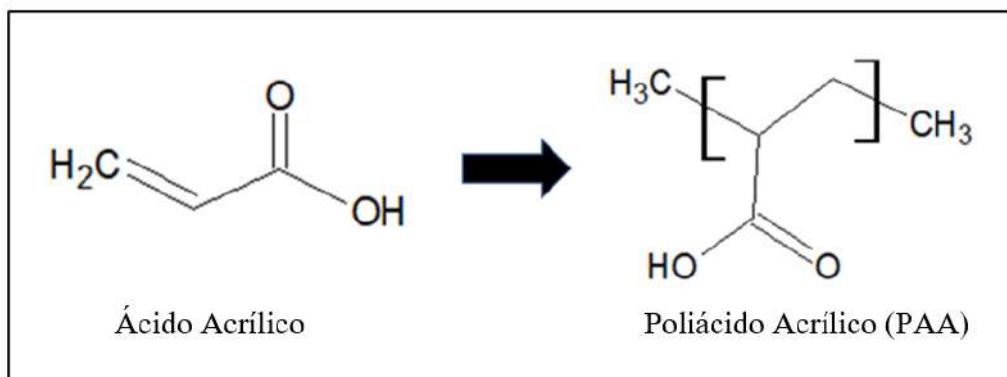
A deposição física pode ser aplicada a diversos materiais, além de ser simples e de baixo custo por não necessitar de solventes. Podem ser aplicadas duas técnicas: a *sputtering*, que transfere as partículas pela ação de íons gasosos; ou pela técnica de evaporação, que consiste na ação térmica (Fonseca *et al.*, 2022).

O método de imersão da membrana já sintetizada numa solução contendo as nanopartículas, ou uma solução precursora para síntese *in situ* depende de agentes intermediários previamente adicionados à membrana com uma certa afinidade com a nanopartícula para possibilitar essa união. A vantagem desse processo está relacionada com maiores probabilidades dessas nanopartículas estarem localizadas na superfície e, dessa forma, combater de forma mais eficiente as incrustações e os poluentes (Fonseca *et al.*, 2022).

Um desses agentes intermediários mais usados é o poliácido acrílico (PAA), por possuir múltiplos grupos funcionais carboxílicos (-COOH) que podem interagir com as nanopartículas e com a membrana, além de aumentar a sua hidrofilicidade. Ele pode ser introduzido já na estrutura de polímero ou polimerizado *in situ* a partir do ácido acrílico pela via térmica ou através de radiação microondas, que possui um menor tempo de polimerização e permite a presença de ar (Fonseca, *et al.*, 2022, Silva *et al.*, 2020).

O PAA, por mais que seja um agente quelante de suma importância, apresenta como desvantagem a presença de grupamentos, que podem ser ionizados dependendo do pH do meio. Em pH acima de 5, há repulsão entre as cadeias permitindo a troca iônica nesses sítios, por isso evita-se trabalhar em certos valores (Silva *et al.*, 2020).

**Figura 3.10: Polimerização do ácido acrílico em PAA**



Fonte: Adaptado Silva *et al.*, 2020

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 REAGENTES QUÍMICOS E MATERIAIS USADOS

Os reagentes usados neste trabalho como ácido acrílico (AA, ≥ 99%), borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ , ≥ 98,0%), cloreto de ferro (II) tetrahidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ≥ 99,0%), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , ≥ 99,9%) eram da marca Sigma-Aldrich. Já os reagentes cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ , ≥ 99,5%), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ , ≥ 99,0%) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ≥ 98,0%) da Isofar. Enquanto o reagente persulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , ≥ 99%) foi adquirido da Éxodo Científica. O peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 50% v/v) utilizado nos ensaios era fabricado pela empresa Sumatex Produtos Químicos Ltda e o corante Vermelho de Drimaren X-6BN (VDX6BN, C.I. Reactive Red 243) em pó, da Clariant.

Além dos reagentes também foi utilizada nos experimentos a membrana polimérica comercial plana Nytran de poliamida (nylon) com diâmetro médio dos poros de 0,45  $\mu\text{m}$ , fabricada pela empresa Whatman.

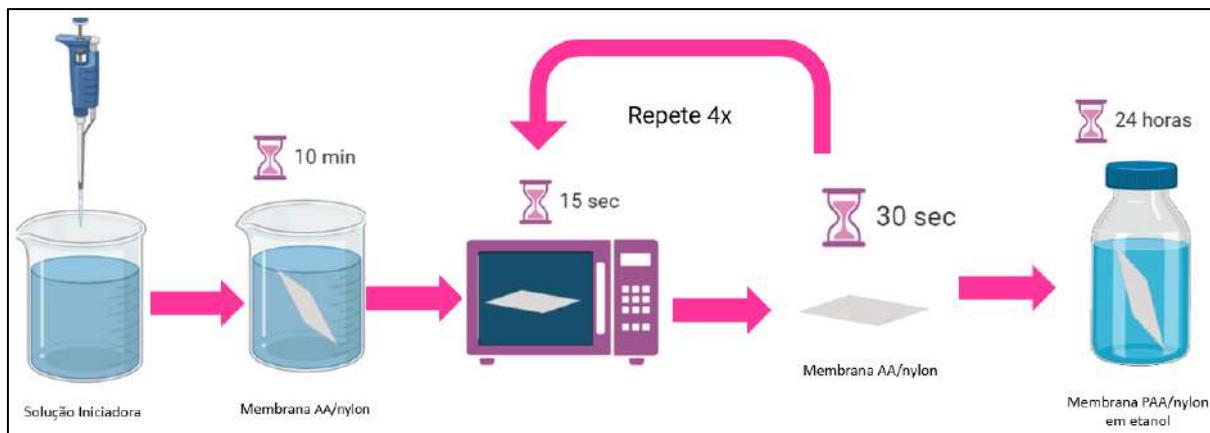
### 4.2 SINTESE DA MEMBRANA PAA/NYLON

O procedimento foi baseado no trabalho de Silva (2020), o qual descreve o processo de polimerização do PAA *in situ* com a radiação de microondas em vez de metodologias antigas que utilizam o método térmico que exigia um ambiente de controle rigoroso.

Inicialmente foi preparada uma solução iniciadora contendo 30 mL de AA, 242,4  $\mu\text{L}$  de Etileno Glicol, 1,2g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  e 119,7 mL de água Mili-Q desoxigenada utilizando vidrarias de precisão (Silva, 2020). A água Mili-Q desoxigenada foi preparada a partir do borbulhamento de  $\text{N}_2$  na água Mili-Q por 2 horas.

Após o preparo da solução, imergiu-se completamente a membrana de nylon comercial na solução por 10 min, formando a membrana AA/nylon. Após esse tempo, para ocorrer a polimerização do ácido acrílico, a membrana foi submetida a radiação microondas por 15 segundos, com descanso de 30 segundos. Esse processo foi repetido por 4 vezes a fim de garantir o melhor rendimento de polimerização, gerando a membrana PAA/nylon. Logo após, a membrana foi inserida em recipientes de vidro com etanol por 24 h para retirar todo os produtos químicos que não reagiram (Silva *et al.*, 2020). O método foi descrito esquematicamente na Figura 4.1.

**Figura 4.1: Esquema de preparo da membrana PAA/nylon**



Fonte: Próprio autor

#### 4.3 IMPREGNAÇÃO DA PARTÍCULAS DE nZVI NA MEMBRANA DE PAA/NYLON

Essa metodologia foi baseada em Silva *et al.* (2020). O método é baseado em troca iônica entre os grupos carboxila do PAA com íons de ferro que estariam em uma solução de um sal com íons férricos. Os íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  são reduzidos posteriormente a  $\text{Fe}^0$  ao entrar em contato com agente redutor, a fim de gerar membranas funcionalizadas com nanopartículas (Silva *et al.*, 2020).

A membrana PAA/nylon, descrita no tópico anterior, foi mergulhada por 10 min em água Mili-Q desoxigenada, em seguida embebida por 10 minutos em uma solução de NaCl (10 g/L) com pH de  $10 \pm 0,5$ , o qual foi ajustado com uma solução de NaOH (0,1 M). Essa etapa visa substituir o  $\text{H}^+$  (presente nos sítios ativos do PAA) por  $\text{Na}^+$ , o qual é menos estável, facilitando as trocas iônicas que acontecerão nas próximas etapas. O excesso de sal foi retirado através de uma lavagem contínua com água Mili-Q.

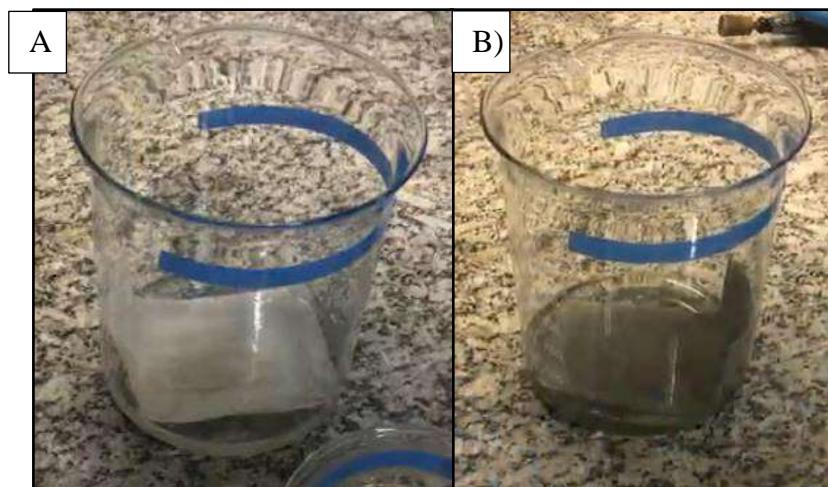
Em seguida, a membrana  $\text{Na}^+/\text{PAA/nylon}$  foi banhada em uma solução aquosa de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (5 g/L) com metanol (10% v/v) por 15 min. Tal procedimento possui como objetivo adicionar à membrana os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , este último devido a oxidação do íon ferroso na própria solução, transformando a membrana em  $\text{Fe}^{2+/3+}/\text{PAA/nylon}$ .

A membrana preparada foi seca em uma câmara com luz de led por aproximadamente 30 min para remover todo excesso de água ou metanol ainda presente.

Para a redução dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{Fe}^0$ , a membrana  $\text{Fe}^{2+/3+}/\text{PAA/nylon}$  foi imersa na solução de  $\text{NaBH}_4$  (40 g/L) por 30 segundos. O processo pode ser acompanhado pela

mudança da coloração da membrana, de branca para cinza escuro, indicando a formação das nanopartículas de ferro zero na membrana, nZVI/PAA/nylon, Figura 4.2.

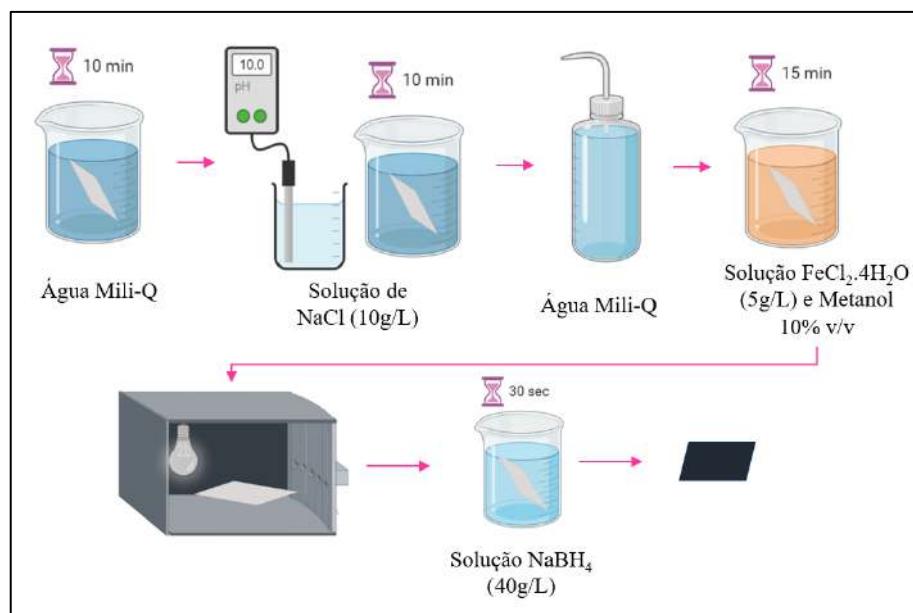
**Figura 4.2: Formação da membrana nZVI/PAA/nylon A) Membrana Fe<sup>2+/3+</sup>/PAA/nylon e B) nZVI/PAA/nylon**



Fonte: Próprio autor

As membranas sintetizadas foram armazenadas em álcool etílico 70% (v/v) em recipientes de vidro para evitar oxidação do ferro e ressecamento das unidades de separação. Todo o procedimento encontra-se na Figura 4.3.

**Figura 4.3: Esquema de preparo da membrana nZVI/PAA/nylon**



Fonte: Próprio autor

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA

### 4.4.1 Hidrofilicidade

As medidas de hidrofilicidade das membranas sintetizadas foram realizadas por meio das medidas de ângulo de contato. As membranas antes do teste foram secas em temperatura ambiente para evitar qualquer tipo de alteração no teste. Para a realização do teste, foi depositada uma gota de 3 µL de água destilada na superfície da membrana e a imagem capturada por uma câmera. As imagens foram então analisadas pelo programa *ImageJ* com o plugin “*drop Analysis – drope snake*” o qual mede o valor do ângulo de contato baseando-se na Equação de *Young-Laplace*.

### 4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

A análise foi realizada no aparelho de Cary-630 da Agilent Technologies no Laboratório de Bioprocessos da COPPE/UFRJ. Os espectros foram analisados na região de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, utilizando 60 varreduras.

### 4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura e spectrometria de energia dispersiva de Raios-X

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no microscópico eletrônico VEGA3 da Tescan no Núcleo Multusuário de Microscopia da Metalmat - UFRJ

As membranas secas foram coladas com fibras de carbono no suporte metálico específico para o equipamento no mesmo dia em que foram realizadas as análises. Para a realização das fotomicrografias, as amostras foram recobertas com uma camada de platina por meio do processo *sputtering* usando um metalizador Quorum, modelo Q 150R ES.

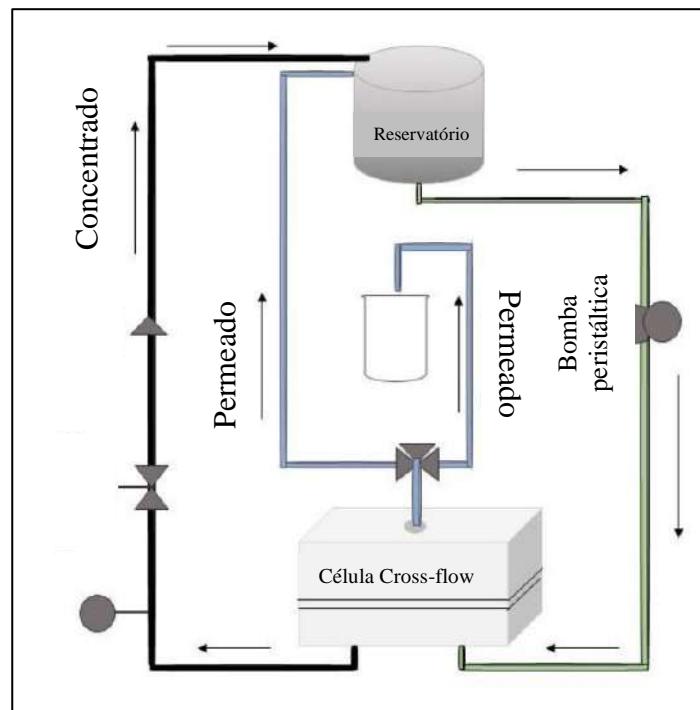
Também foi realizada a análise de spectrometria de energia dispersiva de Raios-X (EDS), cujo equipamento é acoplado ao MEV permitindo que seja feito análises simultâneas com as mesmas amostras.

## 4.5 SISTEMA DE HÍBRIDO PSM/POA

O sistema utilizado é composto por um reservatório de vidro com capacidade máxima de 5 L de efluente, uma bomba peristáltica, módulo para membrana plana e recirculação do

permeado e concentrado, representado esquematicamente na Figura 4.4 e ilustrado na Figura 4.5. Esse sistema possui um divisor na corrente de permeado que permite que ocorra a coleta de amostra em momentos desejados com o processo em andamento, sem interromper totalmente a recirculação.

**Figura 4.4: Representação esquemática do sistema híbrido PSM/POA**



Fonte: Adaptado Silva, 2020

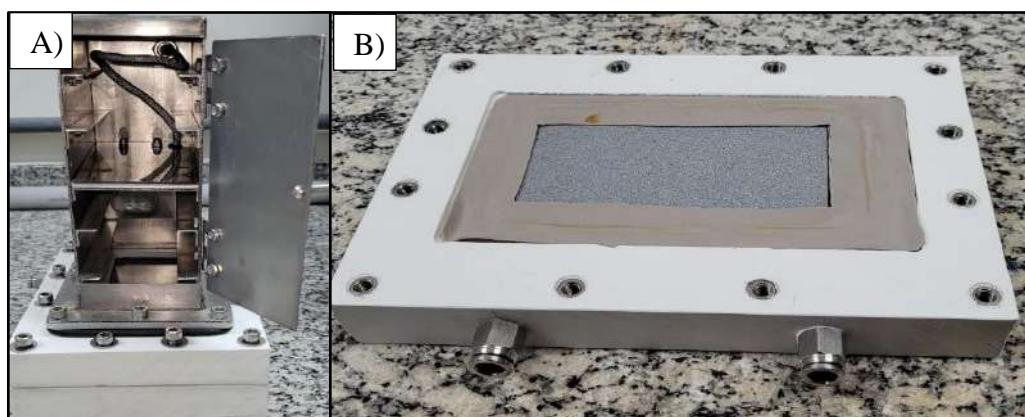
**Figura 4.5: Sistema PSM/POA**



Fonte: Próprio autor

O diferencial do sistema PSM/POA é a célula de membrana plana usada. Com 54 cm<sup>2</sup> de área ativa de permeação em uma placa porosa, Figura 4.6 (b), a célula apresenta modo de operação *cross-flow*, que permite uma redução da incrustação da membrana. Acoplado à célula, o equipamento possui uma câmara UV-254 nm com lâmpada UV (24 W, 2833 µW/cm<sup>2</sup>) que permite a incidência da radiação na superfície da membrana através de uma placa de quartzo, representado na Figura 4.6 (A). O acionamento da lâmpada é facultativo, permitindo que fossem realizados testes com e sem a presença da radiação.

**Figura 4.6: Célula de Membrana com Lâmpada UV, (A) Suporte UV e (B) placa porosa**



Fonte: Próprio autor

Logo, com esse sistema foi possível realizar o Processo Oxidativo Avançado com as nanopartículas presentes na superfície da membrana. Há também a possibilidade de realização de processos com a radiação UV, conhecidos pela sua alta eficiência em remoção de contaminantes emergentes (Parson, 2004).

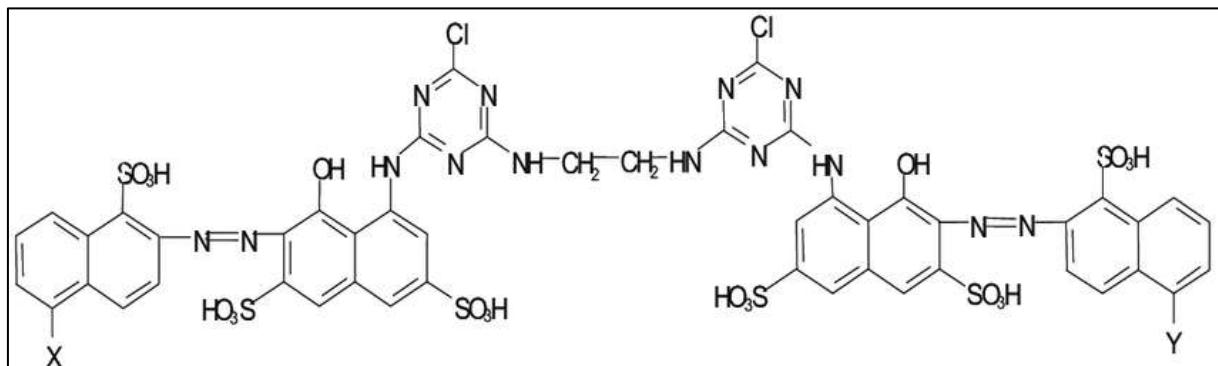
#### 4.6 TESTE DE REMOÇÃO DE CORANTE

Por se tratar do desenvolvimento de um material e visando compreender os mecanismos de remoção de poluentes envolvidos no processo, foi escolhido utilizar um contaminante conhecido da literatura por já ter experiência com o comportamento dessa substância (Silva, 2020).

Os corantes são frequentemente estudados quando se trata de POA, uma vez que são processos eficientes em descolorir a água de efluentes de indústrias têxtil (Parson, 2004). O corante Vermelho de Drimaren (VDR), proveniente de indústrias têxteis, por apresentar em sua estrutura o grupamento azo (-N=N-), como demonstrado na Figura 4.7, é de difícil degradação

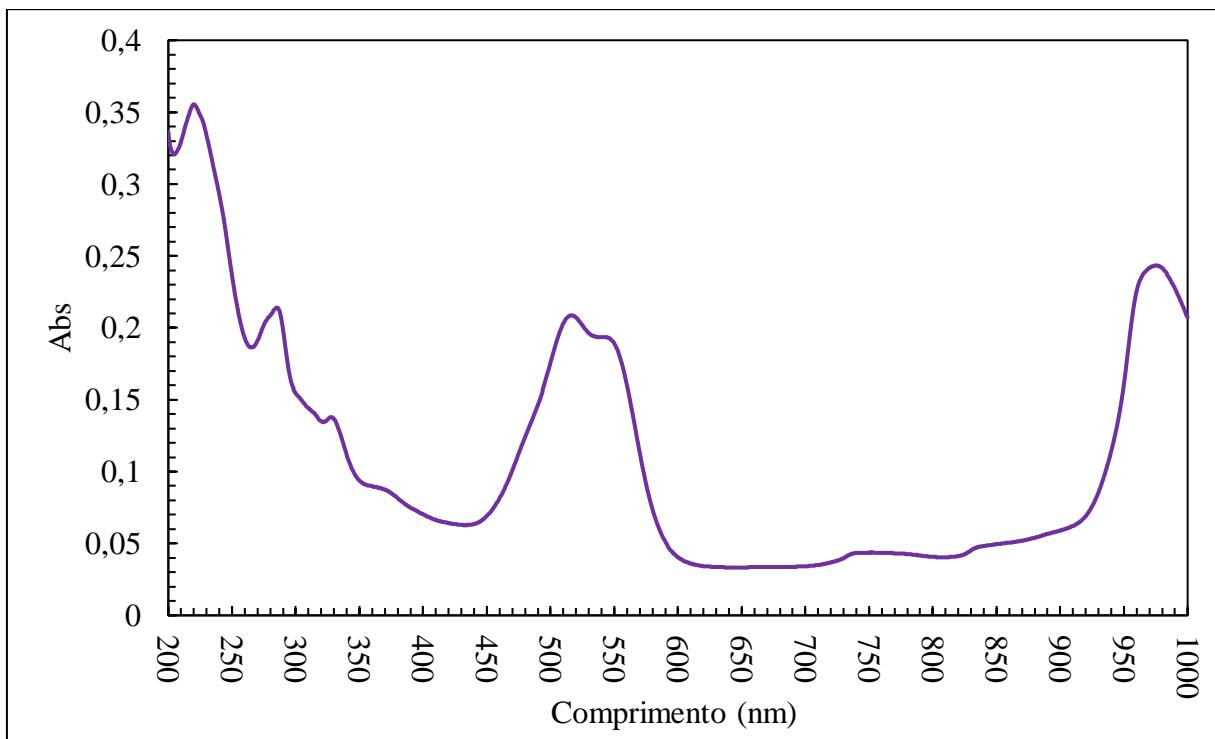
por tratamentos comuns, logo, são necessárias diferentes técnicas para removê-lo, como POA e PSM. Para análise da concentração durante os testes, a sua quantificação foi realizada através da análise de espectrofotometria no equipamento espectrofotômetro UV/Vis da Shimadzu 1800 no comprimento de onda de 517 nm por ser o máximo de absorção de luz desse poluente, Figura 4.8.

**Figura 4.7: Estrutura do Vermelho de Drimaren**



Fonte: Araújo, 2008

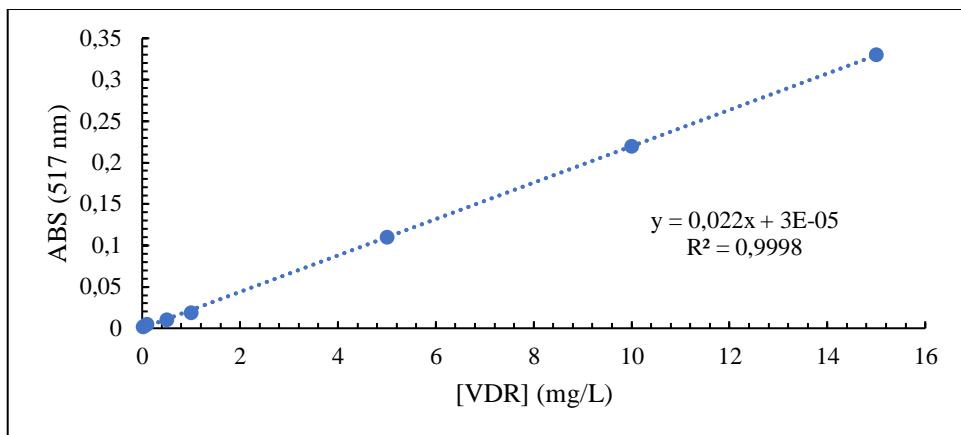
**Figura 4.8: Varredura Espectral Vermelho de Drimaren**



Fonte: Próprio autor

As concentrações do corante foram calculadas a partir de curva de calibração representada na Figura 4.9, a qual foi plotada após a leitura das absorbâncias de soluções de concentrações de 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 15 mg/L.

**Figura 4.9: Curva de Calibração Espectrofotometria do VDR**



Fonte: Próprio autor

Para todos os testes foram adotados as mesmas condições operacionais baseadas no trabalho de Silva (2020) e Silva *et al* (2021).

O efluente sintético que foi tratado pelo procedimento PSM/POA consistia em 2 L de uma solução aquosa de VDR de concentração 5 mg/L. Era reservado uma amostra desse líquido para ser considerado como a concentração inicial de corante ( $C_0$ ).

Em seguida, o pH da solução era corrigido para  $4,5 \pm 0,1$  com soluções de NaOH (0,1 M) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M). Esse valor específico de pH foi escolhido para prevenir a liberação das nanopartículas dos locais ativos do PAA, ampliando a durabilidade da membrana (Silva, 2020). A pressão de operação foi estabelecida em 1 bar por se tratar de uma membrana porosa e de microfiltração (Baker, 2012). A concentração de peróxido de hidrogênio adotada para os testes foi de 10 mM (Silva, 2020).

Após o preparo do sistema e posicionamento da membrana, foram iniciados os testes, descartando os primeiros 50 mL de permeado e então fechada a válvula para recirculação total do permeado. Alíquotas de permeado foram coletas nos intervalos de tempo de 15, 30, 45 e 60 min a fim de acompanhar todo o procedimento. Em cada coleta, também foi verificado o pH do reservatório, aferido com o pHmetro com eletrodo no interior do reservatório, pH da amostra e o fluxo de permeado. No caso desta última propriedade, foi realizada utilizando uma proveta de 100 mL.

Foram realizados os seguintes ensaios:

- nZVI/PAA/nylon; sem UV; sem ajuste de pH
- nZVI/PAA/nylon; sem UV; com ajuste de pH
- nZVI/PAA/nylon; com UV; com ajuste de pH
- Nylon; sem UV; com ajuste de pH

Os experimentos realizados com o controle do pH, foram realizados com acompanhamento do pH do reservatório constantemente, cujo eletrodo estava presente dentro do reservatório. Em casos de valores fora da faixa determinada, o pH foi ajustado adicionando NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A remoção do corante para cada intervalo de tempo foi calculada de acordo com a Equação 4.1, na qual C<sub>0</sub> corresponde à concentração inicial do teste e C<sub>t</sub>, a concentração naquele intervalo de tempo.

$$\text{Remoção} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (4.1)$$

O fluxo de permeado, em L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, foi adotado através do cálculo descrito na Equação 34.2, considerando o volume de permeado recolhido em L (V<sub>p</sub>), o tempo para tal volume ser coletado em hora (t<sub>p</sub>) e área da permeação equivalente a 0,0054 m<sup>2</sup>.

$$\text{Fluxo de permeado} = \frac{V_p}{t_p \times 0,0054} \quad (4.2)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA

#### 5.1.1 Análise de Hidrofilicidade

A hidrofilicidade pode ser identificada por diferentes métodos, entre eles a determinação do ângulo de contato. Esse parâmetro é calculado através do ângulo formado ao adicionar uma gota de líquido sobre uma superfície sólida. O ângulo de contato  $90^\circ$  é o ponto decisivo, visto que, se o ângulo for maior que esse valor, a superfície é considerada hidrofóbica enquanto para ângulos menores que esse valor, ela é considerada hidrofílica (Silva *et al*, 2020; Feng *et al*, 2002). Portanto, quanto menor o ângulo de contato, mais hidrofílica é a superfície.

Para processos com finalidade de tratamento de água e efluentes, é importante a característica de hidrofilicidade nas membranas, pois facilita o transporte da água pelo meio de separação, além de afetar a presença de incrustações (Hurwitz, Guillén, Mv Hoek, 2010).

Na Figura 5.1 são apresentadas as imagens das gotas d'água formada na superfície da membrana de nylon (sem alterações), PAA/nylon e a membrana nZVI/PAA/nylon. É importante notar as diferenças nas gotas apresentadas. Na Tabela 5.1 estão apresentados os valores correspondentes para cada ângulo calculado a partir do uso do software *ImageJ*.

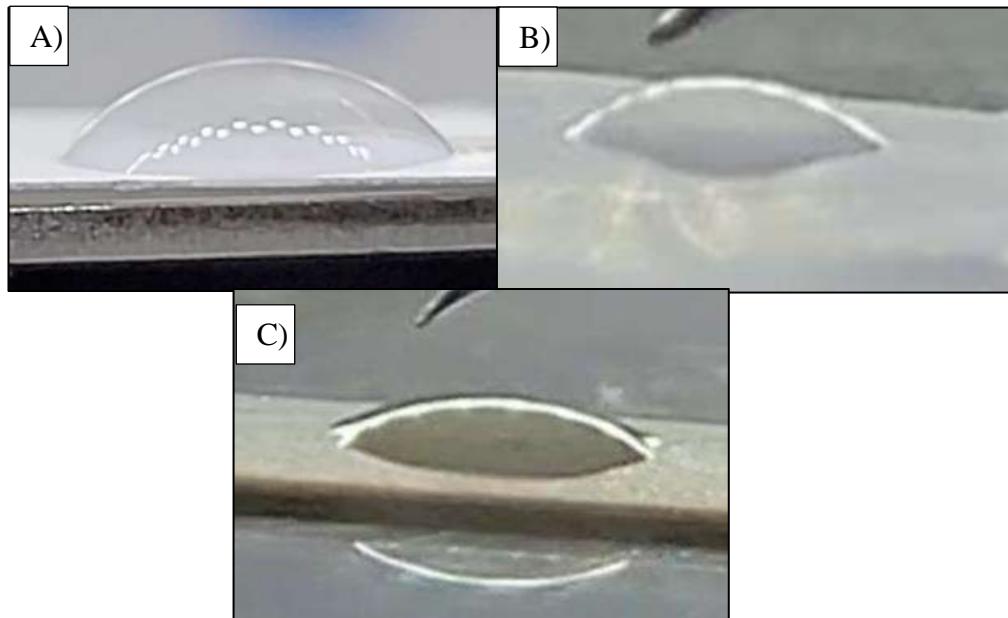
**Tabela 5.1: Valores de ângulo de contato correspondente para cada membrana**

Membrana	Ângulo de Contato
nylon	$56,780^\circ$
PAA/nylon	$39,731^\circ$
nZVI/PAA/nylon	$28,293^\circ$

A partir dos resultados observados na Tabela 5.1, é possível perceber que as três membranas estudadas retratam superfícies hidrofílicas por possuírem um ângulo de contato menor que  $90^\circ$ .

A membrana de nylon, por apresentar grupamentos N-H, pode realizar ligações de hidrogênio com a água, o que justifica o seu caráter hidrofílico apresentado no teste (Maitam, 2019). A membrana PAA/nylon, apresenta uma maior hidrofilicidade comparada a membrana com apenas nylon. Tal aspecto é justificado pela presença de grupos carboxílicos que também realizam ligações de hidrogênio, aumentando o número de sítios interação com a água (Fonseca *et al*, 2022).

**Figura 5.1: Imagens de ângulo de contato das membranas A) Nylon. B) PAA/Nylon C) nZVI/PAA/Nylon**



Fonte: Próprio autor

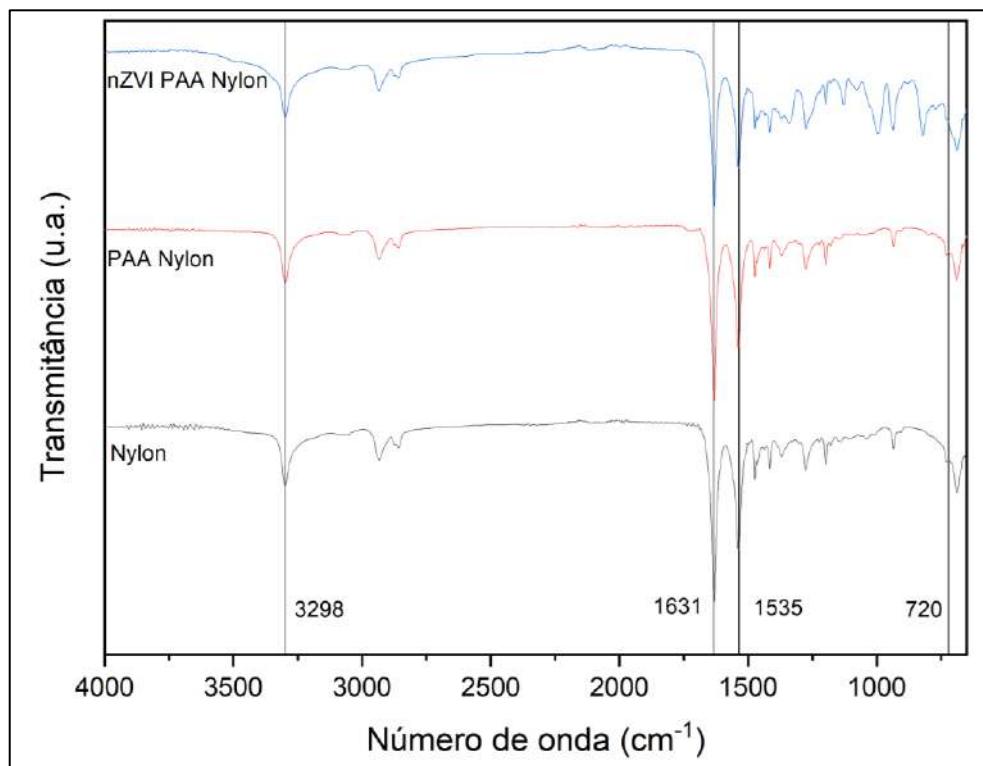
Em relação à membrana de nZVI/PAA/nylon, por mais que tenha obtido um valor menor que o encontrado para a membrana PAA/nylon, o principal constituinte para a hidrofilicidade é a presença o PAA, logo, sugere-se que as nanopartículas de ferro zero também contribuem para o aumento da hidrofilicidade (Silva, 2020).

### 5.1.2 Análise de FTIR

A análise de FITR tem como objetivo auxiliar na caracterização de materiais através da investigação das vibrações das ligações, relacionando com a presença de grupos funcionais orgânicos específicos como é o caso de aminas e grupo carboxílicos.

A Figura 5.2 apresenta a análise de FTIR da membrana nylon, PAA/Nylon e nZVI/PAA/Nylon. Nela, é possível perceber, bandas em  $3.298\text{ cm}^{-1}$  e  $720\text{ cm}^{-1}$  relacionados às vibrações do grupo N-H, típico da poliamida e o responsável pela hidrofilicidade do material. Além disso, na banda próxima a  $1.631\text{ cm}^{-1}$  está o grupamento chamado de amida I constituído pelas ligações C=O e N-H. No pico  $1.535\text{ cm}^{-1}$  é característico ao pico amida II (Maitam, 2019; Silva 2020, Souza, 2016).

**Figura 5.2: FTIR das membranas de Nylon, PAA/Nylon e nZVI/PAA/Nylon – destacando as bandas do grupamento N-H.**

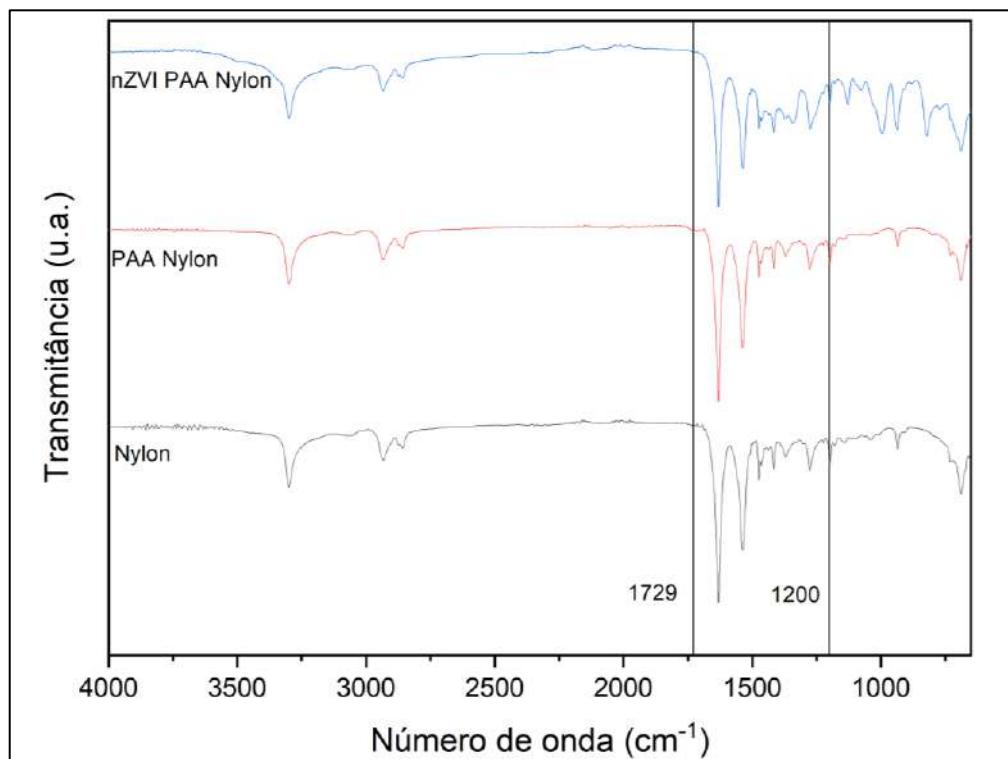


Fonte: Próprio autor

Na Figura 5.3 verifica-se um pico uma banda em  $1.729 \text{ cm}^{-1}$ , o qual seria referente a ligação C=O do polímero acrílico, grupo responsável por aumentar a hidrofilicidade quando usado como agente quelante na membrana PAA/Nylon (Silva, 2020). Assim, o FTIR comprova a formação do polímero usando a técnica de microondas.

Na membrana nZVI/PAA/nylon (Figura 5.3), a banda em torno de  $1.720 \text{ cm}^{-1}$  não está presente uma vez que nesse caso as nanopartículas de ferro de valência 0 estariam ligadas através do grupo carboxila do PAA. Além da redução da intensidade da banda de  $1.200 \text{ cm}^{-1}$  em relação ao FTIR das membranas PAA/nylon para a nZVI/PAA/nylon devido ao carregamento da membrana com nZVI e, consequentemente, a anulação da ligação C-O-C responsável por esse pico (Silva, 2020).

**Figura 5.3: FTIR das membranas de Nylon, PAA/Nylon e nZVI/PAA/Nylon – destacado as bandas da carboxila do PAA.**



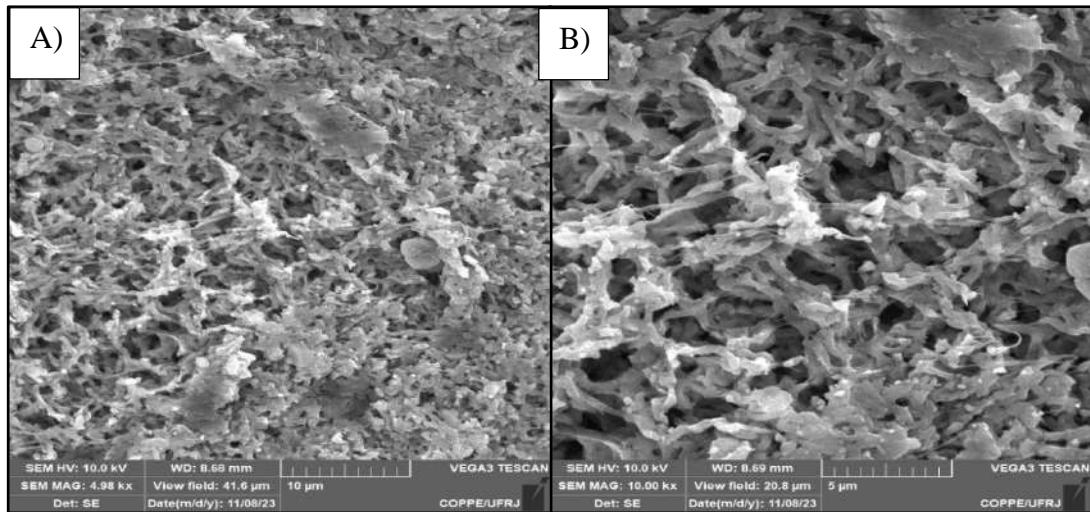
Fonte: Próprio autor

### 5.1.3 Análise Microscopia Eletrônica de Varredura

Para compreender a estrutura porosa das membranas nZVI/PAA/nylon e nylon foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura, apresentas na magnitude de 5.000 vezes e 10.000 vezes.

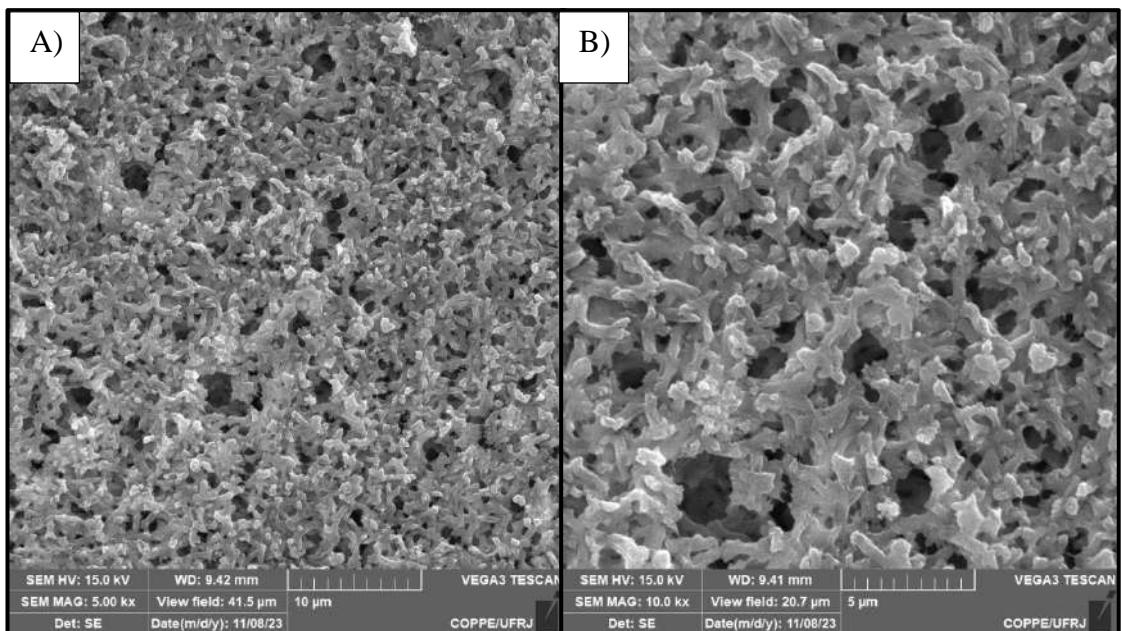
A Figura 5.4 representa a fotomicrografias para a membrana nylon comercial enquanto a Figura 5.5 representa as fotomicrografias para a membrana contendo as nanopartículas de ferro zero. Nelas é possível reparar que há uma redução dos poros por parte da segunda membrana. Tal aspecto é devido a reticulação do PAA na superfície da membrana.

**Figura 5.4: MEV da membrana Nylon A) Magnitude 5.000 vezes B) 10.000 vezes**



Fonte: Próprio autor

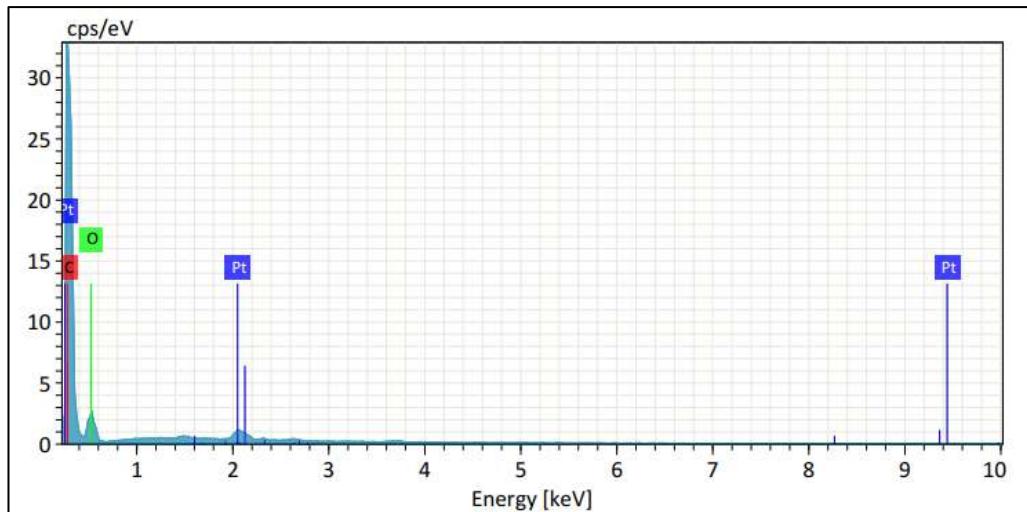
**Figura 5.5: MEV da membrana nZVI/PAA/Nylon A) Magnitude 5.000 vezes B) 10.000 vezes**



Fonte: Próprio autor

A Figura 5.6 representa os elementos detectados pelo EDS na superfície da membrana de nylon, referente a área analisada na Figura 5.4. É possível perceber os elementos que compõem a estrutura da poliamida como C e O além da Pt o qual aparece devido a metalização da superfície em platina para a realização da análise.

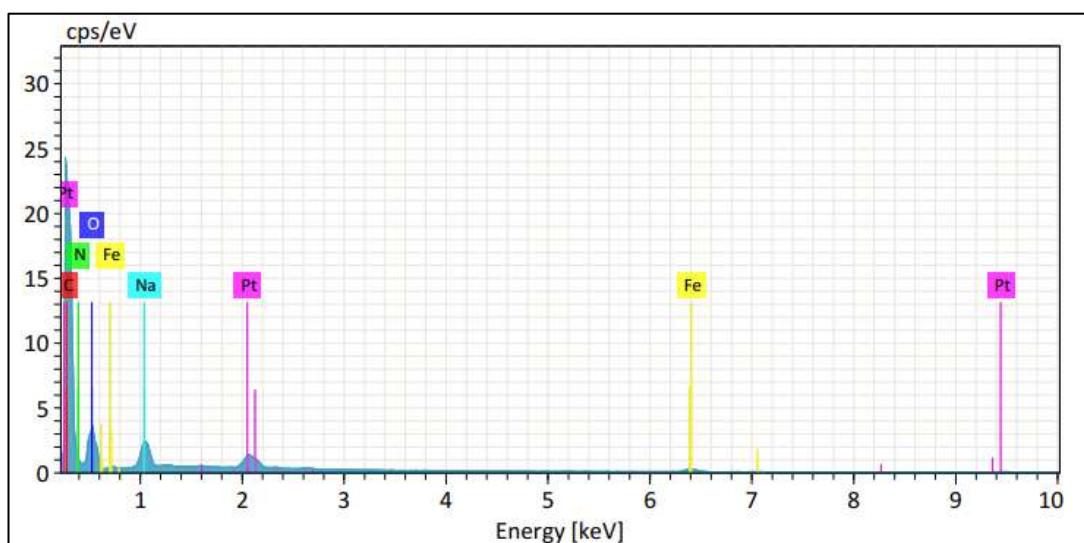
**Figura 5.6: EDS da membrana Nylon**



Fonte: Próprio autor

A Figura 5.7 aborda os elementos detectados durante a análise de EDS da membrana nZVI/PAA/nylon, abordado pela Figura 5.5. Além dos elementos da poliamida e a platina da metalização, também é observado o ferro, comprovando a impregnação da membrana com as nZVI. Nessa análise foi observada a presença de sódio devido a etapa prévia de impregnação das nanopartículas em que se fez a substituição com íons de sódio para facilitar a troca iônica, além do agente redutor usado possuir sódio em sua composição.

**Figura 5.7: EDS da membrana nZVI/PAA/Nylon**



Fonte: Próprio autor

## 5.2 DEGRADAÇÃO DO CORANTE

### 5.2.1 Influência do controle do pH

O pH é um aspecto importante de ser considerado quando se trata de POA visto que processos como Fenton necessitam ocorrer em valores específicos. Nesse caso, o POA aplicado é o Fenton Heterogêneo, no qual, com o decorrer das reações, ocorre liberação de hidroxilas ao meio, aumentando o pH do sistema, e, com o passar do tempo, retira o processo das melhores condições operacionais.

Logo, para analisar o impacto do aumento do pH no processo, foram realizados dois testes usando a membrana nZVI/PAA/nylon e adotando as condições de  $[H_2O_2]_0 = 10\text{ mM}$ ,  $[VDR]_0 = 5\text{ mg/L}$ , pressão = 1 bar e pH inicial 4,5. O primeiro teste foi realizado apenas com o acompanhamento do pH durante o tempo no reservatório e no permeado, denominado “sem ajuste”. Já o segundo, além da verificação do valor de pH do permeado, foram feitos ajustes no pH do reservatório para o valor inicial de 4,5 aceitando variações de entre 4,4 e 4,6, denominado “com ajuste”.

A Tabela 5.2 apresenta os valores de pH encontrados no reservatório e permeado para os casos do “com controle” e “sem controle”. Não houve a coleta do permeado no tempo zero, visto que era considerado um volume morto relativo à limpeza do equipamento.

**Tabela 5.2: Valores de pH do permeado e reservatório para os processos com e sem ajuste de pH**

Tempo	Com ajuste		Sem ajuste	
	pH reservatório	pH permeado	pH reservatório	pH permeado
0	4,58	-	4,53	-
15	4,44	5,23	4,70	5,17
30	4,52	5,34	4,75	5,16
45	4,30	5,18	4,75	5,24
60	4,45	5,76	4,80	5,25

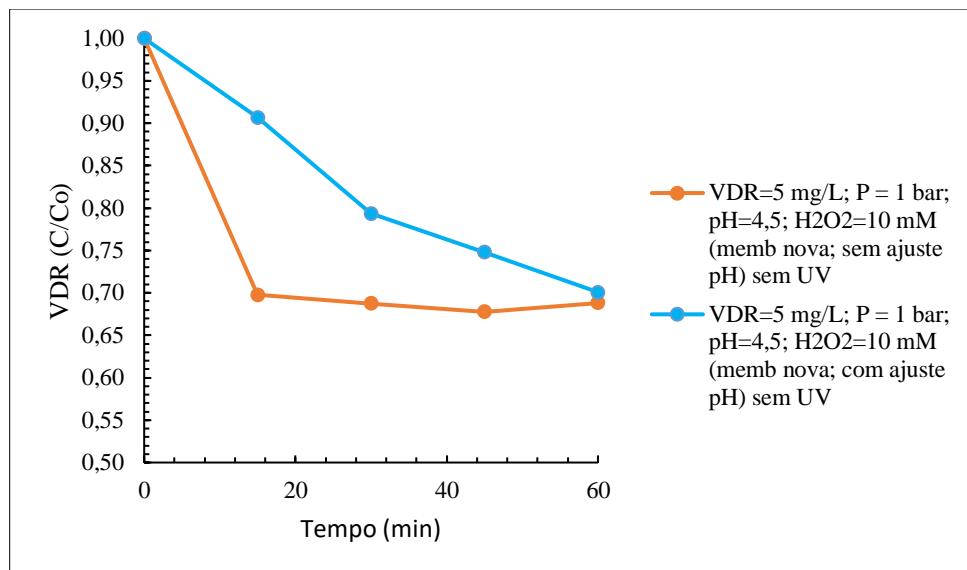
Ao observar a Tabela 5.2, percebe-se que para ambos os casos ocorreu variação nos valores de pH encontrados no permeado em relação aos valores observados no reservatório. Tal aspecto é um indicativo da geração de radical hidroxila, visto o aumento do pH do efluente ao

entrar em contato com a superfície da membrana, onde estão localizadas as nanopartículas de ferro zero.

Outro ponto possível de observar é o aumento gradativo do pH do reservatório do processo “sem ajuste”, também devido a geração de hidroxilas (Parson,2004). Ao não ocorrer o ajuste do pH do reservatório, quando acontecia o processo de recirculação do permeado, o pH do reservatório aumentava retirando o sistema das condições ideais estudadas.

Analizando a remoção de corante no permeado para cada condição nos intervalos de tempo determinados no item 4.6, estes resultados estão apresentados na Figura 5.8.

**Figura 5.8: Remoção de VDR com nZVI/PAA/nylon sem UV, com e sem ajuste do pH**



Fonte: Próprio autor

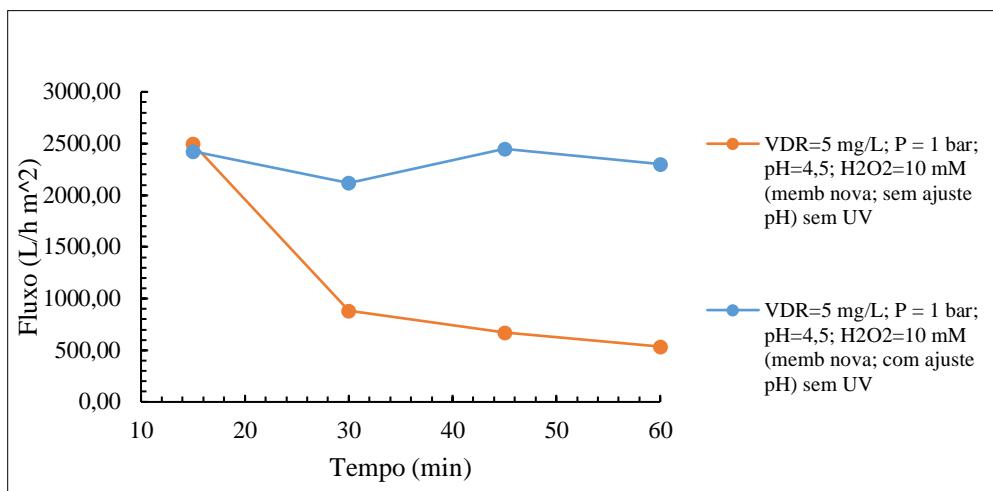
A concentração de corante VDR presente no permeado após todo o processo “com ajuste” foi de 4,4 mg/L equivalente a 70% da concentração inicial, sendo, portanto, uma remoção de 30%. Já o processo “sem ajuste” obteve de 69% de concentração remanescente. Logo a diferença no valor final de remoção não foi expressiva

Porém, por mais que os valores finais de remoção sejam parecidos, os comportamentos das curvas foram bem diferentes. Na curva azul (Figura 5.8), a remoção ocorreu aos poucos, de uma forma quase linear, enquanto a curva laranja manteve-se praticamente constante após o tempo de 15 min, podendo ser um indicativo de que por mais que haja reação, ponto observado pela variação do pH do reservatório para o permeado, a possível causa desse efeito é a adsorção do corante na estrutura da membrana visto que o valor da concentração no permeado não varia.

Dessa forma o processo que está de fato alcançando remoção por degradação do contaminante é o processo “com ajuste de pH”.

Outro aspecto importante de se analisar quando se trata de PSM, é o fluxo do permeado. A Figura 5.9 apresenta o fluxo de permeado ( $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) para todo o processo no decorrer do experimento.

**Figura 5.9: Fluxo do permeado na membrana nZVI/PAA/nylon sem UV, com e sem ajuste do pH**



Fonte: Próprio autor

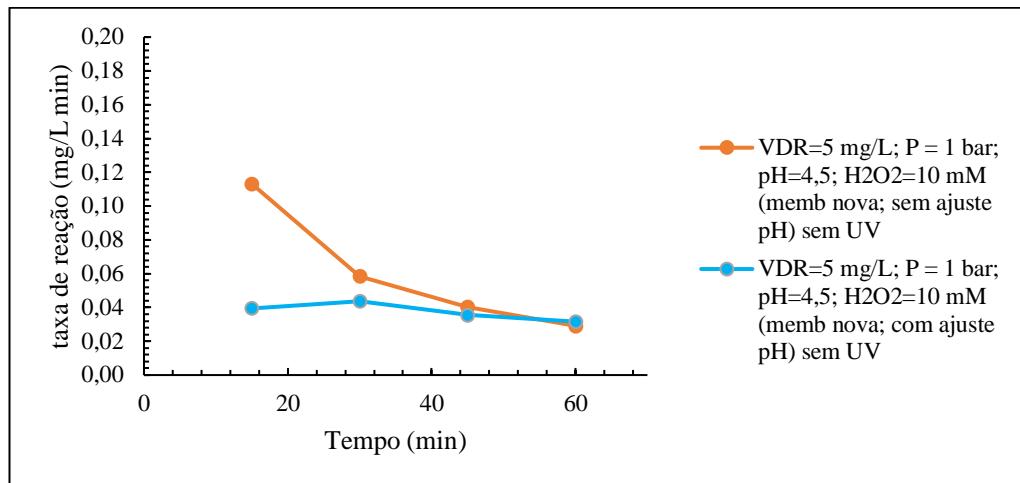
Um dos indicativos de formação de incrustações em uma membrana é a redução de fluxo de permeado com o decorrer do tempo. O *fouling* é causado pela adsorção de solutos na superfície da membrana que prejudica a eficiência global do processo (Habert, Borges, Nobrega, 2006).

Na Figura 5.9, é possível perceber uma ocorrência do *fouling* no caso do processo “sem ajuste” visto a brusca redução do fluxo de permeado de  $2.497,81 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  em 15 minutos de processo para  $535,73 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  no último ponto, corroborando a hipótese de que houve adsorção na membrana. Já no processo “com ajuste”, o fluxo apresentou um comportamento de estabilização por volta de  $2400 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ , sendo um indicativo de não ocorrência de incrustações. Dessa forma, o processo “sem controle” apresentou uma maior chance de formação das incrustações, provavelmente em função da liberação de ferro insolúvel na solução ou mesmo do tipo de subproduto formados e da baixa eficiência do POA.

Por se tratar de um processo reativo, é importante acompanhar o comportamento da taxa de reação no processo, porém deve-se ressaltar que, como há um processo físico acoplado no

sistema, pode haver ruído na análise. A Figura 5.10 retrata a taxa de reação para ambos os processos discutidos em cada intervalo de tempo em que a amostra foi recolhida.

**Figura 5.10: Taxa de reação nZVI/PAA/nylon sem UV com e sem ajuste do pH**



Fonte: Próprio autor

A Figura 5.10 mostra que a taxa de reação do processo “com ajuste” está com um perfil constante, enquanto o processo “sem ajuste” reduz com o tempo. Porém, a curva de coloração laranja inicia bem alto o valor da sua taxa de remoção e comparando com a Figura 5.8, pode-se perceber que isso ocorre não pela reação em si, mas pela junção do processo de adsorção na membrana, enquanto a curva em azul não parece influenciar tanto com o efeito da adsorção.

Dessa forma, o processo “com ajuste” possuiu um melhor desempenho visto que por mais que não tenha alcançado uma diferença considerável de remoção, possui um maior fluxo além de uma menor formação de *fouling* em comparação ao processo “sem ajuste”. Por tal motivo os testes seguintes foram realizados com o ajuste contínuo do pH.

### 5.2.2 Influência da radiação UV

Muitos POA acontecem em presença da radiação UV e, em certos casos, apresentam um melhor desempenho quando comparado com o seu respectivo processo na ausência de luz ultravioleta. O processo Foto-Fenton é de grande interesse para diversos estudos de remoção, pois ele permite a criação de um ciclo de alimentação com o processo Fenton devido à regeneração dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  (PARSON, 2004). Logo é importante compreender a influência da luz UV num processo híbrido entre PSM/POA.

Para a análise da influência do processo com a radiação UV, foi adotado o procedimento “com controle” de pH, visto que obteve resultados melhores do que o processo “sem controle”.

A Tabela 5.3 aborda os resultados de pH encontrados para cada alíquota de permeado analisado além do pH do reservatório no momento de coleta. É importante ressaltar que o processo que ocorreu em presença da luz UV sobre a membrana durante todo o processo será denominado de “com UV”, enquanto o que ocorreu na ausência será chamado de “sem UV”.

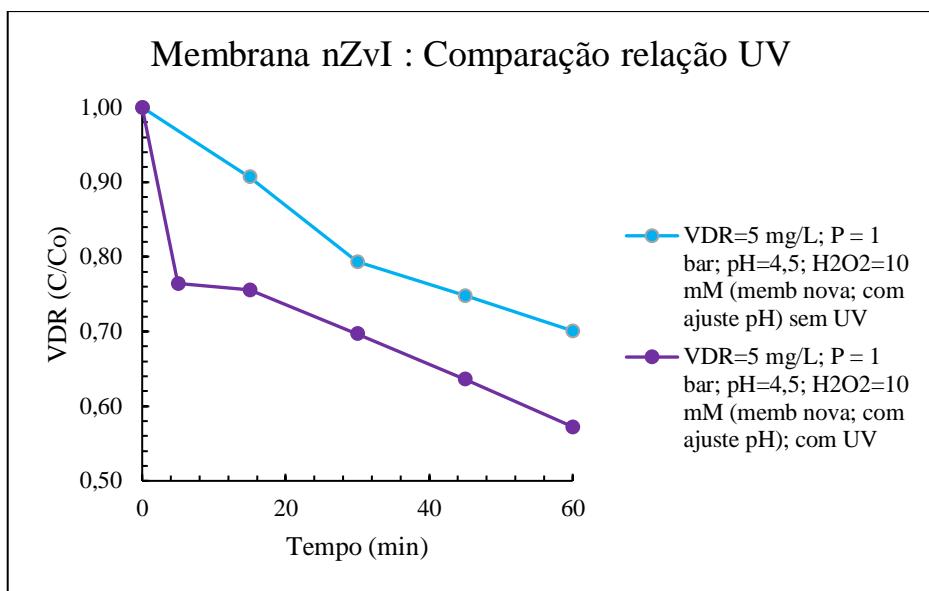
**Tabela 5.3: Valores de pH do permeado e reservatório para os processos com e sem UV**

Tempo	Sem UV		Com UV	
	pH reservatório	pH permeado	pH reservatório	pH permeado
0	4,58	-	4,50	-
15	4,44	5,23	4,52	5,36
30	4,52	5,34	4,60	5,40
45	4,30	5,18	4,56	5,15
60	4,45	5,76	4,57	5,02

Assim como discutido no tópico anterior, a modificação do pH no permeado simboliza a ocorrência da reação de degradação do contaminante modelo ao contato com a nanopartícula de ferro zero.

A Figura 5.11 retrata os valores de remoção de corante para cada intervalo de tempo pré-determinado. Cabe ressaltar que, para esses testes, a membrana utilizada no procedimento não tinha sido utilizada em outro experimento, descrita nos gráficos como “memb nova”, de modo que não houvesse a influência de modificação na membrana ou formação de *fouling* devido a testes anteriores.

**Figura 5.11: Remoção de VDR com nZVI/PAA/nylon com ajuste do pH com e sem UV**

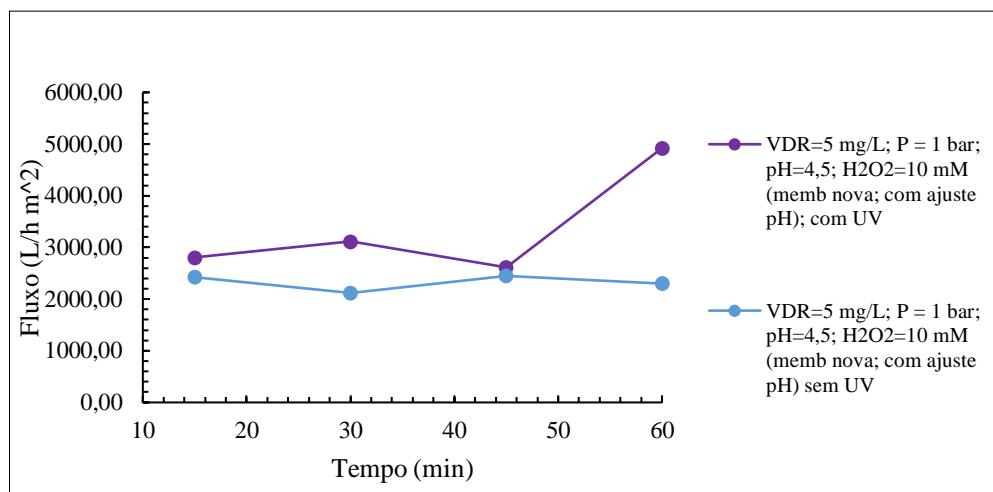


Fonte: Próprio autor

O processo com a irradiação UV presente alcançou a remoção de 43% da concentração inicial de Vermelho de Drimaren em 60 minutos de operação enquanto o processo sem a presença da radiação alcançou a remoção de 30%. Tal diferença encontrada ocorre devido ao fato do Processo Fenton e o Processo Foto Fenton gerarem uma realimentação um ao outro permitindo a ocorrência de um maior número de radicais hidroxila e consequentemente uma maior remoção do composto orgânico (Parson, 2004).

A Figura 5.12 apresenta os dados do fluxo de permeado em L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> para os processos com e sem a radiação.

**Figura 5.12: Fluxo do permeado nZVI/PAA/nylon com controle do pH, com e sem UV**



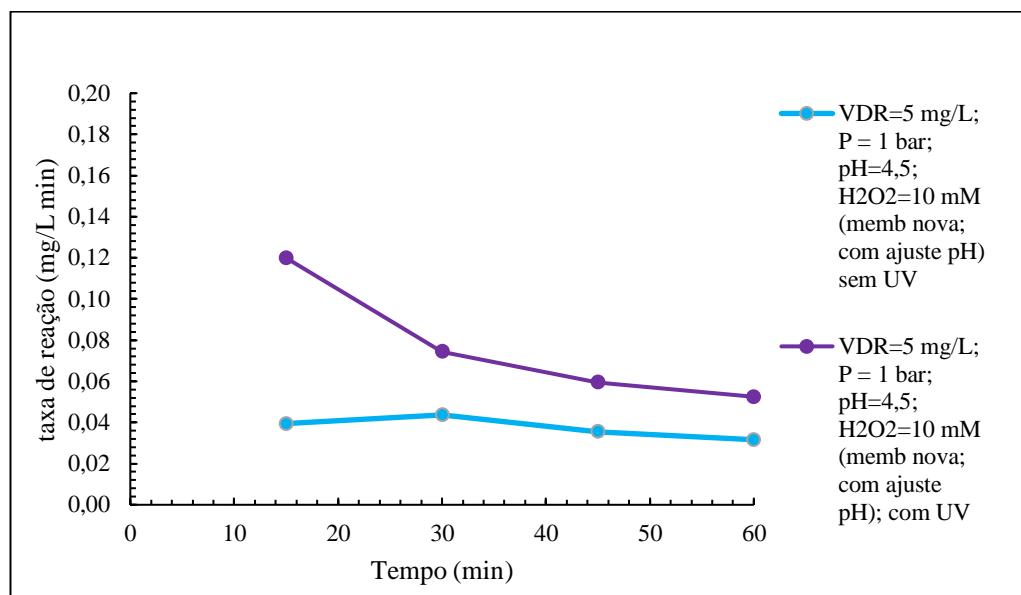
Fonte: Próprio autor

O fluxo de permeado é um importante parâmetro de avaliação de ocorrência de *fouling* ou de problemas na membrana. No caso do processo sem a luz UV, devido a constância no valor do fluxo, acredita-se que as incrustações que podem ter aparecido durante o processo não influenciaram de forma significativa o fluxo, sendo um resultado positivo para a análise.

Já o resultado encontrado na Figura 5.12 para o caso do processo com UV, o fluxo apresentou resultado levemente maiores que para o caso do processo “sem UV”, indicando que consegue tratar um maior volume de efluente no mesmo intervalo de tempo e área de membrana. Porém o caso do fluxo de 60 min indica que durante o processo pode ter ocorrido um encontro de um caminho preferencial na torta formada ou interferência da radiação UV, aumentando bruscamente o valor do fluxo.

Na Figura 5.13 está representada a taxa de reação para ambos os processos. Nela é possível perceber que a curva do processo com UV apresenta maiores taxas de reação em relação ao processo sem UV. Isso deve-se ao fato de no processo com UV estarem acontecendo dois mecanismos simultâneo de degradação, diferente do processo sem UV, em que ocorre apenas um (Parson, 2004).

**Figura 5.13: Taxa de reação nZVI/PAA/nylon com controle de pH, com e sem UV**



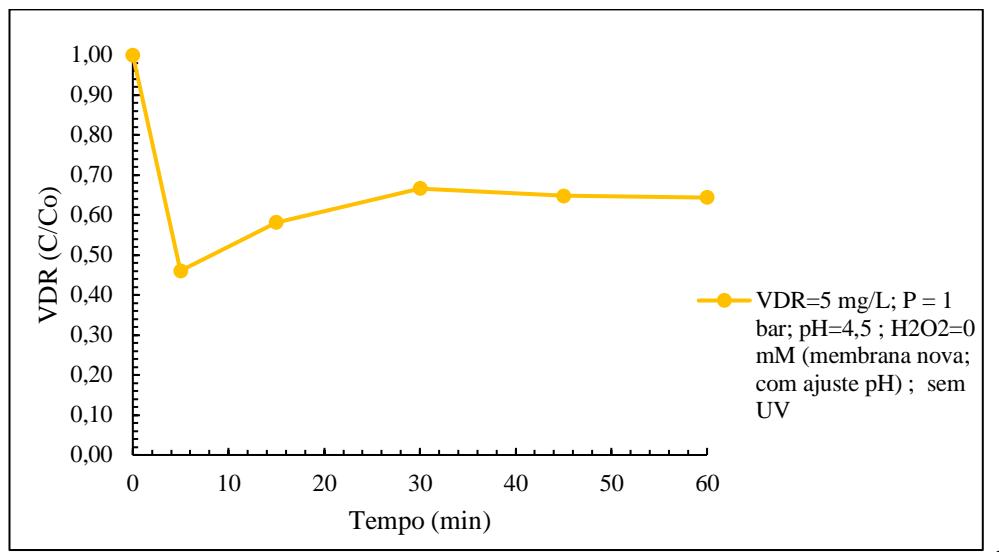
Fonte: Próprio autor

### 5.2.3 Degradação usando a membrana de nylon sem funcionalização

Para compreender o papel da membrana no processo de degradação do poluente e a influência das partículas nZVI, foram realizados testes usando apenas a membrana de nylon no sistema, sem a adição do peróxido de hidrogênio ao reservatório e sem o uso da radiação UV.

Na Figura 5.14 está representada a remoção do corante usando apenas o Processo de Separação com Membranas. Após 60 min de procedimento a concentração do permeado foi de 64% da concentração inicial do tratamento. Assim como no caso da membrana nZVI/PAA/nylon, essa membrana sofre o efeito da adsorção nos momentos iniciais e logo em seguida há uma estabilização devido o esgotamento da membrana

**Figura 5.14: Remoção do VDR com a membrana Nylon**

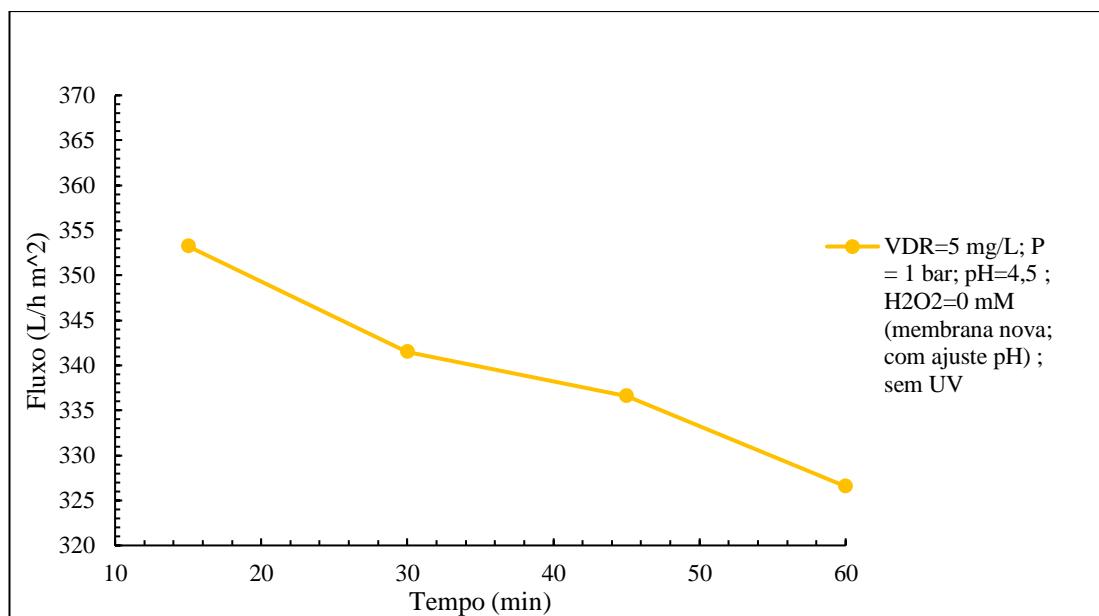


Fonte: Próprio autor

Em relação ao fluxo para compreender o processo de *fouling*, foram realizados testes de fluxo durante o experimento, Figura 5.15. O fluxo apresentou valor reduzido em comparação aos testes com a membrana nZVI/PAA/nylon independente das condições operacionais. Tal aspecto sugere que as modificações adicionadas na membrana aumentaram a sua hidrofilicidade de tal forma que influenciaram no fluxo, uma importante característica quando trata-se de membrana voltadas para tratamento de águas e efluentes (Habert, Borges, Nobrega, 2006).

Além desses aspectos é possível visualizar uma queda expressiva de fluxo de permeado entre o início e o final do processo. Essa característica é um indicativo de ocorrência de *fouling*, confirmando que a presença do POA concomitante ao PSM, é uma forma de diminuir as desvantagens de ambos os processos.

**Figura 5.15:Fluxo de permeado para a membrana Nylon**



Fonte: Próprio autor

## 6 CONCLUSÃO

O Processo híbrido PSM/POA visa superar as adversidades de cada processo individualmente. No caso do POA, seria a economia de reagentes e a não formação de lodo. Enquanto para o PSM, é a minimização do fouling. A fim de compreender melhor o processo, foi sintetizada uma membrana nZVI/PAA/nylon e realizados testes de caracterização do material além de testes de degradação com um contaminante modelo, o corante Vermelho de Drimaren.

Através de teste de hidrofilicidade, comprovou-se que o PAA foi capaz de aumentar a hidrofilicidade da membrana de nylon comercial. Tal aspecto ficou evidente pela mudança do valor de ângulo de contato. Além disso, pode ser percebido um aumento da hidrofilicidade da membrana nZVI/PAA/nylon pela adição da nZVI.

A partir das análises de MEV verificou-se a redução dos tamanhos dos poros comparando a membrana de nylon com a nZVI/PAA/nylon devido a reticulação do PAA. Acoplada a esta análise, foi realizada o EDS de ambas as membranas, o que comprovou a presença de ferro na segunda membrana. Com a análise de FTIR foi possível verificar a mudança de picos de acordo com adições dos materiais, sinalizando que os sítios ativos e grupos funcionais estavam relacionados às alterações.

Em relação aos testes de remoção de cor usando o corante VDR, verificou-se que, nos ensaios sem controle do pH, os valores de remoção ao final foram similares aos com a manutenção do pH no valor definido. Porém, o comportamento do fluxo do permeado e da concentração de corante demonstrou que nos ensaios sem controle de pH houve uma tendência maior de formação de *fouling*, provavelmente em função da liberação de ferro insolúvel na solução, ou mesmo do tipo de subprodutos formados.

Comparando os resultados com a presença e ausência da radiação UV, pode-se perceber que por mais que ambos os processos demonstrem não apresentar *fouling*, a radiação UV consegue remover uma maior porção de corante do reservatório.

Dessa forma, o processo que conseguiu alcançar o melhor rendimento de remoção e fluxo de permeado foi o processo com a membrana de nZVI/PAA/nylon com a presença da luz UV.

Para trabalhos futuros, é interessante um estudo mais aprofundado das condições de processos, como a influência da concentração de peróxido, além do estudo de outras nanopartículas que possam proporcionar a geração de radicais hidroxila, de forma a estudar melhorias do processo.

## 7 REFERÊNCIAS

- ALSHAHRANI, A. A. et al. **Assessment of commercialized nylon membranes integrated with thin layer of MWCNTs for potential use in desalination process.** Journal of materials research and technology, v. 21, p. 872–883, 2022.
- ALVES, T.; GIRARDI, R.; PINHEIRO, A. **Micropoluentes orgânicos: ocorrência, remoção e regulamentação.** Revista de Gestão de Água da América Latina, v. 14, n. 1, p. 1–1, 2017.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Principios de Quimica.** [s.l.] Editorial Medica Panamericana, 2006.
- ARAUJO, F. V. F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita ( $Fe_2O_3$ ) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo.** Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. **A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment.** Journal of environmental chemical engineering, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.
- BAEK, Y. et al. **Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble method: A comparative study.** Desalination, v. 303, p. 23–28, 2012.
- BAKER, R. **Membrane Technology and Applications.** 3. ed. [s.l.] Wiley, 2012.
- BELTRAME, T. F. et al. **Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: Uma discussão sobre o tema.** Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, p. 283-294, 2016.
- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. **Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental.** Revista Eletrônica de Engenharia Civil, [s.d.].
- COSTA, F. M. et al. **Tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos utilizando Processos Fenton e Foto-Fenton Solar.** Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science, v. 10, n. 1, 2015.
- CÉSAR, B. et al. **Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H<sub>2</sub>O).** Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/esa/a/6RN8xzPHB5kMtwGX5rN9rdq/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em: 1 jan. 2024.
- DEWIL, R. et al. **New perspectives for Advanced Oxidation Processes.** Journal of environmental management, v. 195, p. 93–99, 2017.
- FENG, L. et al. **Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial.** Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.), v. 14, n. 24, p. 1857–1860, 2002.

**FERREIRA, A. M. Síntese e aplicação de membranas contendo nanopartículas de prata para a desinfecção de efluentes.** Tese (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

**FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e Aplicação Ambiental.** Revista Eletrônica em Gestão Educação e Tecnologia Ambiental, v. 18, n. 1, 2014.

**FONSECA, FABIANA V. ; SILVA, L. L. S. ; LINHARES, A. M. F. ; BORGES, C. P. . Current trends of nano-enhanced polymeric membranes for water and wastewater reclamation.** In: DIMITRIOS A. GIANNAKOUDAKIS; LUCAS MEILI; IOANNIS ANASTOPOULOS. (Org.). NOVEL MATERIALS FOR ENVIRONMENTAL REMEDIATION APPLICATIONS. 1ed.Amsterdam: Elsevier, 2022, v. 1, p. 1-606.

**GARRIDO-CARDENAS, J. A. et al. Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends.** International journal of environmental research and public health, v. 17, n. 1, p. 170, 2019.

**HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas.** 2006

**HURWITZ, G.; GUILLEN, G. R.; HOEK, E. M. V. Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements.** Journal of membrane science, v. 349, n. 1–2, p. 349–357, 2010

**LEITE, A. M. D. Obtenção de membranas de poliamida 6 e seus nanocompósitos com argila.** Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.

**LETÍCIA, L. et al. ANÁLISE DE EFICIÊNCIA DO SISTEMA DE LODÓ ATIVADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE UM CURTUME NA CIDADE DE UERLÂNDIA - MG.** Disponível em: <<https://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2014/III-078.pdf>>. Acesso em: 1 jan. 2024.

**MAITAM, M. V. G. Uso de surfactantes na redução de incrustações em membrans de microfiltração.** Tese (Mestrado em Engenharia Química) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

**MARTINS, W. F. M. Tratamento da superfície de tubos de poliamida 11 por plasma ac, flambagem e peróxido de hidrogênio para deposição de revestimento hidrofílico biomédico.** Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2009

**NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton.** Quimica nova, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

**PARSONS, S. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment.** London: IWA Publishing, 2004.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. **Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes.** Quimica nova, v. 28, n. 1, p. 130–136, 2005.

**Saiba quais são as 17 metas propostas pela ONU para o desenvolvimento sustentável do planeta.** Disponível em: <<https://g1.globo.com/profissao-reporter/noticia/2023/04/10/saiba-quais-sao-as-17-metas-propostas-pela-onu-para-o-desenvolvimento-sustentavel-do-planeta.ghtml>>. Acesso em: 1 jan. 2024.

SALVADOR, T.; MARCOLINO, L. H., Jr; PERALTA-ZAMORA, P. **Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton.** Quimica nova, v. 35, n. 5, p. 932–938, 2012.

SANTOS, R. M. S. DOS et al. **Contaminação dos recursos hídricos por micropoluentes emergentes e os possíveis métodos de tratamento para sua remoção.** Journal of Environmental Analysis and Progress, v. 8, n. 2, p. 070–085, 2023.

SILLANPÄÄ, M. (ED.). **Advanced water treatment: Advanced oxidation processes.** Filadélfia, PA, USA: Elsevier Science Publishing, 2020.

SILVA, L. L. S. **Development of catalytic membranes decorated with nanoparticles for emergent pollutant removal from water.** Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

SILVA, L. L. S. et al. **Novel microwave-driven synthesis of hydrophilic polyvinylidene fluoride/polyacrylic acid (PVDF/PAA) membranes and decoration with nano zero-valent-iron (nZVI) for water treatment applications.** Journal of membrane science, v. 620, n. 118817, p. 118817, 2021

SILVA, V. et al. **Construção De Um Suporte Ajustável Lab-Made Impresso Em 3d Para Medição De Ângulo De Contato.** Quimica nova, 2020.

SOUZA, K. Z.R. et al. **Incorporação de Rodamina B em Membrana De Poliamida Pelo Método Da Adsorção.** Quimica nova, v. 44, n. 2, p. 154-160, 2021.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **Os objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil.** Disponível em:< <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/6>>. Acesso em: 20 nov. 2023.