



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Centro de Tecnologia e Ciências  
Instituto de Química

Fabiana Rodrigues de Almeida

**Preparo e caracterização de membranas compostas à base de  
alginato de cálcio para remoção de eritromicina**

Rio de Janeiro

2023

Fabiana Rodrigues de Almeida

**Preparo e caracterização de membranas compostas à base de alginato de cálcio para remoção de eritromicina.**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Área de concentração: Química

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivana Lourenço de Mello Ferreira

Coorientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

A447 Almeida, Fabiana Rodrigues de.

Preparo e caracterização de membranas compostas à base de alginato de cálcio para remoção de eritromicina. – 2023.  
154 f.

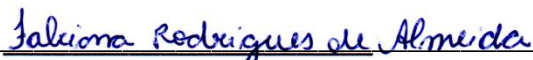
Orientador (a): Ivana Lourenço de Mello Ferreira  
Rodrigo Azevedo dos Reis

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto de Química.

1. Alginato de cálcio – Teses. 2. Nanofiltração – Teses. I. Ferreira, Ivana Lourenço de Mello. II. Reis, Rodrigo Azevedo dos. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 678.7

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

16/05/2023

Data

Fabiana Rodrigues de Almeida

**Preparo e caracterização de membranas compostas à base de alginato de cálcio para remoção de eritromicina**


Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de doutor, ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Área de concentração: Química.

Aprovada em 29 de março de 2023.

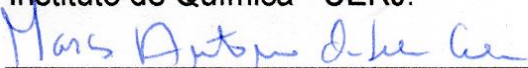
Banca Examinadora:

  
D.Sc. Ivana Lourenço de Mello Ferreira (Orientadora)

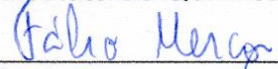
Instituto de Química - UERJ.

  
D.Sc. Rodrigo Azevedo dos Reis (Coorientador)

Instituto de Química - UERJ.

  
D. Sc. Marcos Antonio da Silva Costa

Instituto de Química - UERJ.

  
D. Sc. Fábio Merçon

Instituto de Química - UERJ.

  
D. Sc. Maria Inês Bruno Tavares

Universidade Federal do Rio de Janeiro

  
D.Sc. Frederico de Araujo Kronemberger

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2023

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a DEUS, a São Judas Tadeu e a minha família.

## AGRADECIMENTOS

A Deus que me deu tenacidade nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Carmen e Juvenil, e aos meus irmãos Moana e Gabriel, pelo amor incondicional, apoio e cuidado durante a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Química - UERJ, que por intermédio dos seus representantes tornaram meu sonho em realidade.

À Professora Ivana Mello, muito obrigada por confiar no meu trabalho, por acreditar em mim, por me ensinar, pela compreensão e pelos sábios conselhos sempre que a procurei para conversar, pela paciência e por prontamente me ajudar sempre que a procurei, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho pela presença segura e estimulante, pela exigência em me dedicar, pesquisar mais e contribuir com o meu potencial.

Ao Professor Rodrigo Reis, sobretudo por confiar no meu potencial.

Ao Professor Marcos Costa por todos os seus ensinamentos, pelo apoio nas horas mais difíceis, pelo estímulo e pelo carinho dedicado.

Ao Professor Fábio Merçon, quem tornou possível a realização dos testes de permeabilidade hidráulica, deixando o seu laboratório de portas abertas para o desenvolvimento da minha tese, além do incentivo e pelos ensinamentos.

A Professora Maria Inês pela paciência e tornou possível a realização dos ensaios de NMR, deixando o seu laboratório de portas abertas e por todos os seus ensinamentos e ajuda com os espectros do NMR.

Aos amigos do Laboratório de Química de Polímeros pela ajuda, paciência, conselhos ao longo do meu trabalho e incentivo e apoio nas horas difíceis.

À FAPERJ e à CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

ALMEIDA, Fabiana Rodrigues. *Preparo e caracterização de membranas compostas à base de alginato de cálcio para remoção de eritromicina*. 154 f. 2023. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Membranas composta de nanofiltração (NF) foram preparadas por espalhamento de uma fina camada de alginato de Cálcio (Alg-Ca) sobre um suporte microporoso de poliétersulfona (PES), seguido de reticulação com cloreto de cálcio. As características estruturais e morfológicas das membranas compostas de NF foram determinadas por FTIR-ATR e SEM. O desempenho da membrana foi avaliado em ensaios de nanofiltração e investigou-se o efeito de parâmetros experimentais, tais como: concentração de reticulante, efeito do pH, porosidade e material do suporte poroso. Os resultados sugeriram que a membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> com o melhor desempenho foi preparada com a concentração de alginato de 0,7% (m/v), a concentração de cloreto de cálcio de 3,0 % (m/v) e tempo de reticulação de 24 h a 30 °C. A determinação da MWCO foi realizada utilizando os seguintes solutos: glicose, sacarose e PEG (200 ppm) a 5,5 bar e temperatura ambiente. A MWCO e a permeabilidade hidráulica da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> foram iguais a 552 Da e 2,6 L/m<sup>2</sup>.h.bar, respectivamente. A rejeição da eritromicina pela membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> foi igual a 92%. Assim, conclui-se que a membrana composta de Alg/PES<sub>Micro</sub> reticulada com cálcio pode ser utilizada com sucesso para fins de nanofiltração.

Palavras-chave: Alginato de cálcio. Membrana composta. Nanofiltração. Eritromicina.

## ABSTRACT

ALMEIDA, Fabiana Rodrigues. *Preparation and characterization of membranes composed based on calcium alginate for removal of erythromycin*. 154 f. 2023. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Membranes composed of nanofiltration (NF) were prepared by spreading a thin layer of calcium alginate (Alg-Ca) on a microporous polyethersulfone (PES) support, followed by cross-linking with calcium chloride. The structural and morphological characteristics of NF composite membranes were determined by FTIR-ATR and SEM. The membrane performance was evaluated in nanofiltration assays and the effect of experimental parameters was investigated, such as: crosslinking concentration, pH effect, porosity and porous support material. The results suggested that the composite membrane Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> with the best performance was prepared with the alginate concentration of 0.7% (m/v), the calcium chloride concentration of 3.0% (m/v) and cross-linking time of 24 h at 30 °C. The determination of MWCO was performed using the following solutes: glucose, sucrose and PEG (200 ppm) at 5.5 bar and room temperature. The MWCO and the hydraulic permeability of the composite membrane Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> were equal to 552 Da and 2.6 L/m<sup>2</sup>.h.bar, respectively. The rejection of erythromycin by the Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> composite membrane was equal to 92%. Thus, it is concluded that the membrane composed of Alg/PES<sub>Micro</sub> cross-linked with calcium can be successfully used for nanofiltration purposes.

Keywords: Calcium alginate. Composite membrane. Nanofiltration. Erythromycin.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Principais rotas de contaminação dos fármacos.....	23
Figura 2 – Estrutura química do fármaco eritromicina. ....	26
Figura 3 – Esquema das interações soluto-solvente-membrana. ....	31
Figura 4 – Esquema do comportamento da gota de água e valores do ângulo de contato em polímeros com diferentes hidrofobicidades.....	32
Figura 5 – Estrutura da cadeia polimérica do alginato cálcio constituído por blocos	43
Figura 6 – Estrutura química da poliétersulfona (a) e do acetato de celulose (b). ....	49
Figura 7 – Aparato para o preparo da solução de alginato de cálcio. ....	51
Figura 8 – Diagrama esquemático para o preparo das membranas compostas de alginato de cálcio/suporte poroso e imagem da membrana composta de alginato de cálcio/PES <sub>Micro</sub> . ....	52
Figura 9 – Equipamento de NMR de bancada utilizado nas análises. ....	55
Figura 10 – 3.4.3.1. Microscópio eletrônico de varredura (SEM).....	56
Figura 11 – Esquema da análise do ângulo de contato.....	57
Figura 12 – Sistema de permeação com membranas: sistema de filtração tangencial para membranas planas (a), vista interna do reservatório higienizado (b), vista interna da célula de filtração (c e d). ....	60
Figura 13 – Fluxograma do sistema de permeação com membranas. ....	61
Figura 14 – Espectros de FTIR-ATR: (a) membrana comercial de PES <sub>Micro</sub> ; (b) membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> (lado da camada da PES); (c) membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> (lado da camada de alginato de cálcio) e (d) alginato de sódio (Alg-Na) em pó. ....	69
Figura 15 – Espectros de FTIR-ATR: (a) membrana comercial de PES <sub>Ultra</sub> ; (b) membrana composta de Alg-Ca/PES <sub>Ultra</sub> (lado da camada de alginato de cálcio) e (c) alginato de sódio (Alg-Na) em pó.....	70
Figura 16 – Espectros de FTIR-ATR: (a) membrana comercial de ACE <sub>Micro</sub> ; (b) membrana composta Alg-Ca/ACE <sub>Micro</sub> (lado da camada da ACE); (c) membrana composta Alg-Ca/ACE <sub>Micro</sub> (lado da camada de alginato de cálcio) e (d) alginato de sódio (Alg-Na) em pó. ....	72
Figura 17 – Potencial zeta da solução de alginato de sódio em diferentes pH. ....	73

Figura 18 – Potencial zeta da solução de alginato de sódio em diferentes concentrações .....	75
Figura 19 – Micrografias de SEM da membrana comercial de PES <sub>Micro</sub> .....	77
Figura 20 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> , preparada com a concentração de reticulante (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O) igual à 2,0 % (m/v): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3.....	78
Figura 21 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> , preparada com a concentração de reticulante (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O) igual à 2,0 % (m/v): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3, destacando o detalhe das espessuras da camada de alginato de cálcio. ....	79
Figura 22 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> , preparada com a concentração de reticulante (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O) igual à 3,0 % (m/v): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3.....	81
Figura 23 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> , preparada com a concentração de reticulante (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O) igual à 3,0 % (m/v): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3, destacando o detalhe das espessuras da camada de alginato de cálcio. ....	83
Figura 24 – Micrografias de SEM – Detalhe do perfil da membrana comercial PES <sub>Micro</sub> (a) e do suporte de PES <sub>Micro</sub> na membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> preparada com a concentração de reticulante (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O) igual à 3,0 % (m/v) (b).....	84
Figura 25 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> , preparada com a concentração de reticulante (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O) igual à 5,0 % (m/v): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3, (d) PES <sub>Micro</sub> .....	85
Figura 26 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> , preparada com a concentração de reticulante (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O) igual à 5,0 % (m/v): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3, destacando o detalhe das espessuras da camada de alginato de cálcio. ....	87

Figura 27 – Micrografias de SEM – influência da concentração de reticulante (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O) na morfologia da camada de Alg-Ca das membranas compostas Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> : (a) 3 % (m/v) e (b) 5 % (m/v).....	88
Figura 28 – Micrografias de SEM do perfil de membranas compostas Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> : (a) 3 % (m/v) e (b) 5 % (m/v). .....	89
Figura 29 – Gráfico do fluxo de permeado em função da pressão através da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> , preparada com a concentração de reticulante (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O): 2 % (m/v), 3 % (m/v) e 5 % (m/v).....	91
Figura 30 – Gráfico da eficiência das membranas compostas Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> em função da redução da concentração de glicose e sacarose. ....	92
Figura 31 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> , preparada com pH básico (9,0): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3 e (d) PES <sub>Micro</sub> . ....	95
Figura 32 – Micrografias de SEM – destacando as irregularidades das superfícies das membranas compostas Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> comparando a influência do pH na morfologia da camada de alginato de cálcio: (a) pH=7,0 e (b) pH=9,0. ....	97
Figura 33 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> , preparada com o pH básico igual à 9,0: (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3, destacando o detalhe das espessuras da camada de alginato de cálcio.....	98
Figura 34 – Micrografias de SEM – influência do pH na espessura da camada de alginato de cálcio nas membranas compostas Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> : (a) pH=7,0 e (b) pH=9,0. ....	99
Figura 35 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> , preparada com pH básico (11,0): (a) região 1, (b) região 2 e (c) região 3.....	100
Figura 36 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> , preparada com o pH básico igual à 11,0: (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3, destacando o detalhe das espessuras da camada de alginato de cálcio.....	101
Figura 37 – Micrografias de SEM – influência do pH na morfologia da camada de alginato de cálcio nas membranas compostas Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> : (a) pH=9,0 e (b) pH=11,0. ....	103

Figura 38 – Resumo das espessuras das camadas de alginato de cálcio das membranas compostas Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> . .....	104
Figura 39 – Micrografias de AFM das membranas compostas Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> variando o pH: (a) 7,0; (b) 9,0 e (c) 11,0. ....	105
Figura 40 – Gráfico do potencial zeta da superfície das membranas compostas Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> . ....	107
Figura 41 – Gráfico do fluxo de permeado em função da pressão através da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> , preparada com o pH: 7,0; 9,0 e 11,0.....	108
Figura 42 – Gráfico da avaliação da redução da concentração dos solutos das membranas compostas Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> variando o pH em sua composição.....	109
Figura 43 – Micrografias de SEM, de duas regiões diferentes da superfície da membrana comercial de PES <sub>Ultra</sub> : (a) região 1 e (b) região 2.....	111
Figura 44 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Ultra</sub> , preparada com a concentração de reticulante (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O) igual à 3,0 % (m/v): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3.....	112
Figura 45 – Micrografias de SEM – destacando as irregularidades da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> (a) e da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Ultra</sub> (b). ....	113
Figura 46 – Fotografias da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Ultra</sub> . (a) membrana 01 (a') detalhe, (b) membrana 02 (b') detalhe. ....	114
Figura 47 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes da superfície (a, b e c) e do perfil (a', b' e c') da membrana comercial de Acetato de Celulose <sub>Micro</sub> (ACE <sub>Micro</sub> ). ....	115
Figura 48 – Micrografias de SEM em triplicata (a, b, c) das membranas compostas com membrana suporte de acetato de celulose de microfiltração. ....	116
Figura 49 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes do perfil da membrana composta Alg-Ca/ACE <sub>Micro</sub> , preparada com a concentração de reticulante (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O) igual à 3,0 % (m/v): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3, destacando o detalhe das espessuras da camada de alginato de cálcio. ....	118

Figura 50 – Micrografias de SEM – destacando a morfologia da superfície das membranas compostas Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> (a) e da Alg-Ca/ACE <sub>Micro</sub> (b).	120
Figura 51 – Micrografias de SEM – comparando as superfícies das membranas comerciais PES <sub>Micro</sub> (a) e ACE <sub>Micro</sub> .....	120
Figura 52 – Micrografias de SEM – comparando os perfis das membranas compostas Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> (a) e Alg-Ca/ACE <sub>Micro</sub> .....	121
Figura 53 – Micrografias de SEM – destacando que a solução de Alg-Ca permeou na ACE <sub>Micro</sub> na formação da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> (a) região 1, (b) região 2 e (c) região 3. ....	122
Figura 54 – Fotografias da membrana composta Alg-Ca/ACE <sub>Micro</sub> : (a) ACE <sub>Micro</sub> seca, (b) instantes após a etapa de espalhamento do Alg-Ca, (c) na estufa, (d) na solução reticulante.....	125
Figura 55 – Gráfico da avaliação da permeabilidade hidráulica da membrana composta de Alg-Ca com suporte poroso de PES <sub>Micro</sub> , PES <sub>Ultra</sub> e ACE <sub>Micro</sub> . ....	127
Figura 56 – Gráfico da retenção de soluto da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub> . ....	128
Figura 57 – Gráfico da retenção de soluto da membrana composta Alg-Ca/PES <sub>Ultra</sub> . ....	129
Figura 58 – Tempo de relaxamento realizado pela técnica de LF-NMR. ....	133
Figura 59 – Proporção das frações cristalina e amorfa realizadas pela técnica de LF-NMR. ....	134
Figura 60 – Gráfico do ângulo de contato das membranas compostas com suporte poroso microfiltração de PES microfiltração, PES ultrafiltração e acetato de celulose.....	136

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração de eritromicina em diferentes matrizes ambientais. ....	27
Tabela 2 – Eficiência de remoção da eritromicina em diferentes tecnologias.....	29
Tabela 3 – Parâmetros aplicados à eficiência de rejeição da eritromicina em diferentes membranas de nanofiltração. ....	40
Tabela 4 – Parâmetros aplicados ao preparo das membranas compostas. ....	53
Tabela 5 – Faixa de permeabilidade e pressões de operação do PSM. ....	62
Tabela 6 – Solutos utilizados na permeação da membrana .....	64
Tabela 7 – Curva de calibração da eritromicina. ....	66
Tabela 8 – Modo de eluição por gradiente .....	66
Tabela 9 – Condições analíticas do sistema CLUE-EM/EM para a determinação de ERI-H <sub>2</sub> O.....	67
Tabela 10 – Dados do fluxo e da eficiência de retenção de soluto .....	93
Tabela 11 – Dados do fluxo e da eficiência de retenção de soluto .....	110
Tabela 12 – Dados do fluxo e da eficiência de retenção de soluto .....	128
Tabela 13 – Características de membranas de nanofiltração comerciais. ....	130
Tabela 14 – Dados do NMR na fase sólida .....	135

## LISTA DE ABREVIações

ACE	Acetato de celulose
AFM	Microscopia de Força Atômica
Alg-Ca	Alginato de cálcio
Alg-Na	Alginato de sódio
Alg-Ca/ACE <sub>Micro</sub>	Membrana composta de alginato de cálcio e ACE de microfiltração
Alg-Ca/PES <sub>Micro</sub>	Membrana composta de alginato de cálcio e PES de microfiltração
Alg-Ca/PES <sub>Ultra</sub>	Membrana composta de alginato de cálcio e PES de ultrafiltração
CCL 3	<i>Contaminant candidate list 3</i> (lista de candidatos contaminantes 3)
COT	Carbono orgânico total
ERY	Eritromicina
EDCs	Disruptores endócrinos
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto sanitário
FTIR-ATR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - refletância total atenuada
GO	Óxido de grafeno
IP	Polimerização interfacial
LC-MS/MS	Cromatografia líquida-espectrometria de massa
LF-NMR	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de baixo campo
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MOFs	Estruturas metal-orgânica
MWCO	Massa molar de corte
NF	Nanofiltração
NOM	Matéria orgânica natural
NMR	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

OI	Osmose Inversa
PAES	Poli(arileno éter sulfona)
PEG	Polietileno glicol
PES	Polietersulfona
PSf	Polissulfona
pH	Potencial de Hidrogênio
POP	Poluentes orgânicos persistentes
PSM	Processo de separação por membranas
PVA	Poli(álcool vinílico)
RPM	Rotação por minuto
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
T	Temperatura
TFC	Membrana composta por uma fina camada
UF	Ultrafiltração



## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b>	19
1	<b>OBJETIVOS</b>	22
1.1	<b>Objetivo principal</b>	22
1.2	<b>Objetivo Específicos</b>	22
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	23
2.1	<b>Micropoluentes</b>	23
2.1.1	<u>Fármacos/ Antibióticos</u>	24
2.2	<b>Membranas de nanofiltração (NF)</b>	30
2.2.1	<u>Membranas de nanofiltração (NF) para remoção de fármacos</u>	38
2.3	<b>Membranas compostas de alginato</b>	42
2.4	<b>Suporte poroso usado na membrana composta</b>	48
3	<b>METODOLOGIA</b>	50
3.1	<b>Reagentes</b>	50
3.2	<b>Equipamentos</b>	50
3.3	<b>Preparo da membrana composta de alginato de cálcio/PES</b>	51
3.4	<b>Caracterização da matéria-prima (alginato) e das membranas compostas</b>	54
3.4.1	<u>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)</u>	54
3.4.2	<u>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de baixo campo (LF-NMR)</u>	54
3.4.3	<u>Morfologia</u>	55
3.4.3.1	Microscópio eletrônico de varredura (SEM)	55
3.4.3.2	Microscópio de força atômica (AFM)	56
3.4.4	<u>Ângulo de contato</u>	57
3.4.5	<u>Potencial zeta</u>	58
3.4.5.1	Potencial zeta da solução de alginato	58
3.4.5.2	Potencial zeta da membrana composta	58
3.4.6	<u>Permeabilidade hidráulica</u>	59
3.4.7	<u>Rejeição de soluto</u>	62

3.4.7.1	Carbono orgânico total - COT .....	64
3.4.8	<u>Avaliação das membranas compostas na redução da concentração de antibiótico na água potável</u> .....	65
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	68
4.1	<b>Caracterização do alginato de sódio (em pó), das membranas comerciais e das membranas compostas</b> .....	68
4.1.1	<u>Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR)</u> .....	68
4.1.2	<u>Potencial zeta</u> .....	73
4.2	<b>Influência da concentração de reticulante na formação da camada densa de alginato sobre as propriedades das membranas compostas</b> .....	76
4.2.1	<u>Avaliação da morfologia das membranas compostas</u> .....	76
4.2.2	<u>Avaliação da permeabilidade e retenção de soluto</u> .....	89
4.3	<b>Influência da variação do pH na etapa de preparo da solução de alginato de sódio sobre as propriedades das membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub></b> .....	94
4.3.1	<u>Avaliação da morfologia das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> em função da variação do pH no preparo da solução de alginato de sódio</u> .....	94
4.3.2	<u>Avaliação da microscopia de força atômica</u> .....	104
4.3.3	<u>Avaliação do potencial zeta da membrana</u> .....	106
4.3.4	<u>Avaliação da permeabilidade e retenção de soluto</u> .....	108
4.4	<b>Influência da porosidade (microfiltração e ultrafiltração) e do material do suporte (acetato de celulose e PES) do suporte poroso no preparo da membrana sobre as propriedades das membranas composta</b> .....	110
4.4.1	<u>Avaliação da microscopia eletrônica de varredura (SEM)</u> .....	110
4.4.2	<u>Avaliação da permeabilidade e determinação da massa molar de corte</u> .....	126
4.4.3	<u>Avaliação da retenção da eritromicina pela membrana composta</u> .....	131
4.4.4	<u>Ressonância magnética nuclear de baixo campo (LF-NMR) das membranas compostas</u> .....	132
4.4.5	<u>Ângulo de contato</u> .....	136
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	138

<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>139</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>140</b>

## INTRODUÇÃO

O consumo de água potável vem aumentando consideravelmente desde o século passado. Sobretudo devido a fatores como mudanças nos padrões de consumo e crescimento tanto populacional quanto econômico. Com isso, não há água potável suficiente para atender a essa demanda. Além disso, os corpos hídricos estão poluídos e para reverter essa situação, são necessários investimentos em tecnologias de tratamento de água para suprir as necessidades populacionais (GAO *et al.*, 2019; ZHAI *et al.*, 2021).

A eritromicina tem sido amplamente utilizada na medicina humana e veterinária, contudo cerca de 5% da dose administrada oralmente é excretada na forma ativa por via renal. A principal preocupação na detecção deste fármaco nos corpos hídricos está relacionada ao possível desenvolvimento de resistência antimicrobiana entre os microrganismos, pois este fármaco é persistente o suficiente para atingir o meio ambiente, além disso, tem se o subproduto formado que é a cloroamina. Este antibiótico foi incluído na lista de vigilância das substâncias para monitoramento dos corpos hídricos da União Europeia, pois foi determinado como potencial gerador de risco significativo (VELLA, 2015) e a EPA/US incluiu a eritromicina no CCL 3 (*Contaminant Candidate List 3*), em 2009 (EPA, 2009), evidenciando a relevância deste poluente.

Estações de tratamento de água (ETA's) em várias partes do mundo foram projetadas para reduzir concentração de matéria orgânica e remover microrganismos (VERGILI, 2013).

As membranas de nanofiltração desempenham um papel importante no tratamento de água para fins potáveis, pois são seletivas (retém moléculas de massa molar média (entre 200 e 1.000) Da), operam em baixas pressões, (BAKER, 2004; CHEN *et al.*, 2017; DUTCZAK *et al.*, 2011; JUN; LEE; KWON, 2018; LV *et al.*, 2016, 2017, 2018; QIU *et al.*, 2017; SYED *et al.*, 2020; WEN *et al.*, 2017) e são modulares, o que confere a flexibilidade para serem interligadas a outros processos ou aumento da vazão do tratamento, e apresentam custo de operação competitivo (LIU *et al.*, 2012; UYAK *et al.*, 2008). Ou seja, estas membranas são promissoras para serem empregadas como uma etapa complementar no tratamento de águas, (GARCÍA-VAQUERO *et al.*, 2014; MATILAINEN; SILLANPÄÄ, 2010; SALVATERRA

*et al.*, 2011) águas residuais, e efluentes industriais (ORDÓÑEZ *et al.*, 2014).

O princípio de separação destas membranas em relação à retenção de solutos apolares se dá predominantemente por exclusão de tamanho (AMY *et al.*, 2005), porém poluentes orgânicos neutros e hidrofóbicos, ainda podem permear através da membrana (GUO *et al.*, 2017). A natureza hidrofóbica das membranas resulta na adsorção e deposição de soluto hidrofóbico em sua superfície (EL-AASSAR, 2012) e conseqüente formação da camada de polarização e/ou formação de *fouling* e redução da eficiência da membrana (ZHAO; YU, 2015).

Alguns compostos orgânicos presentes naturalmente nas águas dos corpos hídricos (como por exemplo, ácido húmico) são de natureza hidrofóbica. Por outro lado, em membranas com propriedades hidrofílicas, uma camada de água é facilmente formada na sua superfície, levando à prevenção da adsorção e deposição de impurezas (AKBARI *et al.*, 2016).

Com o exposto acima, materiais poliméricos que contenham grupos hidrofílicos em sua estrutura são indicados para a fabricação de membranas de nanofiltração (BADIGER *et al.*, 2014). Neste contexto, o alginato vem se destacando pelo melhor compromisso entre a permeabilidade e a seletividade, entre os polímeros hidrofílicos para tratamento de água (BADIGER *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2011; HUANG; PAL; MOON, 1999; NIGIZ; DOGAN; HILMIOGLU, 2012; YEOM; LEE, 1998). Com isso, o alginato de sódio tem potencial para aplicação em membranas de nanofiltração.

O alginato de sódio é comumente encontrado em algas marinhas e suas cadeias poliméricas possuem em sua composição blocos manurônico (M) e gulurônico (G) (REHM, 2009). Os sais de cálcio são capazes de reticular com blocos G e formar uma rede insolúvel (BIERHALZ *et al.*, 2014). Os íons  $\text{Ca}^{2+}$  tem a capacidade de reticular o alginato por ligação iônica, onde estes íons ficam localizados nas cavidades formadas pela conformação dos blocos G, ligando duas cadeias poliméricas.

A habilidade do alginato de reticular principalmente nos blocos G poderia explicar como a concentração destes blocos G afetam a permeabilidade (KASHIMA; IMAI, 2017; OLIVAS; BARBOSA-CÁNOVAS, 2008).

Com isso, foi proposto neste trabalho o preparo de membranas compostas de nanofiltração à base de alginato reticuladas com cálcio, com potencial para aplicação no tratamento de água, pois, até o presente momento, não foram

encontrados trabalhos envolvendo essas condições e há potencial para o desenvolvimento de uma membrana promissora com alginato reticulado com cálcio.

## 1. OBJETIVOS

### 1.1. Objetivo principal

Preparar e caracterizar membranas compostas à base de alginato de cálcio com potencial para aplicação no tratamento de água para redução da concentração de eritromicina.

### 1.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos contemplam os seguintes tópicos:

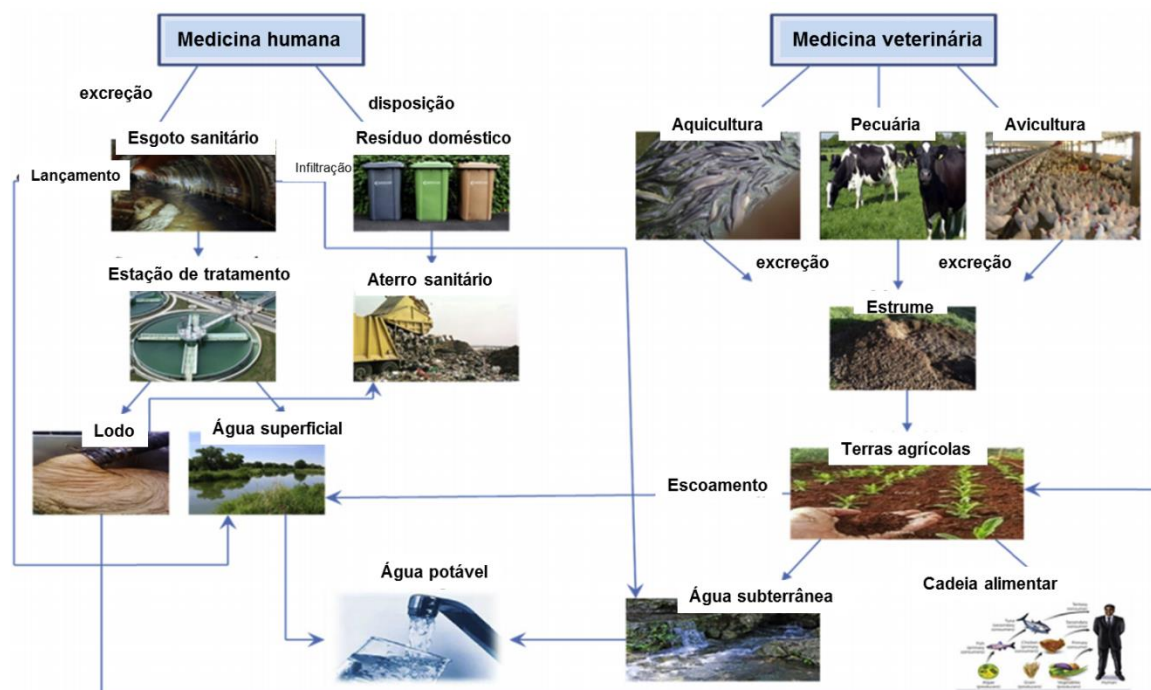
- Estudar a formação da camada de alginato da membrana composta de alginato de cálcio/PES<sub>Micro</sub> avaliando: a concentração da solução de cloreto de cálcio e o pH da solução de alginato de sódio, na formação do filme de alginato que será suportado na membrana comercial.
- Avaliar a permeabilidade hidráulica e a retenção de solutos das membranas produzidas.
- Determinar a massa molar de corte (MWCO) da membrana composta produzida com as melhores condições.
- Avaliar a influência da porosidade dos suportes (microfiltração e ultrafiltração) e da composição dos suportes (PES e acetato de celulose) na formação do filme denso de alginato de cálcio sobre o suporte poroso.
- Avaliar a membrana composta, produzida com as melhores condições, na remoção de eritromicina.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Micropoluentes

O crescimento populacional, o avanço da industrialização e da agricultura e o descarte de efluentes contaminados com poluentes orgânicos e inorgânicos resultaram na poluição dos recursos hídricos (KOULIVAND *et al.*, 2020a). Por causa disso, há escassez água que atenda aos padrões de potabilidade. A detecção de contaminantes potencialmente prejudiciais, tanto aos seres humanos, quanto aos animais e vegetação nos corpos hídricos sugerem a importância dos investimentos em pesquisas. Para contribuir na proteção da saúde humana e do meio ambiente, reutilização sustentável da água e mitigar os efeitos da seca e das mudanças climáticas (ACERO *et al.*, 2015; LINARES *et al.*, 2011; MIRALLES-CUEVAS *et al.*, 2017a; ZHAO *et al.*, 2021). As diferentes rotas de contaminação do meio ambiente, principalmente dos corpos hídricos, pelos fármacos após seu consumo estão resumidos na Figura 1.

Figura 1 – Principais rotas de contaminação dos fármacos.



Fonte: EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2017.



Dentre as principais fontes de fármacos para o meio ambiente temos: as estações de tratamento de esgoto e a lixiviação de aterros sanitários (EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2017).

Poluentes de origem farmacêutica foram detectados em efluente sanitário como resultado de seu uso em todo o mundo (BIRCH *et al.*, 2015; HAMZA; IORHEMEN; TAY, 2016; JIANG *et al.*, 2012; KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2008, 2009). Alguns desses poluentes também são catalogados como disruptores endócrinos (EDC's). Até 2021, nenhuma regulamentação havia sido estabelecida a respeito das concentrações máximas desses contaminantes, presentes nos corpos hídricos, a fim de classificá-los como poluídos ou não, nem a concentração máxima permitida para descarte dos efluentes na estação de tratamento, e nem na água potável para considerarmos se a mesma está própria para o uso (BELTRÁN; AGUINACO; GARCÍA-ARAYA, 2012).

A ocorrência, o destino e a ecotoxicologia de micropoluentes emergentes, incluindo produtos farmacêuticos e EDC's, são de interesse em termos de riscos potenciais para a saúde associados à exposição humana em longo prazo (CUONG *et al.*, 2011; SADMANI; ANDREWS; BAGLEY, 2014).

A preocupação da comunidade científica em relação aos fármacos, EDC's e poluentes orgânicos persistentes (POP) estão ligados ao fato de que, mesmo em concentrações muito baixas ( $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$ ), apresentaram efeitos adversos aos organismos expostos (BILA; DEZOTTI, 2007; EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2017). A cromatografia líquida-espectrometria de massa (LC-MS/MS) é a principal técnica utilizada para o monitoramento dos micropoluentes presentes nos efluentes (MIRALLES-CUEVAS *et al.*, 2017b).

### **2.1.1. Fármacos/ Antibióticos**

O risco ambiental representado por produtos farmacêuticos é avaliado à luz dos critérios de persistência, bioacumulação e toxicidade (EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2017).

Esse problema é agravado, pois alguns micropoluentes biorecalcitrantes (detergentes, produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais, retardadores

de chama, anti-sépticos, aditivos industriais, esteróides, hormônios, pesticidas, etc.) não são removidos no tratamento biológico das estações de tratamento de efluentes convencionais (EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2017; MIRALLES-CUEVAS *et al.*, 2017a).

A detecção de antibióticos em efluentes e corpos hídricos tem sido recorrente e preocupante, pois contribui para o desenvolvimento e disseminação de bactérias resistentes (RAMOS; SILVA; BERNARDES, 2017).

A resistência aos antibióticos é um desafio e representa uma ameaça crescente para a saúde humana em todo o mundo. As estações de tratamento de efluentes são geralmente consideradas como pontos críticos para controle e/ou disseminação de resistência a antibióticos (GAO *et al.*, 2015). O estudo de KASPRZYK-HORDERN; e colaboradores, (2009), identificou que os efluentes das estações de tratamento influenciam na qualidade da água dos rios e não pode ser subestimado (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009).

Entre os antibióticos identificados em efluentes e corpos hídricos em todo mundo, destaca-se a eritromicina, que na maioria das vezes está na faixa de concentração de ng/L a µg/L (RAMOS; SILVA; BERNARDES, 2017).

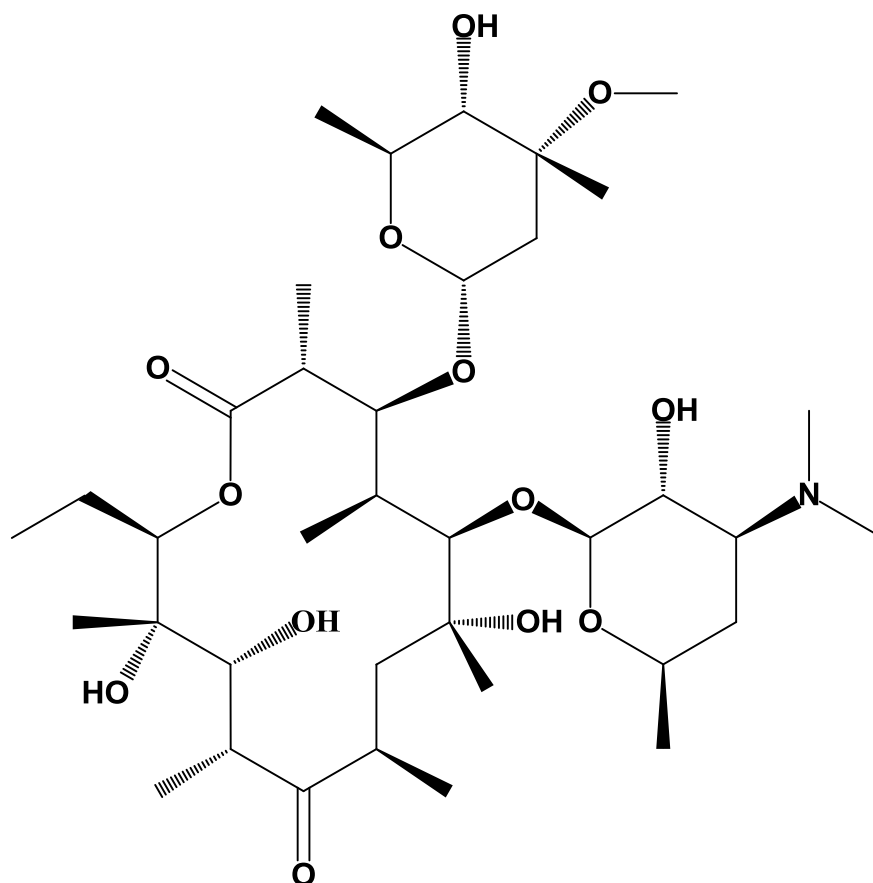
A eritromicina foi descoberta pela primeira vez em 1952 como um produto metabólito por McGuire e colaboradores (SCHAFHAUSER *et al.*, 2018). É um antibiótico da família dos macrólidos com uma ampla atividade contra bactérias gram-positivas e algumas gram-negativas (GAO *et al.*, 2015). (Figura 2) Contêm um grupo básico dimetilamina [ $-N(CH_3)_2$ ], que é capaz de receber um próton. Assim, de acordo com sua estrutura química são compostos básicos com valores de  $pK_a$  em torno de 8. (SEIFRTOVÁ *et al.*, 2009).

A eritromicina tem sido sendo amplamente utilizada na medicina humana e veterinária, na aquicultura, e na produção animal como promotor do crescimento (BATCHU *et al.*, 2014; MACHADO; SOARES, 2019; ZHOU *et al.*, 2012). Foi o primeiro antibiótico usado clinicamente para tratar infecções humanas. Este medicamento é muito utilizado por combater bactérias gram-positivas e algumas gram-negativas; é comumente prescrito para infecções do trato respiratório inferior e superior e algumas infecções de tecidos moles. Cerca de 5% da dose administrada oralmente é excretado na forma ativa (fármaco original inalterado) pela urina (SCHAFHAUSER *et al.*, 2018).

Uma das formas de utilização da eritromicina na produção animal é a sua

adição em rações de animais para promover o crescimento (KNAPP *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2012).

Figura 2 – Estrutura química do fármaco eritromicina.



Fonte: O autor, 2023.

O uso intensivo de eritromicina resulta na liberação contínua para o ambiente. A eritromicina tem sido detectada em efluentes sanitários e em corpos hídricos em níveis de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ , conforme pode ser visualizado na Tabela 1. A eritromicina é um dos antibióticos mais comuns encontrados em águas superficiais (BATCHU *et al.*, 2014; MACHADO; SOARES, 2019).

A introdução de eritromicina no meio ambiente pode ocorrer através da excreção do antibiótico nas fezes e urina de humanos e animais, do descarte inadequado de medicamentos não utilizados diretamente no esgoto, dos efluentes de instalações de indústrias farmacêuticas e hospitais, vazamento ou escoamento de terras agrícolas alteradas com esterco e os efluentes das estações de tratamento de esgotos sanitários (ETE's) (BATCHU *et al.*, 2014; SCHAFHAUSER *et al.*, 2018; ZHOU *et al.*, 2012).

Tabela 1 – Concentração de eritromicina em diferentes matrizes ambientais.

País	Concentração (ng/L)	Ano da amostragem	Matriz	Referência
Espanha	264	2017	Água superficial	(PÉREZ <i>et al.</i> , 2017)
Espanha	78	2010	Água superficial	(GRACIA-LOR; SANCHO; HERNÁNDEZ, 2011)
	82		Saída da ETE	
Espanha	3847	2007	Água superficial	(VALCÁRCEL <i>et al.</i> , 2011)
Malásia	1262,3	2015	Água superficial	(LOW <i>et al.</i> , 2021)
Itália	4,5	2008	Água superficial	(ZUCCATO <i>et al.</i> , 2010)
	12		Entrada da ETE	
	72		Saída da ETE	
China	128	2018	Água superficial	(GUO <i>et al.</i> , 2022)
China	74	2017	Água superficial	(PAN; BAO; XU, 2020)
China	300	2017	Água superficial	(JIA <i>et al.</i> , 2018)
China	2450	2016	Água superficial	(WANG <i>et al.</i> , 2018b)
China	772	2014	Água superficial	(YAO <i>et al.</i> , 2017)
China	381,5	2014	Água superficial	(TONG <i>et al.</i> , 2014)
China	535,2	2014	Água superficial	(ZHAO <i>et al.</i> , 2017a)
China	1613	2013	Água superficial	(SHI <i>et al.</i> , 2014)
China	38	2009	Água superficial	(LUO <i>et al.</i> , 2011)
	90		Saída da ETE	
Reino unido	1603	--	Água superficial	(KAY <i>et al.</i> , 2017)
Vietnã	2246	2007	Água superficial	(HOA <i>et al.</i> , 2011)
Gana	1149	2014	Água superficial	(AZANU <i>et al.</i> , 2018)
	10613		Efluente de hospitais	
	1931		Entrada da ETE	
	882		Saída da ETE	
África do Sul	10170	2013	Água superficial	(MATONGO <i>et al.</i> , 2015)
	1480		Entrada da ETE	
	890		Saída da ETE	

Legenda: ETE – Estação de tratamento de esgoto sanitário.

Fonte: O autor, 2023.

A preocupação com a detecção da eritromicina nos corpos hídricos está relacionada principalmente ao possível desenvolvimento de resistência antimicrobiana entre os microrganismos, ou seja, baixos níveis de concentração de eritromicina podem favorecer a proliferação de bactérias resistentes aos antibióticos (SEIFRTOVÁ *et al.*, 2009), representando uma ameaça potencial ao ecossistema e à saúde humana (WANG; ZHUAN, 2020).

A detecção constante de eritromicina no efluente e, conseqüentemente, nos corpos hídricos, mesmo em baixa concentração, pode promover a evolução da resistência aos antibióticos (GAO *et al.*, 2015).

A prevalência e a persistência da eritromicina em ambientes aquosos são de particular preocupação ecológica devido à sua atividade biológica e potencial para induzir resistência bacteriana em populações naturais (BATCHU *et al.*, 2014). Os períodos de exposição necessários para induzir resistência bacteriana aos antibióticos ainda são desconhecidos (ALBORNOZ *et al.*, 2021; SEIFRTOVÁ *et al.*, 2009).

A resistência aos antibióticos amplamente utilizados é um problema sério e representa uma ameaça para a saúde humana com as cepas bacterianas resistentes. Os genes resistentes podem ser mobilizados entre várias matrizes ambientais e transferidos para a cadeia alimentar (SEIFRTOVÁ *et al.*, 2009). Este antibiótico foi incluído na lista de vigilância das substâncias para monitoramento dos corpos hídricos da União Europeia, pois foi determinado como potencial gerador de risco significativo (VELLA, 2015) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA/US) incluiu a eritromicina no CCL 3 (*Contaminant Candidate List 3*), em 2009 (EPA, 2009), evidenciando a relevância deste poluente.

A eritromicina é recalcitrante e resistente à biodegradação durante os processos de tratamento biológico (GAO *et al.*, 2015; KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2008; USLU *et al.*, 2013; WANG; ZHUAN, 2020).

NIESTĘPSKI *et al.*, (2019) concluíram em seu estudo que os efluentes tratados nas estações de tratamento de efluentes sanitários são os principais responsáveis por dispersar as bactérias resistentes a eritromicina. A porcentagem de cepas resistentes analisadas para eritromicina foi determinada em 49,59%. A pesquisa demonstrou também que a presença de genes que codificam a resistência à eritromicina foi de 81,97%. As bactérias resistentes à eritromicina que são lançadas nos corpos d'água superficiais através do efluente sanitários tratados pode

representar um sério risco à saúde de humanos e animais.

Outro agravante deste poluente presente nos corpos hídricos é que este é um dos precursores do poluente N-nitrosodimetilamina (NDMA) (AGLIO *et al.*, 2022; FARRÉ *et al.*, 2016; MAMO *et al.*, 2016), que é um subproduto da etapa de desinfecção em estações de tratamento de água que utilizam cloro para desinfecção classificado como "carcinógeno 2B - razoavelmente antecipado para ser um carcinógeno humano" pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2014). As limitações associadas ao tratamento de água convencional na redução da concentração da eritromicina estimulam a pesquisa no ramo de tecnologias de membrana como opções viáveis (SADMANI; ANDREWS; BAGLEY, 2014).

Mamo *et al.* (2016) e Miralles-Cuevas *et al.* (2015), estudaram diferentes tecnologias para remoção da eritromicina, conforme mostrado na Tabela 2. Porém a tecnologia que se mostrou mais promissora foi a nanofiltração com excelente eficiência de remoção.

Tabela 2 – Eficiência de remoção da eritromicina em diferentes tecnologias.

Tecnologia de tratamento	Eficiência de remoção (%)	Referência
Conventional treatment	20 - 45	(MAMO <i>et al.</i> , 2016)
MBR (Membrane bioreactor)	57 - 59	
Nanofiltração (NF90)	99.3	
Solar photo-Fenton	79	(MIRALLES-CUEVAS <i>et al.</i> , 2015)

Fonte: O autor, 2023.

## 2.2. Membranas de nanofiltração (NF)

A nanofiltração é promissora para ser empregada em sistemas de tratamento de águas e efluentes industriais, devido ao baixo custo de operação e à rápida implantação do sistema que é simples de ser integrado com outros processos de tratamento (AKBARI *et al.*, 2016), é definida como um processo de separação com membranas capaz de efetuar separações de moléculas de massa molar média entre (200 e 1000 Da), situando-se entre o limite superior da ultrafiltração e o limite inferior da osmose inversa (BAKER, 2004; CHEN *et al.*, 2017).

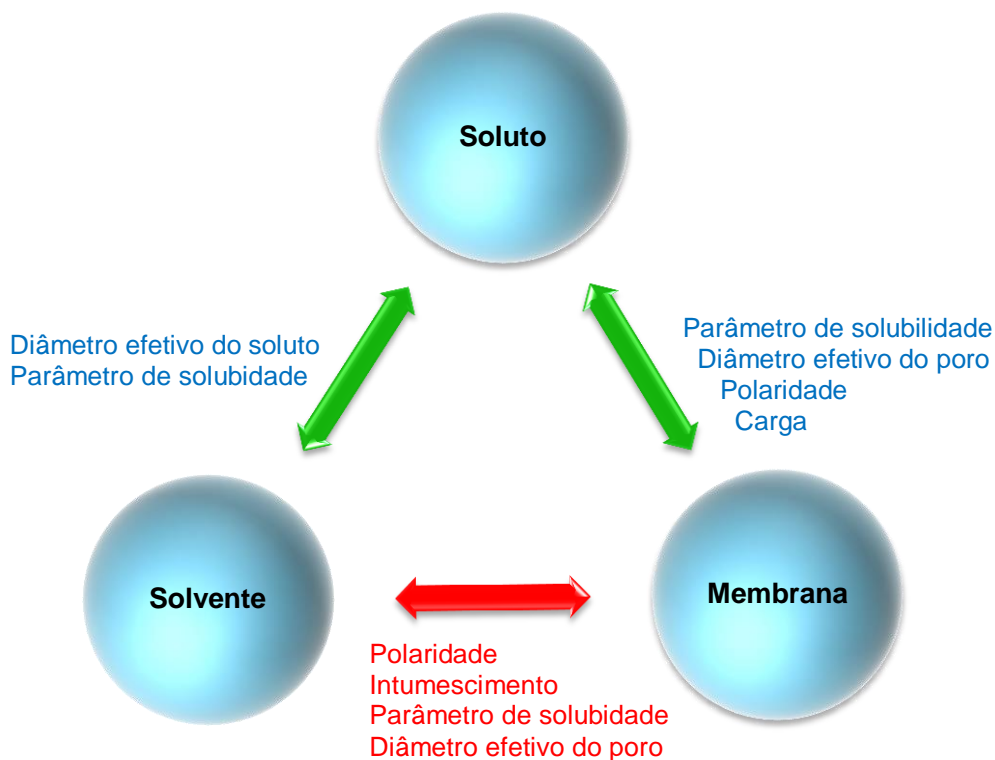
Kwak e colaboradores, (1997 e 1999), indicam que o desempenho da membrana, em relação ao fluxo e à rejeição percentual de solutos, é fortemente influenciado pela estrutura polimérica que compõe a camada seletiva da membrana (KWAK *et al.*, (1997); KWAK; WOO IHM, (1999)). Por outro lado, quanto maior a concentração de soluto capturados na corrente de concentrado, menor é a concentração presente na corrente de permeado e, portanto, melhor é a rejeição percentual do soluto, que fornece a qualidade da água produzida (VISVANATHAN; MARSONO; BASU, 1998).

O princípio de separação destas membranas em relação à retenção de solutos apolares se dá predominantemente por exclusão de tamanho (sendo principalmente por efeito estérico, ou seja, a relação entre os tamanhos dos solutos em água e dos poros da membrana) (AMY *et al.*, 2005), por intumescimento do polímero, pela reorganização das cadeias poliméricas e pela carga superficial variando em diferentes solventes (DARVISHMANESH *et al.*, 2009).

Visvanathan; Marsono e Basu (1998) estudaram o efeito da compactação em uma membrana polimérica e observaram que este efeito resulta na reorganização das cadeias poliméricas, pois foi observado um aumento substancial na rejeição dos solutos em comparação à membrana pré-compactada, mantendo praticamente inalterado o fluxo de permeado.

As interações soluto-solvente-membrana afetam a eficiência de separação, pois exercem um papel importante na influência da absorção molecular, rejeição e permeação, e podem ser classificadas de acordo com os seguintes efeitos: (i) diâmetro efetivo do soluto; (ii) molhabilidade dos poros e diâmetro efetivo dos poros; (iii) polaridade de solvente; e (iv) efeitos de carga (MARCHETTI *et al.*, 2014). Essas interações são representadas esquematicamente na Figura 3.

Figura 3 – Esquema das interações soluto-solvente-membrana.



Fonte: Adaptado de MARCHETTI *et al.*, 2014.

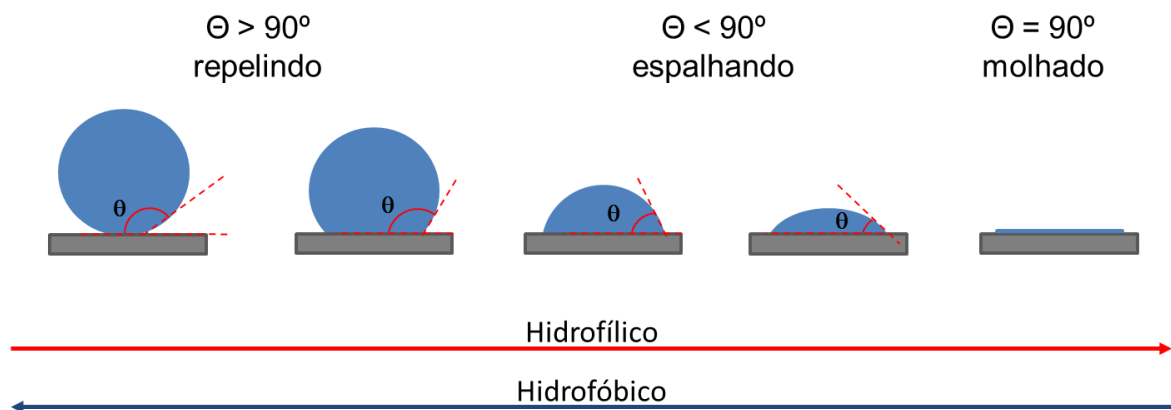
Outro efeito que interfere no desempenho de separação da membrana é o *fouling* que na maioria dos tratamentos de água e efluentes industriais é um obstáculo que limita a aplicação da membrana de nanofiltração (AKBARI *et al.*, 2016). Este fenômeno consiste no gradual depósito e acúmulo de sólidos na superfície das membranas e pode ser causado por sólidos orgânicos ou inorgânicos (MOTTA *et al.*, 2013), reduzindo a qualidade do permeado, a produtividade e até a vida útil da membrana (MO *et al.*, 2012). A característica relativamente hidrofóbica do material que forma o *fouling* sobre a membrana também hidrofóbica provoca declínio significativo do fluxo (ZHANG *et al.*, 2015). Dentre os fatores que interferem na formação do *fouling* estão: carga eletrostática, rugosidade e hidrofilicidade.



(AKBARI *et al.*, 2016).

Estudos atuais se concentraram no aumento da hidrofiliicidade das membranas por meio de estratégias como modificações físicas e químicas de sua superfície (ZHANG *et al.*, 2015). A membrana composta é outra modificação, onde tem-se uma camada hidrofílica (Figura 4) superficial que melhora significativamente a estabilidade e as características das membranas (LI *et al.*, 2014; YEOM *et al.*, 1999).

Figura 4 – Esquema do comportamento da gota de água e valores do ângulo de contato em polímeros com diferentes hidrofobicidades.



Fonte: Adaptado de TYLKOWSKI; TSIBRANSKA, 2015.

A modificação da camada ativa de membranas de nanofiltração (NF) continua sendo um grande desafio para aplicações práticas e tem potencial para melhorar a remoção de micropoluentes orgânicos (HUANG *et al.*, 2021), aumentar a permeabilidade da água e aperfeiçoar as características anti-incrustantes (TANG *et al.*, 2020).

Zhang *et al.* (2021) propuseram incorporar grupos de cloreto de acila terminais abundantes na camada ativa de poliamida, por meio de polimerização interfacial para ajustar a estrutura polimérica e o desempenho de separação das membranas de nanofiltração (NF). Observou-se que a superfície da membrana é carregada negativamente devido à alta densidade de grupos carboxila terminais presentes no HPE-COCl. As membranas modificadas apresentaram a camada ativa com cadeias poliméricas mais afastadas entre si, hidrofílicas e carregada negativamente, e desta forma, a permeabilidade à água foi relativamente maior. Essa membrana modificada permite a permeação de sais monovalentes e retém os

sais de metais pesados de maior valência e corantes, ou seja, apresenta maior seletividade. As membranas de nanofiltração TFC-H2 contendo 0,07% p/v de HPE-COCl apresentaram fluxo de água 145% maior em comparação com a membrana sem a modificação.

Huang *et al.* (2021) utilizaram polidopamina (PDA) como revestimento da membrana comercial NF90 para otimizar as alterações nas propriedades da membrana, como por exemplo, as mudanças na permeação de 34 micropoluentes. O revestimento de PDA mais espesso, denso e hidrofílico foi obtido com o aumento do tempo de deposição de PDA de 0,5 para 4 horas. No geral, as remoções dos micropoluentes estudados foram mais eficientes nas membranas NF revestidas com PDA em comparação com membranas NF90 não modificadas. Os compostos hidrofóbicos neutros mostraram baixas concentrações na corrente de permeado até para o revestimento de PDA com tempo mais longo (4h) de revestimento (PDA4), enquanto os compostos hidrofílicos neutros tenderam a mostrar baixas concentrações na corrente de permeado para o revestimento de PDA com tempo mais curto (PDA0,5). Diante disso, supõe que os efeitos dos revestimentos de PDA, incluindo defeitos da formação da camada ativa densa são adsorção hidrofóbica enfraquecida para compostos hidrofóbicos neutros e polarização de concentração aumentada na camada de revestimento de PDA para compostos hidrofílicos neutros. Para compostos carregados, o PDA4 com a maior carga negativa entre as membranas revestidas com PDA apresentou a concentração mais baixa na corrente de permeado. Dependendo do tamanho molecular e da hidrofilicidade dos compostos, a concentração de micropoluentes pelo revestimento PDA4 pode ser reduzida em 70% com um declínio de apenas 26,4% na permeabilidade à água.

Tang *et al.* (2020) desenvolveram uma membrana de nanofiltração com camada ativa de poliamida e adição do derivado de capsaicina (propil 2-(acrilamidometil) - 3,4,5 - trihidroxibenzoato, PAMTB) durante a polimerização interfacial. O aumento da permeação da água pode ser explicado por meio da possível competição entre os grupos hidroxilas, que estão presentes nas moléculas de PAMTB, com os grupos amino presentes na piperazina (PIP) na reação com o cloreto de acila no cloreto de trimesoila (TMC). Essa reação promove a formação da camada ativa com sua superfície lisa e hidrofílica. Em comparação com a membrana de nanofiltração de poliamida de controle, a membrana modificada com o PAMTB apresentou maior fluxo de água de  $80 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  para  $115 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e a rejeição de

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  (2,0 g L<sup>-1</sup>) superior a 98,0% onde a pressão de operação foi de 5,0 bar.

Ren *et al.* (2020), estudaram a formação da camada ativa por meio da polimerização interfacial utilizando ligantes heterocíclicos rígidos como piperazine - trimesoyl chloride e 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline. Com o objetivo de comparar a camada ativa, três monômeros fenólicos semelhantes também foram selecionados, tais como 9,9-bis (4-hidroxifenil) fluoreno (BHPF) com anéis de benzeno contorcidos, resorcinol (RES) e 4,4'-bifenol (BPN) com estruturas planas, para alcançar alta seletividade e alto fluxo de água. A camada ativa formou microporos e sítios com afinidade aos cátions. A permeabilidade da água foi de 7,5 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>, permeação de íons de Na<sup>+</sup> (1,5 mol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>), e permeseletividade de Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> (2:1). As membranas de poliárilato compreendendo 4,7-difenil-1,10-fenantrolina mostraram uma maior permeação de água e seletividade de íons do que os monômeros planares, por exemplo, resorcinol. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de estado sólido caracterizou a afinidade preferencial de cátions divalentes nos microporos.

Dai *et al.* (2022) desenvolveram membranas de nanofiltração com camada ativa de poliamida modificando-a com estruturas metal-orgânica (MOFs). Os MOFs são compostos químicos com íons metálicos e aglomerados coordenados por ligantes orgânicos. Como tanto os grupos funcionais do MOF quanto sua quantidade pode ser modificada, estas estruturas metálicas têm potencial de aumentar a remoção de EDCs. A permeação da água nas membranas de nanofiltração modificadas com MOF pode ocorrer através das seguintes formas: (i) poros da camada de poliamida, (ii) poros em MOFs e (iii) canais em torno de MOFs (interface poliamida-MOF). A camada ativa da membrana de nanofiltração quando foi preparada, em baixa concentração de monômero (isto é, estrutura de poliamida com as cadeias poliméricas espaçadas), o MOF, com características hidrofílicas, incorporados nessa camada ativa teve a sua eficiência de remoção dos EDCs relativamente baixa, provavelmente por que o MOF não teve pontos de fixação suficientes, pois os emaranhados poliméricos estavam espaçados devido à falta de poliamida. Mas, com o aumento da concentração de monômero (ou seja, estrutura de poliamida densa), o MOF foi responsável pela redução da concentração dos EDCs.

Xiong *et al.* (2021) desenvolveram membranas de nanofiltração onde a camada ativa foi produzida com polietilenoimina (PEI) e PEI fosforilada (PEI-PO<sub>3</sub>Na)

reticulada com glutaraldeído. Os polímeros ramificados baseados em PEI e a alta densidade de pontos de reticulação de amina possibilitaram a constituição de uma camada ativa altamente permeável e robusta. Por outro lado, os grupos fosfonato devido à sua propriedade hidrofílica de superfície e capacidade de quelação permitiram que a membrana desenvolvesse propriedades anti-incrustantes. As propriedades de superfície da membrana PEI-PO<sub>3</sub>Na / PEI, o tamanho de poro e a espessura de camada ativa e os desempenhos de permeação da água e redução da concentração dos poluentes na corrente de permeado podem ser manipulados com sucesso ao modificar a massa molar de PEI-PO<sub>3</sub>Na. A membrana PEI-PO<sub>3</sub>Na (10 k) / PEI apresentou alta permeabilidade (24,2 LMH/bar), alta redução da concentração do corante Victoria pure blue BO (99,5%), mas baixa redução da concentração de NaCl (10,1%) na corrente de permeado, demonstrando o melhor desempenho para a remoção de corante. Enquanto a membrana PEI-PO<sub>3</sub>Na (70 k) / PEI apresentou alta redução da concentração de cromo e alta remoção demanda química de oxigênio (DQO), e a melhor capacidade anti-incrustante para o tratamento de efluentes têxteis. A membrana PEI-PO<sub>3</sub>Na/PEI também exibiu boa estabilidade em ampla faixa de pH e capacidade de incrustação relativamente baixa.

Wieczorek and Ulbricht (2021) sintetizaram os copolímeros multibloco anfifílicos de poli(arileno éter sulfona) (PAES) com grupos de sal de amônio quaternário para utilizar como camada ativa em membranas de nanofiltração. A produção dos copolímeros multibloco de PAES ocorreu através da rota de síntese de policondensação em duas etapas. A conversão em copolímeros multibloco de troca aniônica anfílica ocorreu por bromação seletiva de bloco de grupos laterais de metila seguida de aminação com trietanolamina. Essa conversão de troca aniônica foi estudada para ajustar o equilíbrio hidrofílico / hidrofóbico apropriado para produzir a camada ativa da membrana de nanofiltração. A formação da camada ativa de copolímeros de troca aniônica no suporte poroso de poli(acrilonitrila) e a evaporação do solvente produziram membranas de nanofiltração com espessura de camada de ativa na faixa de 1,5-1,9 µm. A retenção de solutos da membrana de nanofiltração foi avaliado com glicerina, glicose, sacarose, NaCl, MgCl<sub>2</sub> e FeCl<sub>3</sub>. Todas as membranas de nanofiltração desenvolvidas obtiveram permeações em torno de 1 L m<sup>-2</sup> bar<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e redução da concentração da glicose na corrente de permeado superior a 99,9%. A membrana produzida com copolímero com o bloco hidrofóbico com maior extensão e a capacidade de troca iônica moderada apresentou o melhor

compromisso entre permeabilidade e seletividade.

Chen *et al.* (2021) desenvolveram membranas de nanofiltração com camada ativa formada por nanopartículas de dextrana (DNPs) com os componentes orgânicos reticulados. A reação de polimerização interfacial sobre o suporte poroso de polissulfona foi controlada por meio da concentração e tamanho das partículas de dextrana para fabricação da camada ativa. O controle dessas variáveis influenciava tanto na espessura quanto na hidrofiliabilidade e, conseqüentemente, no desempenho da membrana. Após os ajustes do processo de fabricação das membranas, obteve-se a redução da espessura da membrana para faixa ideal e a melhora da característica hidrofílica da superfície que, conseqüentemente, trouxeram resultados positivos do desempenho de separação da membrana nanofiltração. A permeabilidade hidráulica da água da membrana nanofiltração (composição da dextrana 0,5% em peso) foi de até  $211,2 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ , o dobro da permeabilidade hidráulica da água da membrana nanofiltração que não foi modificada, e com retenção de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  na corrente de permeado superior a 98%.

Kong *et al.* (2021) produziram via polimerização interfacial (IP) membranas de nanofiltração onde a camada ativa poliamida revestida com óxido de grafeno (GO)/substrato revestido com GO aminado (NGO). A densidade de reticulação da camada ativa com o suporte poroso de polissulfona revestido com óxido de grafeno e o suporte poroso de polissulfona revestido com óxido de grafeno aminado foram excelentes quando comparados com a membrana de poliamida. As membranas TFCGO-0,05 e TFCNGO-0,075 (onde a adição de óxido de grafeno em peso foi de 0,05% e 0,075%, respectivamente), quando foi avaliada em relação ao fluxo de água a membrana TFCGO-0,05 apresentou fluxo de  $44,93 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e a membrana TFCNGO-0,075 apresentou fluxo de  $49,30 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , ou seja, obtiveram aumento de 15,6% e 26,9%, respectivamente em relação à membrana de nanofiltração com camada ativa de poliamida. Com relação à redução da concentração dos sais ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ) na corrente de permeado uma pequena diferença foi observada em relação a membrana de nanofiltração com camada ativa de poliamida. Logo, pode-se concluir que a membrana de nanofiltração com a camada ativa com óxido de grafeno aminado teve o melhor desempenho quando comparada com a membrana de nanofiltração como camada ativa modificada apenas com óxido de grafeno. Esse melhor desempenho pode ser atribuído à espessura muito mais fina da camada ativa de poliamida nas membranas de nanofiltração devido a sua

estrutura apresentar maior hidrofiliabilidade e provavelmente ocorreu uma reação do grupo amino de NGO com o cloreto de trimesol. Essas membranas também foram testadas em águas residuais das indústrias petroquímicas e foram obtidos aumento de fluxo em torno de 24,8% e rejeição de íons divalentes na corrente de permeado de aproximadamente 6% superior à rejeição de íons divalentes na corrente de permeado da membrana de nanofiltração de poliamida.

Tian *et al.* (2021) desenvolveram membranas de nanofiltração onde foi produzida uma camada hidrofílica entre a camada ativa da membrana e o suporte poroso. Neste estudo, a camada hidrofílica de policarboxílico foi produzida através da mistura de periodato de sódio e catecol. Este se oxida facilmente gerando o-quinonas. As quinonas reagem com o iniciador periodato de sódio por meio da polimerização fenólica, esta reação resulta na formação de polímeros covalentes com grupos carboxilas. Graças à formação desses grupos covalentes com grupo carboxílico na reação de polimerização, a camada hidrofílica pode reter uma maior quantidade de moléculas de piperazina. Essas moléculas de piperazina retidas formam uma camada uniforme e dessa forma recebem a polimerização interfacial da camada ativa de poliamida, resultando em uma camada ativa fina e densa. Quando se compara o desempenho dessa membrana modificada com a membrana de nanofiltração formada apenas com o suporte poroso e camada ativa de poliamida, a membrana modificada apresenta permeabilidade hidráulica de até  $15,4 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ , não existindo alteração da rejeição de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de aproximadamente 98,42%. A formação de uma camada uniforme de moléculas de piperazina elimina os defeitos e reduz a espessura da camada ativa, limitações estas encontrados nas membranas sem a formação da camada hidrofílica.

Trivedi *et al.* (2021) reportaram em seu estudo a comparação da membrana com camada ativa poliamida modificada hidrofóbica e anfifílica com objetivo de melhorar o fluxo de permeado. Para isto os pesquisadores propuseram a modificação *in situ* da camada ativa de poliamida anfifílica para aplicação em permeações em sistemas aquosos e solventes (polar e apolar). As camadas ativas de poliamida anfifílicas foram fabricadas em suportes porosos de ultrafiltração de polissulfona (PSf) e em suportes porosos de ultrafiltração de poliimida resistente a solventes. A fabricação da membrana ocorreu por meio de polimerização interfacial entre as misturas A e B que produz a camada ativa das membranas com característica anfifílica. Onde a mistura A é composta de m-fenilenodiamina (MPD) e

polietilenoglicol e a mistura B de cloreto de trimesoíla e polidimetilsiloxano. A camada ativa das membranas hidrofóbicas foi produzida por polimerização interfacial entre m-fenilenodiamina e trimesoíla. As membranas de nanofiltração com camada ativa anfifílica foram testadas para dessalinização da água com albumina de soro bovino. O resultado do teste de desempenho da membrana foi satisfatório, pois apresentou excelente recuperação do fluxo, cerca de 97%, no ensaio de incrustação e redução do fluxo em torno de 14%. As membranas com camadas ativas anfifílicas se mostraram com potencial aplicação em tratamento de águas para remoção de poluentes, tanto com características apolares quanto polares.

Cao *et al.* (2021) desenvolveram uma membrana nanofiltração a partir da modificação do ácido zoledrônico hidrofílico assimétrico. O ácido zoledrônico exercem algumas funções, tais como: (1) permitiu a difusão homogênea da piperazina resultando na superfície lisa/homogênea da camada ativa da membrana; (2) o imidazolil (composto aromático heterocíclico) no ácido zoledrônico que não participou da reação de polimerização interfacial (IP) gerou rede de poliamidas com redes espaçadas; (3) os grupos de ácido zoledrônico aperfeiçoaram a hidrofiliidade da camada ativa da membrana; (4) os grupos fosfatos contribuíram para a melhorar a eletronegatividade da superfície da camada ativa da membrana. A membrana modificada apresentou permeabilidade hidráulica aproximadamente cinco vezes superior quando comparada com as membranas de nanofiltração comerciais.

Hu *et al.* (2021) relatam a modificação do polímero zwitteriônico, com alta densidade de cadeias enxertadas, consistindo na grafitização da superfície de uma membrana de nanofiltração comercial com poli (metacrilato de sulfobetaina) através da transferência de elétrons - polimerização radicalar de transferência de átomo com o objetivo de alcançar êxito na propriedade anti-incruste. Quando se compara a membrana comercial de nanofiltração sem as modificações, a membrana modificada apresentou desempenho satisfatório quando submetida ao tratamento de águas residuais na corrente de alimentação da membrana.

### **2.2.1. Membranas de nanofiltração (NF) para remoção de fármacos**

As matérias orgânicas típicas da matriz aquática (que são detectadas mesmo

após pré-tratamento de ultrafiltração) podem influenciar negativamente na retenção de fármacos. Essa matéria orgânica residual pode resultar num decréscimo significativo na rejeição da maioria dos produtos farmacêuticos neutros, sendo atribuída às fortes interações hidrofóbicas (absorção do soluto) na superfície da membrana. Entretanto, não influenciou na rejeição de compostos iônicos que foi governada por interações eletrostáticas (SADMANI; ANDREWS; BAGLEY, 2014).

Nghiem e colaboradores (2005) testaram os fármacos sulfametoxazol, carbamazepina e ibuprofeno. Os resultados mostram que a eficiência de rejeição foi dirigida tanto por repulsão eletrostática (retenção de fármacos ionizáveis pela membrana, em função da variação do pH) quanto por exclusão por tamanho. O ibuprofeno (na forma neutra) adere à membrana devido à sua hidrofobicidade.

A baixa taxa de rejeição de fármacos geralmente pode ser explicada por aspectos de estereoidimpedimento, interações eletrostáticas e adsorção devido, principalmente, pela natureza hidrofóbica, tanto dos poluentes quanto da matriz polimérica da superfície da membrana (GUO *et al.*, 2016a; ZHAO *et al.*, 2017b).

De modo geral, a eritromicina se destaca como um fármaco que a sua remoção por nanofiltração é superior a 90%, conforme pode ser observado na **Tabela 3**.

Compostos químicos orgânicos neutros e hidrofóbicos, como por exemplo, compostos certos corantes orgânicos pequenos, ainda podem passar pela membrana com baixas taxas de rejeição (GUO *et al.*, 2017). A natureza hidrofóbica das membranas resulta na adsorção e deposição de soluto hidrofóbico na sua superfície (EL-AASSAR, 2012). Com isso, o aumento na hidrofobicidade nas membranas conduz a taxas de retenção de poluentes superior a 90%, porque muitos compostos presentes nas águas dos corpos hídricos são de natureza hidrofóbica (AKBARI *et al.*, 2016). Além disso, uma camada de água é facilmente formada na superfície da membrana altamente hidrofílica, levando à prevenção da adsorção e deposição de impurezas na superfície da membrana (AKBARI *et al.*, 2016). Com isso, novos materiais vêm sendo testado na área de processo de separação por membranas. A seguir serão demonstrados os motivos pelo qual o alginato é um material promissor para ser empregado na tecnologia de separação por membranas.



Tabela 3 – Parâmetros aplicados à eficiência de rejeição da eritromicina em diferentes membranas de nanofiltração.

Tecnologia	Rejeição (%)	Concentração da alimentação	Técnica determinação do fármaco	Permeabilidade ( $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ )	MWCO (Da)	Pressão (bar)	Referência
Nanofiltração poliamida (PA) Camada intermediária de polidopamina/poli(metacrilato de sulfobetaína).	100	0,1 g/L	Espectrofotômetro ultravioleta (UV-2700, China).	22	348	5	(WANG <i>et al.</i> , 2023b)
Nanofiltração de PA formada com uma estrutura solta.	>95	200 mg/L	Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). (Agilent 1260-VWD, EUA).	54	3000	4	(WANG <i>et al.</i> , 2023a)
Nanofiltração zwitteriônica	97,5	100 mg/L	Carbono orgânico total (TOC, Multi N/C 3100, Jena, Alemanha).	21,6	--	4	(WU <i>et al.</i> , 2023)
	91,7	500 mg/L		51,0	475	4,8	(WU <i>et al.</i> , 2022)
Nanofiltração zwitteriônica	~90	100 mg/L	Carbono orgânico total (TOC, Shimadzu, Japão)	14,4	300	4	(XIA <i>et al.</i> , 2022)
Nanofiltração Filme fino PA no substrato comercial de microfiltração de PVDF usando nanofolha de Cu-TCPP como camada intermediária.	94,8	100 mg/L	Carbono orgânico total (METASH, TOC-2000).	14	--	7	(YAO <i>et al.</i> , 2022)

<b>Tecnologia</b>	<b>Rejeição (%)</b>	<b>Concentração da alimentação</b>	<b>Técnica determinação do fármaco</b>	<b>Permeabilidade (<math>\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}</math>)</b>	<b>MWCO (Da)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Referência</b>
Membranas de PVDF modificadas por anfífilos SMA-HEA por meio de interações hidrofóbicas	99,1	0,5 g/L	Espectrofotômetro (UV-Vis) (Hitachi, 2400) at 206 nm.	5,5	--	1,66	(LIN <i>et al.</i> , 2022)
Nanofiltração Filme fino de PA modificada com um líquido iônico do tipo imidazólio.	91	50 mg/L	Carbono orgânico (TOC-L, Shimadzu, Japão)	19,2	~ 400	6	(HE <i>et al.</i> , 2020)
Nanofiltração zwitteriônica superhidrofílica	96,5	100 mg/L	Carbono orgânico (TOC-L, Shimadzu, Japão)	8,4	~300	6	(WENG <i>et al.</i> , 2016)

Fonte: O autor, 2023.

### 2.3. Membranas compostas de alginato

Para membranas de nanofiltração, novos materiais que contêm grupos hidrofílicos na estrutura do polímero são destaques, pois favorecem a passagem da água e a retenção de solutos hidrofóbicos (BADIGER *et al.*, 2014; GEISE; PAUL; FREEMAN, 2014). Entre os polissacarídeos, o alginato de sódio (SA) tem potencial para aplicação em membranas de nanofiltração, pois devido à presença de grupos hidroxila na superfície, essas membranas têm uma natureza hidrofílica e, portanto, um fluxo naturalmente alto de água através da membrana (HOSSEINABADI *et al.*, 2014).

O equilíbrio entre seletividade e permeabilidade é um grande desafio quando se pensa na aplicação das membranas de nanofiltração em larga escala, porque a diminuição dos poros interfere diretamente na melhoria da seletividade da membrana, sendo frequentemente influenciada de forma negativa pela redução da permeabilidade (ZHANG *et al.*, 2020).

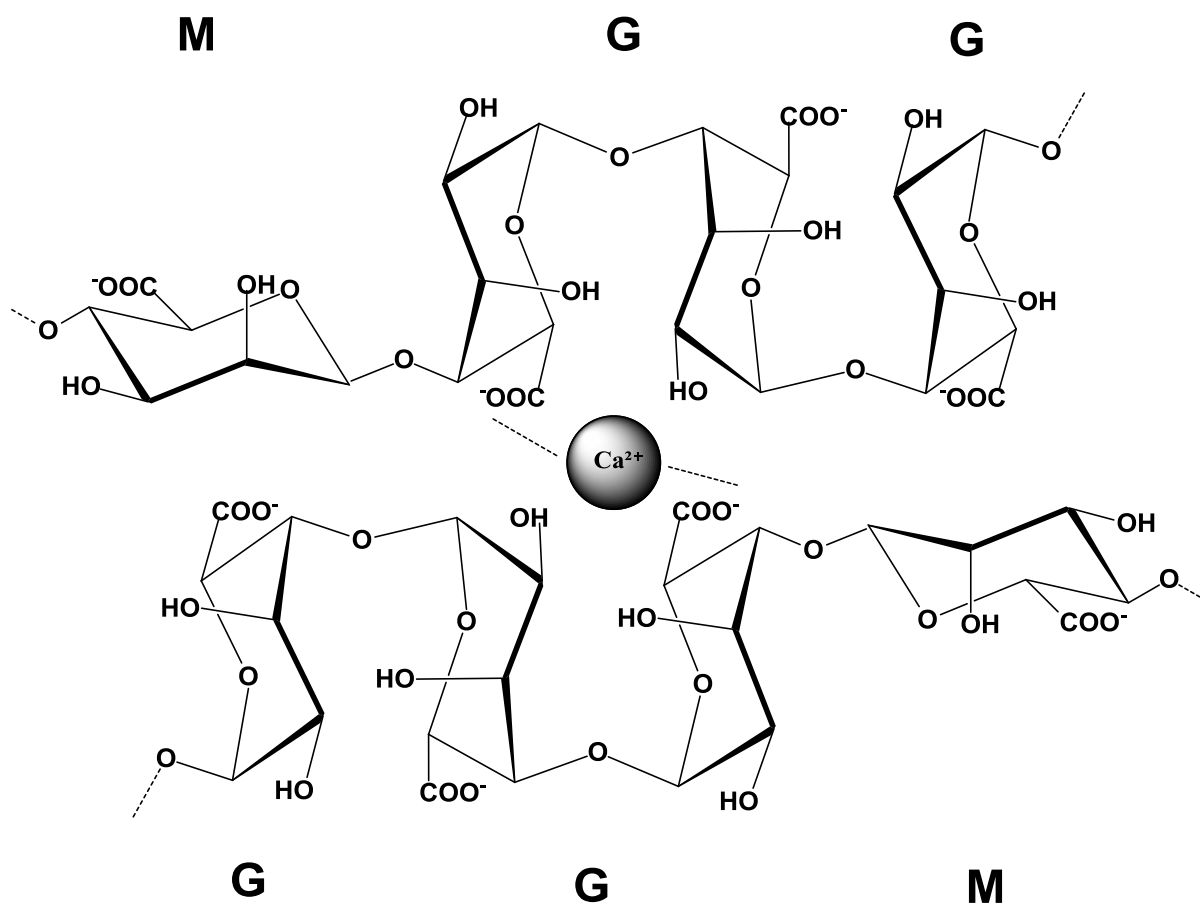
O filme de alginato destacou-se pelo melhor compromisso entre a permeabilidade e a seletividade, entre os polímeros hidrofílicos para desidratação por pervaporação (BADIGER *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2011; HUANG; PAL; MOON, 1999; NIGIZ; DOGAN; HILMIOGLU, 2012; YEOM; LEE, 1998).

A pervaporação é um processo de separação por membrana, usada para separar soluções (misturas de componentes com pontos de ebulição próximos ou azeótropos difíceis de separar por destilação ou outros meios). O efluente na corrente de alimentação entra em contato com um lado da membrana, que permeia seletivamente um dos componentes de alimentação. O permeado, enriquecido nesse componente, é removido como vapor do outro lado da membrana. A força motriz desse processo é a baixa pressão de vapor no lado do permeado, que é gerada pelo resfriamento e condensação do vapor do permeado. A separação obtida é proporcional às diferenças nas taxas de permeação dos componentes da mistura através da membrana (BAKER; LOW, 2015).

O alginato é um dos polissacarídeos mais abundantes nas paredes celulares das algas marrons, representando aproximadamente 22 a 44% do peso seco total da célula (WANG *et al.*, 2018a). As cadeias poliméricas de alginato possuem sua composição blocos manurônico (M) e gulurônico (G) (REHM, 2009).

Na forma em ziguezague, macromolécula de alginato sódio, o bloco G, tem também a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio intermolecular entre o grupo hidroxilo equatorial grupo do átomo de C(2) e qualquer átomo de oxigênio no grupo carboxilo da unidade de alginato da cadeia polimérica adjacente (KOHN, 1975). Os sais de cálcio são capazes de reticular com blocos G e formar uma rede insolúvel (BIERHALZ *et al.*, 2014). Esta reticulação com o alginato se dá via ligação iônica, onde estes íons ficam localizados nas cavidades formadas pela conformação dos blocos G, ligando duas cadeias poliméricas (Figura 5). Outros sais formados pelos cátions divalentes, tais como:  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  também produzem géis de alginato, mas seu uso foi limitado devido à sua toxicidade (GUO; ZHOU; LV, 2013).

Figura 5 – Estrutura da cadeia polimérica do alginato cálcio constituído por blocos M e blocos G.



Fonte: O autor, 2023.

Essa habilidade do alginato de reticular principalmente nos blocos G poderia explicar como a concentração destes blocos G afetam a permeabilidade (KASHIMA; IMAI, 2017; OLIVAS; BARBOSA-CÁNOVAS, 2008). Devido à distribuição aleatória de ligações diequatoriais e diaxiais, as cadeias de alginato têm diferentes conformações e que proporcionam diferentes interações dos cátions multivalentes com cada bloco (DAEMI; BARIKANI, 2012).

No estudo da relação linear entre a viscosidade intrínseca do alginato, como o poliânion e a força iônica, a conclusão foi que os blocos G eram intrinsecamente mais rígidos do que as outras sequências que compõem o alginato, tendo as investigações de modelagem molecular que confirmaram as diferenças de rigidez entre os blocos presentes no alginato (REHM, 2009). Essa explicação justifica o que foi observado nos trabalhos de Kieckbusch e colaboradores em que é necessário utilizar plastificante para se obter um filme flexível, maleável que possa ser manuseado sem se quebrar (BIERHALZ *et al.*, 2014; SANTANA; KIECKBUSCH, 2013; SILVA; BIERHALZ; KIECKBUSCH, 2012; TURBIANI; KIECKBUSCH, 2011; TURBIANI; KIECKBUSCH; GIMENES, 2011; ZACTITI; KIECKBUSCH, 2009).

Geise, Paul e Freeman (2014) em seu estudo com poli (etileno glicol) relataram que o aumento da densidade de reticulação de um polímero hidrofílico, a permeabilidade da água geralmente é reduzida porque as reticulações (ou ligações cruzadas) agem de forma restringir o grau de intumescimento do polímero (capacidade do polímero inchar na presença da água). Um exemplo desse fenômeno foi relatado para hidrogéis de poli (etileno glicol) reticulados. À medida que a densidade da ligação cruzada aumenta, o coeficiente de absorção de água do polímero diminui de 0,38 para 0,29 (GEISE; PAUL; FREEMAN, 2014), ou seja, a densidade de ligações cruzadas nos polímeros interfere diretamente tanto na retenção de soluto, quanto no fluxo da água.

Kashima e Imai (2017) utilizaram alginato com duas frações de blocos G diferentes (0,18 e 0,56) para verificar a separação seletiva da glicose, em que a melhor separação foi atribuída ao alginato com maior fração de blocos G, mas a realização deste experimento só foi possível, pois os filmes foram mantidos em água (que atuou como plastificante (CIOICA *et al.*, 2013; CISNEROS-ZEVALLOS; KROCHTA, 2002)) e resfriado (5°C), justificando que a unidade G influencia na seletividade e permeabilidade da membrana, mas confere rigidez ao filme (KASHIMA; IMAI, 2017).

Esta rigidez foi minimizada pela ação do plastificante (CISNEROS-ZEVALLOS; KROCHTA, 2002). Por isso, muitos estudos vêm sendo realizados a fim de aperfeiçoar a formação da membrana de alginato para ser empregada em tratamentos de água.

Chen *et al.* (2016) prepararam uma membrana de nanofiltração utilizando alginato de sódio, reticulada com cálcio e ureia como agente formador de poros. O fluxo de permeado desta membrana foi de 15,5 L/m<sup>2</sup>.h à 0,1 MPa (1bar) na redução da concentração do íon cádmio (Cd<sup>2+</sup>) que foi de 99,5% (20 ppm), em 120 min de tratamento. As taxas de remoção seguem a ordem Pb<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> quando os íons de metais pesados foram testados (CHEN *et al.*, 2016).

Zhang *et al.* (2015) fizeram uma membrana densa de alginato de cálcio/poliacrilamida (CA/PAM) utilizando N, N'-metileno-bisacrilamida como agente de reticulação covalente e CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O como agente de reticulação iônica, onde os resultados de rejeição de corantes demonstraram potencial aplicação deste material como membrana de nanofiltração.

Bano *et al.* (2014) prepararam uma membrana de nanofiltração composta (NF) por revestimento de uma fina camada de mistura de alginato de sódio e poli(álcool vinílico) (PVA) sobre o suporte de polissulfona (membrana de ultrafiltração), depois reticulada em dois passos com cloreto de cálcio e glutaraldeído, respectivamente. O glutaraldeído é um reticulante tóxico, que numa aplicação industrial seria prejudicial tanto para os trabalhadores quanto para o meio ambiente, além disso, a membrana suporte utilizada é de ultrafiltração o que aumenta o custo de produção.

Chen *et al.* (2010) prepararam uma membrana de nanofiltração composta (NF) por meio do espalhamento da solução de alginato revestindo a membrana de ultrafiltração de polissulfona (UF) com uma camada fina de alginato reticulada com glutaraldeído em álcool. Os resultados demonstraram que a membrana composta com melhor desempenho foi preparada com alginato de sódio alginato (2 % m/v) reticulada com glutaraldeído 0,9% (m/v) e o tempo de reticulação era de 4 h à 30 °C. A massa molar de corte (MWCO) da membrana composta é aproximadamente 625 Da (condições operacionais: soluções aquosas de 1,0 g/L de glicose, sacarose e PEG (MW 600–1000) a 25°C sob 10 bar) (CHEN *et al.* 2010).

Chen *et al.* (2011) produziram uma membrana composta de nanofiltração (NF) da seguinte forma: revestiu a membrana de ultrafiltração de polissulfona (UF)

com uma camada fina de alginato e em seguida foi reticulada com epiclorigrina em álcool. Os resultados sugeriram que a membrana composta com ótimos desempenhos foi preparada com a concentração de alginato de sódio de 1,0% (m/v), a concentração de epiclorigrina de 1,5% (m/v) e o tempo de reticulação de 18 h a 60 °C. A MWCO da membrana composta é aproximadamente 700 Da (condições operacionais: soluções aquosas de 1,0 g/L de glicose, sacarose e PEG (MW 600–1000) Da a 25°C sob 10 bar). As rejeições de sal para Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, NaCl, KCl e MgCl<sub>2</sub> foram 88,7%, 87,2%, 65,8%, 35,2%, 29,9%, 11,1%, respectivamente, enquanto os fluxos de permeação foram de 21,4, 28,5, 45,9, 58,1, 68,3, 48,9 L/h.m<sup>2</sup> (1.0 MPa e a concentração dos sais na solução de alimentação é 1.0 g/L) (CHEN *et al.*, 2011). Entretanto, os reticulantes utilizados nos trabalhos de Chen *et al.* (2010, 2011) foram glutaraldeído e epiclorigrina que são tóxicos, e que pode causar impacto ambiental. Além disso, os suportes porosos utilizados na fabricação da membrana composta são membranas de ultrafiltração, ou seja, eleva o custo de produção das membranas.

ADOOR *et al.* (2013) descreveram a preparação de membranas de nanocompósitos carregando dois tipos de nanopartículas de PTA de preenchimento, a saber, não modificada e modificada. As membranas foram usadas na separação por pervaporação de misturas de água-isopropanol e água-etanol como uma função da composição da alimentação, temperatura e carga de enchimento. O aumento simultâneo do fator de separação e do fluxo foi alcançado durante a desidratação pervaporação do etanol ou isopropanol. Foi observado que os NCMs carregados com PTA não modificados produziram melhores resultados do que a membrana de NaAlg original. No entanto, usando as membranas PTA modificadas, resultados muito melhores de pervaporação foram alcançados. De todas as membranas estudadas, 10% em peso da membrana modificada carregada com PTA foram superiores em termos de propriedades de resistência e desempenho de pervaporação. Variações de concentração de enchimento resultaram em desempenhos variados. Com o aumento da composição da água de alimentação, o fator de separação diminuiu, mas o fluxo aumentou. Com o aumento da temperatura, os valores do fator de separação diminuíram, mas o fluxo aumentou. Além disso, o modelo de sorção e difusão foi conveniente na análise dos resultados do pervaporação.

AMIRI *et al.* (2020) fabricaram membranas de nanofiltração com nanocompósito hidrofílico combinadas com NaAlg. As membranas (PES)/poli(álcool

polivinílico)-óxido de grafeno-alginato de sódio (PVA-GO-NaAlg) foram fabricadas com a inversão de fase induzida pela técnica de precipitação por imersão. A membrana PVA-GO-NaAlg com grupos carboxila, hidroxila, carboxilato e grupos epóxi foi formado *in situ* por reticulação química na presença de ácido bórico saturado e solução de cura ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). A membrana PES/PVA-GO-NaAlg com o melhor desempenho foi preparada com 1% em peso de NaAlg. O resultado de permeabilidade hidráulica foi de 38,6 L/m<sup>2</sup>.h.bar e rejeição do corante azul de Lanazol 3R (789.4 g/mol) superiores a 86,6% (condições operacionais: 3 bar, 100 mg/L e pH = 7,0 ± 0,1).

GUO *et al.* (2016b); ZHIJIANG *et al.* (2018) em seus estudos primeiramente fabricaram uma camada suporte com nanofibras de polihidroxibutirato e nanotubo de carbono. Posteriormente fabricaram uma membrana composta de nanofiltração revestindo alginato de cálcio. ZHIJIANG *et al.* (2018) fabricaram uma membrana composta com 1,5% (m/m) de alginato de sódio e 1,5% (m/m) cloreto de cálcio sobre a nanofibra de polihidroxibutirato e nanotubo de carbono, os resultados de desempenho da membrana obtidos foram permeabilidade hidráulica 29,3 L/ m<sup>2</sup>.h.bar e a MWCO igual à 600 (condições operacionais 5 bar, 1g/L). GUO *et al.* (2016b) fabricou uma membrana composta com 1,5% (m/m) de alginato de sódio e 2,5% (m/m) cloreto de cálcio sobre a nanofibra, os resultados de desempenho da membrana obtidos foram permeabilidade hidráulica 18,36 L/ m<sup>2</sup>.h.bar e a retenção do corante azul brilhante superior à 90% (condições operacionais 2 bar, 50 mg/L).

ABURABIE, PUSPASARI e PEINEMANN (2020) fabricaram membranas de alginato de sódio com diferentes suportes (celulose, discos de alumina e poliacrilonitrila) para remover poluentes em solventes orgânicos. A faixa de permeabilidade das membranas permaneceu dentro da faixa de 0,08–1,8 L/m<sup>2</sup>.h.bar em metanol. Os experimentos de nanofiltração revelaram que a massa molar de corte cerca de 1200 g/mol quando testados com corantes como metil laranja, azul brilhante e vitamina B12 em metanol. Estes pesquisadores destacaram em seu estudo que as membranas desenvolvidas com materiais e metodologia *environmentally friendly* (química verde) é uma premissa recente para o desenvolvimento de novas membranas poliméricas.

Nesta revisão bibliográfica foi destacado que o alginato é um polímero natural, facilmente reticulado com  $\text{CaCl}_2$ . O alginato é extraído das algas marrons e além de ser sustentável é facilmente biodegradável. Este polímero vem sendo



extensivamente estudado para fabricação de membranas compostas para tratamento de água. Verificou-se que na fabricação das membranas compostas de alginato foram utilizados diferentes reticulantes (epicloridrina, glutaraldeído e  $\text{CaCl}_2$ ), nanotubo de carbono, agentes formadores de poros, óxido de grafeno e todas estas membranas se destacaram por apresentar propriedades anti-incrustantes e altos valores de permeabilidades hidráulicas, por outro lado a massa molar de corte permaneceu em torno de 600 Da. Neste contexto será estudada a fabricação de membranas de alginato preparadas através da reticulação de alginato de sódio com íons de cálcio a fim de reduzir a massa molar de corte das membranas formadas. As membranas são fabricadas com produtos químicos de baixo custo e que estão disponíveis facilmente no mercado, ou seja, alginato de sódio, sal e água. Não se esquecendo do apelo ambiental buscando desenvolvimento de membranas sustentáveis.

#### **2.4. Suporte poroso usado na membrana composta**

A membrana de acetato de celulose (ACE) (Figura 6a) foi usada como suporte microporoso no desenvolvimento de membranas compostas. Entretanto, uma limitação estava associada à elevada resistência dos suportes a permeação da água, resultando em baixo fluxo de permeado mesmo em altas pressões. Este fato conduziu a procura por suportes não celulósicos, tais como polissulfona e polietersulfona (PETERSEN, 1993).

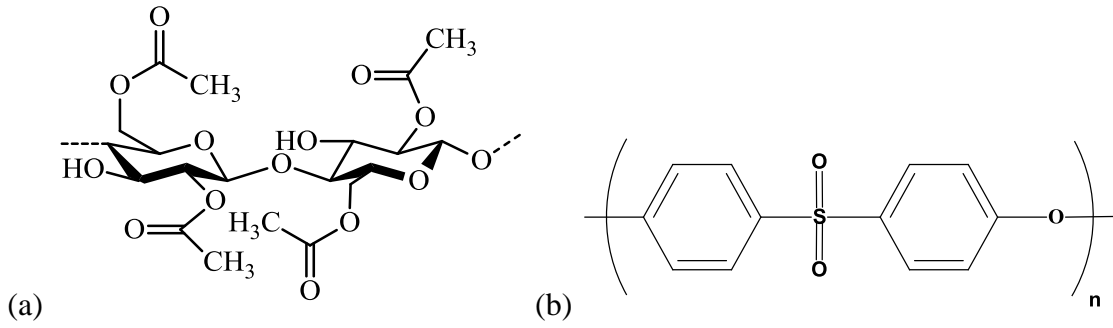
A membrana de polietersulfona (PES) (Figura 6b) está disponível comercialmente. As propriedades características deste polímero incluem estabilidade térmica e mecânica, processo simples, tolerância ambiental e resistência adequada ao envelhecimento térmico; estas são, de fato, as principais razões para sua aplicação no processo de separação por membranas (NASROLLAHI *et al.*, 2018).

Os suportes microporosos utilizados nas membranas compostas devem apresentar adequadas propriedades mecânicas e estabilidade química e ao mesmo tempo um processo produtivo simples e de custo baixo (YEOM *et al.*, 1999).

Polissulfona (PSF), polietersulfona (PES), poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF)

e membranas de polipropileno (PP) são algumas das membranas comerciais de NF/UF mais usadas.

Figura 6 – Estrutura química da poliétersulfona (a) e do acetato de celulose (b).



Fonte: O autor, 2023.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Reagentes

Nesta tese, foram utilizados os seguintes reagentes para o preparo dos filmes: alginato de sódio (SA, Sigma Aldrich), cloreto de cálcio dihidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , > 99% de pureza da Sigma Aldrich), membrana de poliétersulfona microfiltração (porosidade de 0,22  $\mu\text{m}$ , Merck Millipore (GPWP-14250)), membrana de poliétersulfona ultrafiltração (porosidade de 5000 Da, GE Water (PT)) e membrana de acetato de celulose (porosidade de 0,22  $\mu\text{m}$ , Merck Millipore (GSWP-14250)) foram usadas como suporte poroso no preparo da membrana composta. A glicose D(+) (Anidra, P.A.), a sacarose D(+) (Anidra, P.A. ACS) e polietileno glicol (PEG) (600 e 1000) Da. Eritromicina (testada de acordo com a Farmacopeia Europeia) (45674-25g) Sigma Aldrich. Foi utilizada água destilada no preparo das membranas e em todas as experiências de filtração.

#### 3.2. Equipamentos

Neste estudo, foram utilizados os seguintes equipamentos, listados a seguir, para o preparo dos filmes de alginato:

- Agitador mecânico IKA, modelo RW 20 digital;
- Balança analítica Shimatzu, modelo AY-220, sensibilidade de 0,1 mg;
- Banho termostaticado Huber, modelo Polystat CC1;
- Bomba peristáltica Masterflex, modelo L/S Easy load - velocidade variável 7 a 200 rpm;
- Estufa de secagem com ventilação forçada Memmert, modelo UF;
- Estufa de esterilização e secagem Icamo, modelo 3;
- Placa de aquecimento e agitação IKA, modelo C-MAG HS 7.

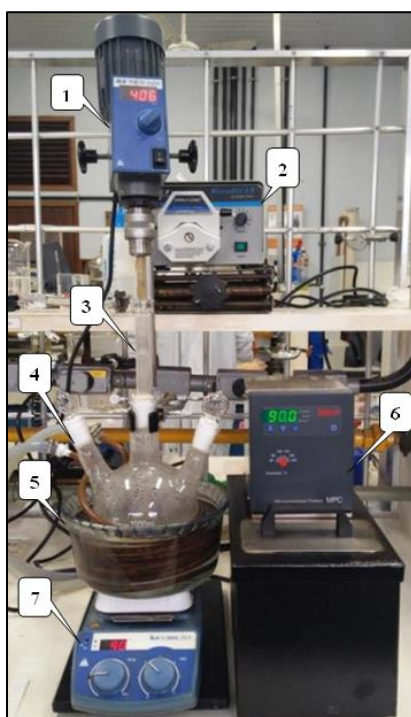
### 3.3. Preparo da membrana composta de alginato de cálcio/PES

As membranas compostas foram preparadas espalhando uma solução de alginato de cálcio sobre suporte poroso.

A metodologia proposta é baseada em uma adaptação da literatura (ZACTITI e KIECKBUSCH, 2009) e foi composta por duas etapas de reticulação.

A Figura 7 ilustra sistema usado para o preparo da solução de alginato de cálcio. Primeiramente, foram preparadas em balão de três bocas, 200 mL de solução aquosa de alginato de sódio na concentração de 0,7% (m/v), mantendo-se a agitação (200 rpm) por vinte e quatro horas, em diferentes pH (7,0; 9,0 e 10,0). Na sequência, foram adicionados neste balão, por meio de bomba dosadora peristáltica, 15 mL da solução pré-reticuladora de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1,0 % m/v) a uma vazão de 1 mL/min., a 60 °C, sob agitação (400 rpm).

Figura 7 – Aparato para o preparo da solução de alginato de cálcio.



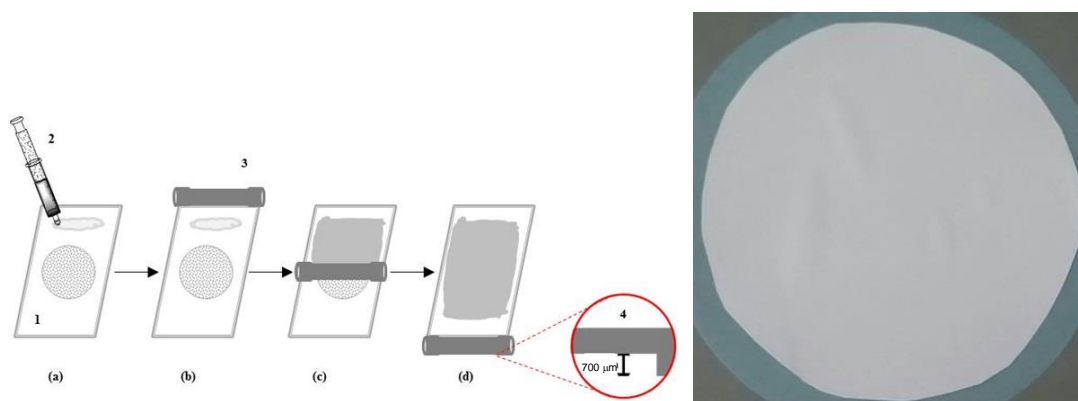
Legenda: (1) agitador mecânico, (2) bomba peristáltica, (3) haste de agitação, (4) balão com três bocas, (5) banho de silicone, (6) banho termostático e (7) placa de aquecimento e agitação magnética.

Fonte: O autor, 2023.

A Figura 8 ilustra a preparação das membranas compostas através do

espalhamento da solução de alginato. Alíquotas de 10 mL dessa mistura foram transferidas para placa de vidro e espalhada sobre a membrana comercial com auxílio de uma faca espalhadora com a altura 700  $\mu\text{m}$ , conforme ser observado na Figura 8d detalhe da faca espalhadora. Em seguida, o sistema foi levado à estufa, a 60°C, por 24h, para secagem da membrana. Na segunda etapa, a membrana composta, foi submetida a uma reticulação complementar, por imersão na solução reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), em diferentes concentrações 2%, 3% e 5 % (m/v) durante 24h. Após isso, as membranas foram lavadas e secas em estufa a 30°C por 24h.

Figura 8 – Diagrama esquemático para o preparo das membranas compostas de alginato de cálcio/suporte poroso e imagem da membrana composta de alginato de cálcio/ $\text{PES}_{\text{Micro}}$ .



Legenda: (a) Espalhamento da solução polimérica em placa de vidro sobre o suporte poroso com auxílio de uma faca de espalhamento; (b) início do espalhamento; (c) meio do espalhamento e (d) final do espalhamento e vista ampliada do detalhe da faca de espalhamento.

Fonte: O autor, 2023.

Na Tabela 3 estão apresentados os parâmetros que foram modificados durante o desenvolvimento desta Tese.

Tabela 4 – Parâmetros aplicados ao preparo das membranas compostas.

Parâmetros	Variáveis
<b>FIXOS</b>	
Alginato de sódio (% m/v) (solubilizado à 25°C por 24 h)	0,7
Temperatura da etapa de pré-reticulação (°C)	60
Tempo de reticulação (h)	24
Faca de espalhamento ( $\mu\text{m}$ )	700
<b>VARIÁVEIS</b>	
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (etapa de reticulação) (% m/v)	2,0; 3,0 e 5,0
pH	7, 9 e 11
Suporte	PES <sub>Micro</sub> * e acetato de celulose <sub>Micro</sub>
Porosidade do suporte	Ultrafiltração ou microfiltração

Legenda: \*PES – Poliétersulfona

Fonte: O autor, 2023.

### **3.4. Caracterização da matéria-prima (alginato) e das membranas compostas**

#### **3.4.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)**

As análises de FTIR-ATR foram realizadas com a finalidade de verificar a composição química das amostras dos suportes porosos de PES (microfiltração), PES (ultrafiltração), acetato de celulose e filme de alginato e as evidências da reticulação das cadeias poliméricas do filme de alginato com cálcio. O método consiste na radiação infravermelha que se converte, quando absorvida por uma molécula orgânica, em energia de vibração molecular. No espectro vibracional pode ser observada uma série de bandas que correspondem às frequências das vibrações entre as ligações dos átomos que compõe a amostra. Foi utilizado um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, da Perkin Elmer, modelo Spectrum One, do Laboratório de Infravermelho do Instituto de Química (UERJ), com acessório de reflexão total atenuada (ATR) com cristal de ZnSe, na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . As condições das análises foram - Célula: KBR, Resolução: 4,0  $\text{cm}^{-1}$ , Acumulação: 4, Tipo de feixe: normal.

#### **3.4.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de baixo campo (LF-NMR)**

As análises de LF-NMR (Low Field Nuclear Magnetic Resonance) foram realizadas com a finalidade de verificar a fração rígida e a fração móvel das amostras dos suportes porosos de PES (microfiltração), PES (ultrafiltração), acetato de celulose, filme de alginato de cálcio e membranas compostas. As análises foram conduzidas em um espectrômetro MARAN Ultra (Figura 9) (*Oxford Instruments*<sup>®</sup>) de 0,54 T (23 MHz para o núcleo de  $^1\text{H}$ ) do Laboratório de Soluções em Relaxometria – (IMA/UFRJ). Cerca de 2 g de cada amostra foram transferidos para um tubo de vidro

de 18 mm e deixadas em repouso na sonda do equipamento por 5 minutos para estabilização térmica antes do início das medidas. Especificações experimentais: Temperatura:  $30 \pm 2$  °C sequência de pulsos: Eco Sólido, duração do pulso de 90° (us): 7,5, número de pontos: 512, intervalo entre cada ponto: 1 us, número de escaneamentos (acúmulos): 512, Tempo de reciclo (s): 1, ganho do receptor (%): 10.

Figura 9 – Equipamento de NMR de bancada utilizado nas análises.



Fonte: O autor, 2023.

### 3.4.3. Morfologia

#### 3.4.3.1. Microscópio eletrônico de varredura (SEM)

As membranas compostas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), para a avaliação da morfologia da superfície e da seção transversal, utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) no Laboratório multiusuário de Caracterização de Nanomateriais da UERJ (LCNano - UERJ) Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Química da UERJ, modelo JSM-7100F (Figura 10), marca JEOL.

As amostras dos filmes foram colocadas sobre fitas de carbono (dupla face) dispostas sobre o *stub* de alumínio e metalizadas por uma fina camada de carbono utilizando um aparelho metalizador. As membranas foram fraturadas



criogenicamente, para observação de seu perfil.

Figura 10 – 3.4.3.1. Microscópio eletrônico de varredura (SEM).



Fonte: O autor, 2023.

#### 3.4.3.2. Microscópio de força atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscope*) - AFM compreende desde o estudo da morfologia de superfície dos polímeros até a análise das características morfológicas, estruturais em escala nanométrica. Esta técnica é promissora nessa área de estudo sendo usada para a determinação da rugosidade (CARVALHO *et al.*, 2011).

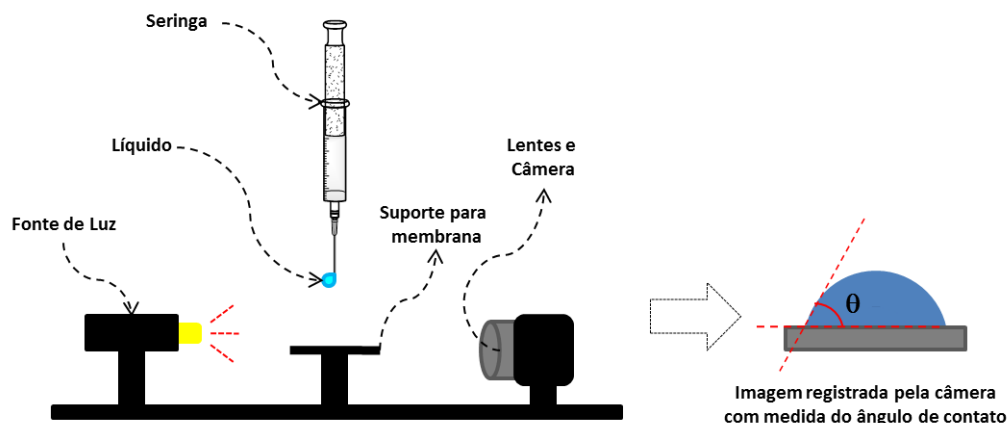
As membranas compostas foram analisadas por AFM para a avaliação da morfologia (rugosidade) da superfície da membrana, utilizando-se um Microscópio de Força Atômica no Laboratório Van de Graaf do Instituto de Física da PUC, modelo Multimode equipado com o controlador IIIa, marca Veeco Metrology Inc.

### 3.4.4. Ângulo de contato

O ângulo de contato permite avaliar a hidrofiliicidade da membrana. As membranas compostas foram analisadas no tensiômetro/goniômetro (OCA 15E, Dataphysics) no Laboratório de Fenômenos Interfaciais e Termodinâmica – LaFIT (UERJ). Para isso, o líquido (água milli-Q) foi colocado dentro da seringa do equipamento, e a superfície da membrana, cujas propriedades superficiais se desejam estudar, é posicionada no suporte localizado logo abaixo conforme Figura 11.

O êmbolo da seringa foi acionado automaticamente, a partir do software do aparelho e o líquido foi gotejado de forma controlada sobre a superfície da membrana. Uma câmera de alta resolução capturou a imagem da gota sobre a superfície. A partir dessa imagem, o aparelho mediu o ângulo de contato entre a linha de base - detectada automaticamente - e a curva que delimita a superfície da gota, a qual pode ser obtida por diferentes métodos de ajuste.

Figura 11 – Esquema da análise do ângulo de contato.



Fonte: O autor, 2023.

As membranas compostas foram analisadas por ângulo de contato para a avaliação hidrofiliicidade. Membranas mais hidrofílicas mostram menor tendência ao *fouling* (orgânico coloidal).

### 3.4.5. Potencial zeta

#### 3.4.5.1. Potencial zeta da solução de alginato

O potencial zeta é uma medida da magnitude da repulsão ou da atração eletrostática. As medidas do potencial zeta das soluções de alginato de sódio foram realizadas no equipamento m Zetasizer Nano-ZS (Malvern, Alemanha) no Laboratório de Moléculas e Colóides na Indústria do Petróleo (LMCP) (IMA/UFRJ). Soluções de alginato de sódio foram preparadas (0,08 g/100 mL) com  $10^{-3}$  mol de NaCl e mantidas em agitação magnética contínua por 24 h e, em seguida, foi realizada a correção do pH na faixa de 2 a 12. Também foram preparadas as soluções com as seguintes concentrações (0,08, 0,1 e 0,7 g/100 mL) com  $10^{-3}$  mol de NaCl e mantidas em agitação magnética contínua por 24 h sem correção de pH. As medidas de potencial zeta foram realizadas a 25 °C e em triplicata. Um Zetasizer (Malvern Instruments Ltd) foi usado para medir a carga elétrica (potencial Z). As medições foram feitas a 25°C, 4,0 mW e 633 nm com um ângulo de espalhamento fixo de 173°.

#### 3.4.5.2. Potencial zeta da membrana composta

As medidas do potencial zeta das membranas (camada de alginato) foram realizadas no equipamento SurPass 3 (Anton Paar, Brasil), no Laboratório da Anton Paar Brasil, baseando-se no fenômeno eletrocinético do potencial de escoamento (*streaming potential*). O potencial zeta foi calculado a partir do potencial de escoamento gerado pelo fluxo de uma solução eletrolítica diluída recirculada (solução de cloreto de potássio 1 mM) por um canal formado por um espaçador entre duas amostras de membranas idênticas, dispostas uma oposta a outra (HURWITZ *et al.*, 2010).

A faixa de pH analisada foi de 2 a 6, ajustado utilizando um titulador

automático do próprio equipamento, pela adição de soluções de ácido clorídrico (HCl) e de hidróxido de sódio (NaOH), se necessário. As medidas representam a média de quatro pontos realizados em um mesmo experimento.

### **3.4.6. Permeabilidade hidráulica**

As membranas compostas de alginato-Ca/suporte poroso foram caracterizadas quanto a sua permeabilidade hidráulica, após selecionar as membranas compostas de alginato-Ca/suporte poroso por micrografias de MEV. A Figura 12 mostra a foto do sistema de filtração.

O Laboratório Processos de Separação por Membranas do Instituto de Química da UERJ dispõe de um sistema de filtração tangencial, convencionalmente utilizado em experimentos de nanofiltração, e suporta uma pressão máxima de 1,0 MPa (10 bar). O sistema é de filtração tangencial, sendo composto por um tanque de alimentação (capacidades de 5L) (Figura 12b), retificador de corrente, rotâmetro, manômetro, termômetro, indicador de vazão de permeado e bomba (centrífuga e deslocamento para os sistemas de nanofiltração).

O sistema apresenta módulo de filtração tangencial (Figura 12c e 12d) para membranas planas, sendo a área efetiva de permeação igual a 77,2 cm<sup>2</sup> para os sistemas de ultrafiltração e nanofiltração.

O início da operação do sistema realiza-se o controle da pressão de operação e da vazão de alimentação do sistema de forma gradativa. Por meio do ajuste da velocidade de rotação da bomba pelo retificador de corrente e com o auxílio de uma válvula contra-pressão faz-se a regulagem de pressão no sistema.

O sistema foi operado em batelada (com recirculação da corrente de concentrado e de permeado). Durante operação foi possível recolher uma amostra de permeado e medir sua vazão. As medidas da vazão de permeado foram realizadas em três membranas distintas para obtenção das incertezas.

O desempenho da membrana foi caracterizado por meio da rejeição de solutos e da permeabilidade hidráulica. Para isso, o permeado foi coletado, em intervalos regulares de tempo, para quantificação do fluxo permeado.

Essas medidas de fluxo foram realizadas em diferentes pressões (no equilíbrio).

$$W(L/h \times m^2) = \frac{V(L)}{t(h) \times A(m^2)} \quad (1)$$

Onde  $W$  é o fluxo de permeado,  $A$  é a área efetiva da membrana,  $t$  o tempo de permeação e  $v$  é o volume do fluido permeado que passa pela membrana.

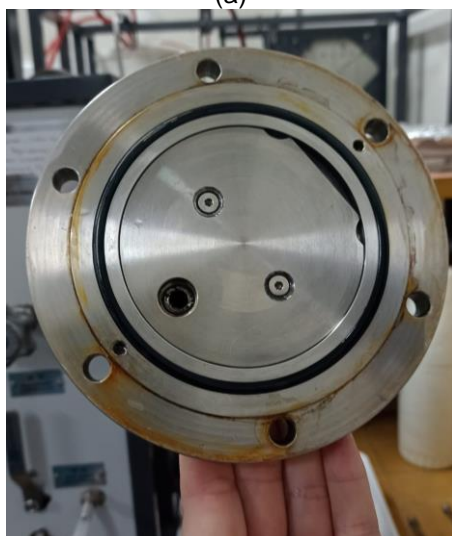
Figura 12 – Sistema de permeação com membranas: sistema de filtração tangencial para membranas planas (a), vista interna do reservatório higienizado (b), vista interna da célula de filtração (c e d).



(a)



(b)



(c)



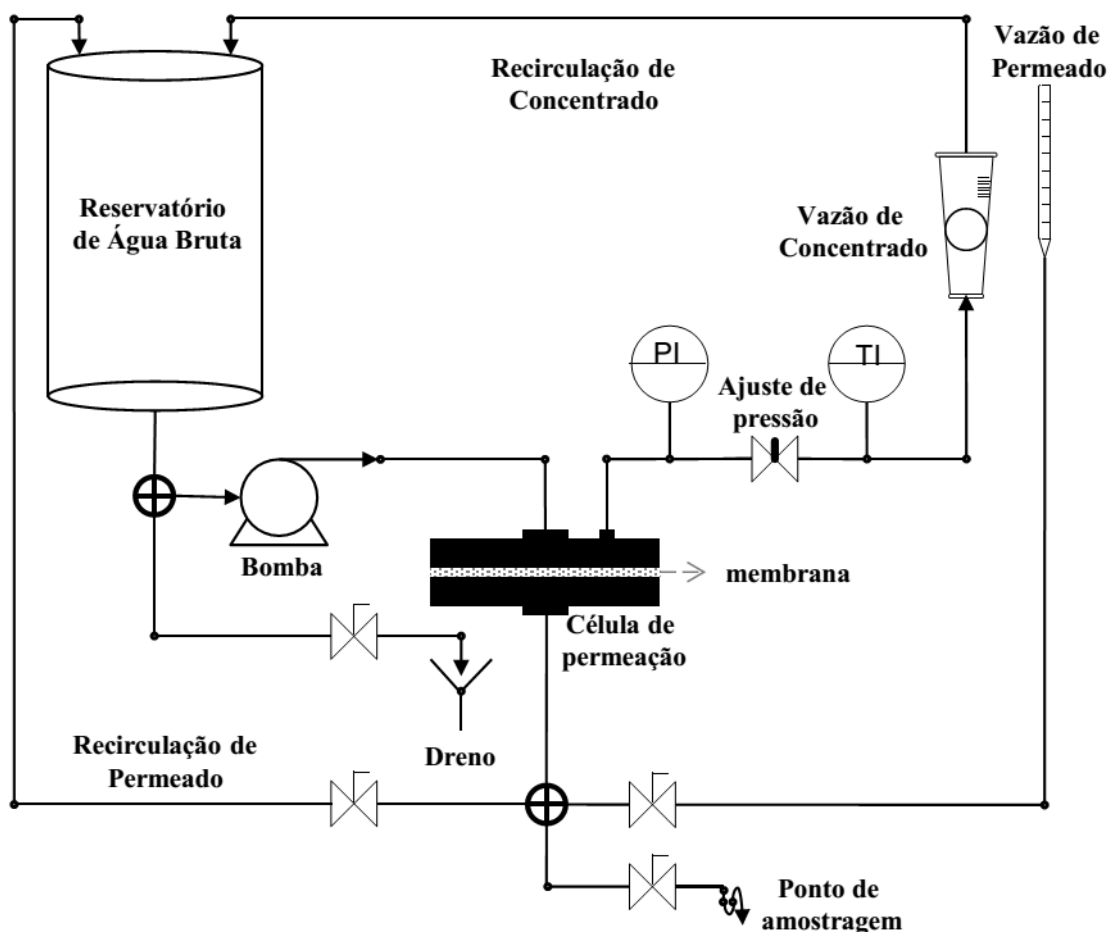
(d)

Fonte: O autor, 2023.

Por outro lado, o fluxo de permeado teórico pode ser calculado por meio da equação (2):

$$W (L/h \times m^2) = L_p(L/h \times m^2 \times bar) \times \Delta P (bar) \quad (2)$$

Figura 13 – Fluxograma do sistema de permeação com membranas.



Fonte: O autor, 2023.

A membrana também foi caracterizada pela permeabilidade hidráulica ( $L_p$ ) por meio da inclinação da reta resultante da representação gráfica do fluxo de permeado ( $W (L/h \times m^2)$ ) em função da variação da pressão ( $\Delta P (bar)$ ) de operação. Esse fluxo de permeado experimental foi obtido por meio da visualização do volume (mL) de permeado na pipeta, simultaneamente o tempo foi cronometrado e registrado. Juntamente com o valor da área de permeação da membrana, foi calculado o fluxo de permeado experimental. O fluxo de água pura ( $L/m^2.h$ ) de todas

as membranas foi determinado nas seguintes pressões operacionais: 5,5 bar. As caracterizações  $L_p$  ( $L/h \times m^2 \times bar$ ) e  $W$  ( $L/h \times m^2$ ) foram realizadas em três membranas diferentes.

A compactação de todas as membranas foi realizada antes da análise de desempenho, para que isso não afete a interpretação posterior dos resultados. A compactação foi realizada para todas as membranas testadas a 8 bar por 120 min antes das medidas experimentais. A pressão de operação de 8 bar foi escolhida como pressão de compactação, por ser maior que a pressão de trabalho neste estudo, ajustada para 7,5 bar. A temperatura da solução de alimentação na operação do sistema não foi controlada, mantendo a temperatura ambiente. A viscosidade não foi monitorada.

Dados típicos de permeabilidade hidráulica em processo de separação por membranas (PSM) são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Faixa de permeabilidade e pressões de operação do PSM.

Processos de membrana	Faixa de pressão (bar)	Faixa de permeabilidade ( $l/m^2.h.bar$ )
Microfiltração	0,1 - 2,0	> 50
Ultrafiltração	1,0 - 5,0	10 - 50
Nanofiltração	5,0 - 20	1,4 - 12
Osiose inversa	10 - 100	0,05 - 1,4

Fonte: MULDER, 1996.

A membrana permaneceu imersa em água em uma placa de *petri* por um período de 30 min antes de ser iniciada a operação. A vazão da corrente de concentrado foi mantida em 1,0 L/min e a temperatura de alimentação foi constante em 25 °C. Uma amostra de permeado foi coletada após 60 minutos para determinar a rejeição de soluto.

### 3.4.7. Rejeição de soluto

A avaliação de desempenho da membrana na rejeição de soluto foi realizada

da seguinte forma: preparou-se uma solução aquosa com a concentração ( $C_f$ ) de 200 ppm (foi adotada de acordo com o trabalho de (ZHAI *et al.* 2021)) de solutos orgânicos neutros (glicose, sacarose e PEG) e após sua total solubilização, foram adicionados quatro litros no reservatório do sistema de nanofiltração. O sistema foi operado em batelada (com recirculação da corrente de concentrado). Durante operação foi possível recolher uma amostra de permeado e concentrado para determinar matéria orgânica pela análise de carbono orgânico total, medir a vazão e a rejeição de soluto, sendo calculada conforme a Equação 1, a qual indica o percentual de soluto retido pela membrana.

$$R (\%) = \left[ 1 - \frac{C_p}{C_f} \right] \times 100 \quad (3)$$

Onde:

R(%) é a rejeição percentual do soluto (%),

$C_f$  é a concentração de soluto na alimentação (mg/L),

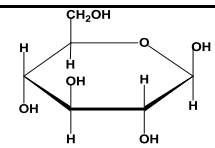
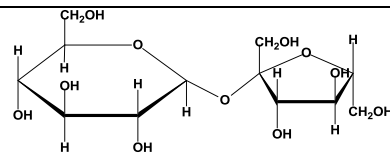
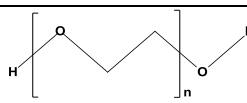
$C_p$  é a concentração de soluto no permeado (mg/L)

A massa molecular de corte (MWCO) apresenta de forma indireta o tamanho dos poros ou a capacidade da membrana reter um soluto conhecido. A unidade da MWCO é Dalton, ou Da, ou seja, é igual à massa molecular (MW) de uma substância conhecida, por exemplo, polietileno glicol, que foi retido pela membrana em torno de 90%. A massa molecular de corte (molecular weight cut-off - MWCO) das membranas foi determinada com soluções aquosas (200 ppm) de glicose, sacarose e PEG. A MWCO de uma membrana representa a massa molecular de uma molécula com rejeição de 90%. Com os diferentes pesos moleculares dos padrões (glicose, sacarose e PEG), foi possível criar uma curva de rejeição a partir desses dados e, assim, o valor de MWCO foi determinado com a massa molecular em que a curva de rejeição interpolada atingiu um valor de 90% (ZEIDLER *et al.*, 2014).



A Tabela 6 mostra os solutos que foram permeados para a determinação da massa molar de corte.

Tabela 6 – Solutos utilizados na permeação da membrana

Solutos	Composição química	Estrutura química	Massa molar (Da)
Glicose	$C_6H_{12}O_6$		180
Sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11}$		342
PEG	$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$		600 - 1000

Fonte: O autor, 2023.

A limpeza deste equipamento foi muito importante para evitar erro na determinação da concentração dos solutos. Por isso, foi desenvolvido um protocolo de limpeza que consistiu na recirculação de 4 L de água destilada pelo sistema durante 30 min, pressão 5,5 bar, vazão da corrente de concentrado através do sistema foi mantido em 1,0 L/min e a temperatura de alimentação foi constante em 25 °C, em seguida essa água foi descartada. Esse procedimento foi repetido cinco vezes. Esse número de limpeza foi determinado realizando a análise de TOC das águas de lavagens, até que se obteve a menor concentração de matéria orgânica, garantindo assim uma limpeza eficiente do sistema.

#### 3.4.7.1. Carbono orgânico total - COT

As amostras de permeado e concentrado foram analisadas para verificar a redução da concentração de glicose, sacarose e PEG, em função do carbono orgânico total, utilizando-se um analisador de carbono orgânico total no Laboratório Processos de Separação por Membranas do Instituto de Química da UERJ. A

análise de COT consiste na combustão catalítica com alta temperatura (680°C) seguida pela quantificação do CO<sub>2</sub> formado, mediante um detector de infravermelho, conforme metodologia descrita no item 5310 do *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Como as amostras consistiam de soluções de glicose, sacarose e PEG, não foi necessário realizar nenhum preparo para essa análise. Aproximadamente 20 mL da solução teste, foram armazenados em tubos do tipo *falcon* e mantidos sob refrigeração, para posterior análise. A concentração de COT foi medida em mg.L<sup>-1</sup>. Foi utilizado um analisador de carbono orgânico total, da Shimadzu, modelo: TOC-L CSN, do Laboratório Processos de Separação por Membranas do Instituto de Química da UERJ.

#### **3.4.8. Avaliação das membranas compostas na redução da concentração de antibiótico na água potável**

A solução com concentração de 1 mg/L de eritromicina (C<sub>0</sub>) (massa molar 734 g/mol) foi preparada após sua total solubilização, depois de pronta, foram adicionados quatro litros da solução no reservatório do sistema de nanofiltração. O sistema foi operado em batelada (com recirculação da corrente de concentrado). Durante operação foi possível recolher uma amostra de permeado para determinar a concentração do antibiótico e medir sua vazão. A avaliação do desempenho da membrana na retenção do antibiótico foi realizada através dos cálculos de rejeição (Equação 2).

Para isso, o permeado também foi coletado, em intervalos regulares de tempo, para quantificação do fluxo permeado no equilíbrio para cada pressão. As medidas de fluxo de permeado foram realizadas sob a pressão de 5,5 bar. Após cada período, o fluxo de permeado foi calculado. A concentração do antibiótico nas soluções foi determinada por meio de técnica cromatográfica líquida, baseando-se em uma curva de calibração, previamente construída.

A amostra foi filtrada utilizando filtros de membrana de PVDF de 0,22 µm (Millipore, Billerica, MA, EUA). Alíquotas de 250 µL das amostras filtradas foram diluídas a 1 mL de água ultra purificada em *vial* âmbar.

Amostras de águas fortificadas no início do procedimento nos níveis de 10 a 500 ng/L – Curva de calibração. Amostras brancas foram fortificadas com eritromicina (ERI) nas concentrações de 10 a 500 ng/L, os pontos da curva foram preparados conforme Tabela 6 abaixo. Cada ponto da curva foi filtrado em filtros de polivinilideno fluoreto (PVDF) de 0,22  $\mu\text{m}$  e transferido para o *vial*.

Tabela 7 – Curva de calibração da eritromicina.

	Solução de ERI 2 $\mu\text{g/L}$ ( $\mu\text{L}$ )	Volume Final ( $\mu\text{L}$ )	Concentração Final (ng/L)
P1	5	1000	10
P2	25	1000	50
P3	50	1000	100
P4	125	1000	250
P5	250	1000	500

Fonte: O autor, 2023.

As amostras e os pontos da curva de calibração foram injetados no sistema de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS) sistema CLUE-EM/EM composto de Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência ACQUITY UPLC® I-Class Plus e detector Espectrômetro de Massas XEVO® TQ-XS do fabricante Waters. O software MassLynx® versão 4.2 é empregado para controle do sistema, aquisição e análise dos dados). A Eritromicina foi separada em coluna C18 (coluna analítica Pursuit™ C18 RS, 2,0 x 100 mm, 3  $\mu\text{m}$  de tamanho de partícula, (Agilent, EUA)); com modo de eluição gradiente (**Tabela 8**), empregando-se água e metanol adicionados de ácido fórmico a 0,1%.

Tabela 8 – Modo de eluição por gradiente

Tempo (min)	% A (0,1% de ácido fórmico em água)	% B (0,1% de ácido fórmico em metanol)	Fluxo (mL/min)
4,00	41	59	0,25
4,10	0	100	0,25
10,00	0	100	0,25
14,00	41	59	0,25
14,10	41	59	0,25
16,00	41	59	0,25

Fonte: O autor, 2023.

A Tabela 9 apresenta as Condições analíticas do sistema CLUE-EM/EM para a determinação de ERI-H<sub>2</sub>O.

Tabela 9 – Condições analíticas do sistema CLUE-EM/EM para a determinação de ERI-H<sub>2</sub>O.

Analito	Íon precursor (m/z)	Íon produto (m/z)
ERI	716,0	158,1
ERI	716,0	558,5

Fonte: O autor, 2023.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do alginato de sódio (em pó), das membranas comerciais e das membranas compostas.

#### 4.1.1. Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR)

A técnica da espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR) permitiu identificar as possíveis vibrações dos grupos funcionais tanto das membranas poliméricas comerciais quanto da camada de alginato de cálcio e do alginato de sódio (em pó).

Neste estudo, foram selecionadas: a membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (suporte microporoso), a membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> (suporte microporoso). Estas foram analisadas em ambos os lados da mesma amostra de membrana, ou seja, o lado do suporte e o lado da camada de alginato de cálcio. Já a membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> (suporte de ultrafiltração) foi analisada no lado da camada de alginato da membrana composta e em separado a membrana comercial PES<sub>Ultra</sub>. Além das membranas foi analisado, também, o alginato de sódio (Alg-Na) (em pó).

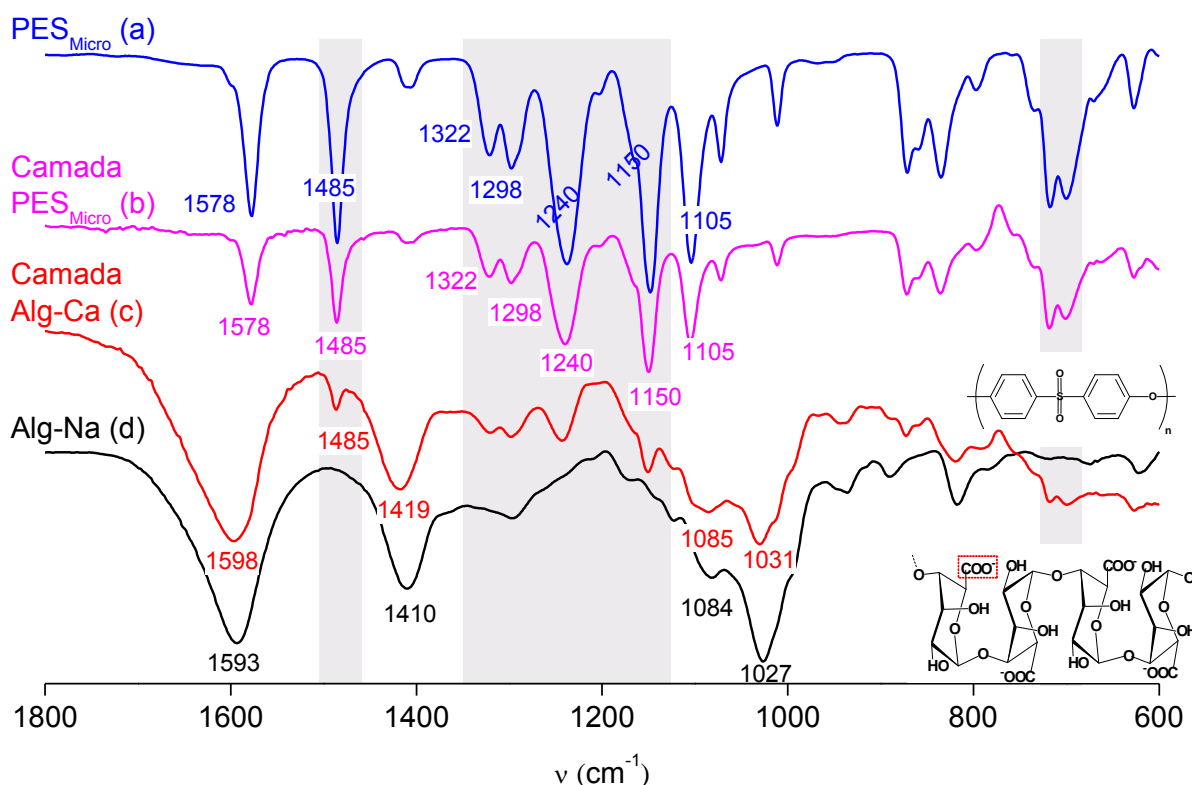
O objetivo do FTIR-ATR foi evidenciar os grupos funcionais do alginato de cálcio e da membrana comercial, confirmando assim, que foram formadas membranas compostas. Em relação ao alginato de sódio, o objetivo foi corroborar com a informação da sua reticulação com os íons de cálcio.

Tanto nos espectros da membrana comercial de PES<sub>Micro</sub> (Figura 14a) e da membrana comercial de PES<sub>Ultra</sub> (Figura 15a) quanto no espectro da camada de PES<sub>Micro</sub> da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (Figura 14b), foi possível observar as bandas de absorção em 1578 e 1485, 1322, 1298, 1240, 1150-1105 cm<sup>-1</sup> atribuído à vibração do anel aromático da PES, O=S=O (simétrico), C-O-C e O=S=O (assimétrico), respectivamente (EL-AASSAR, 2012; UNNIKRISHNAN *et al.*, 2010).

O espectro indicado na Figura 14c, mostra que a fina camada de alginato de cálcio, possibilitou o aparecimento tanto das bandas de absorção característicos do

alginato de cálcio, como também da membrana comercial de PES<sub>Micro</sub>, confirmando que foi formada uma membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>. As regiões do espectro onde apareceu tanto das bandas de absorção características do alginato, como também da membrana comercial de PES<sub>Micro</sub> na Figura 14c, foram destacados, a fim de, ajudar nesta análise. O aparecimento dessas bandas de absorção no espectro da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (Figura 14c) indicam que provavelmente permeou solução de alginato de cálcio na membrana comercial de PES<sub>Micro</sub>.

Figura 14 – Espectros de FTIR-ATR: (a) membrana comercial de PES<sub>Micro</sub>; (b) membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (lado da camada da PES); (c) membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (lado da camada de alginato de cálcio) e (d) alginato de sódio (Alg-Na) em pó.

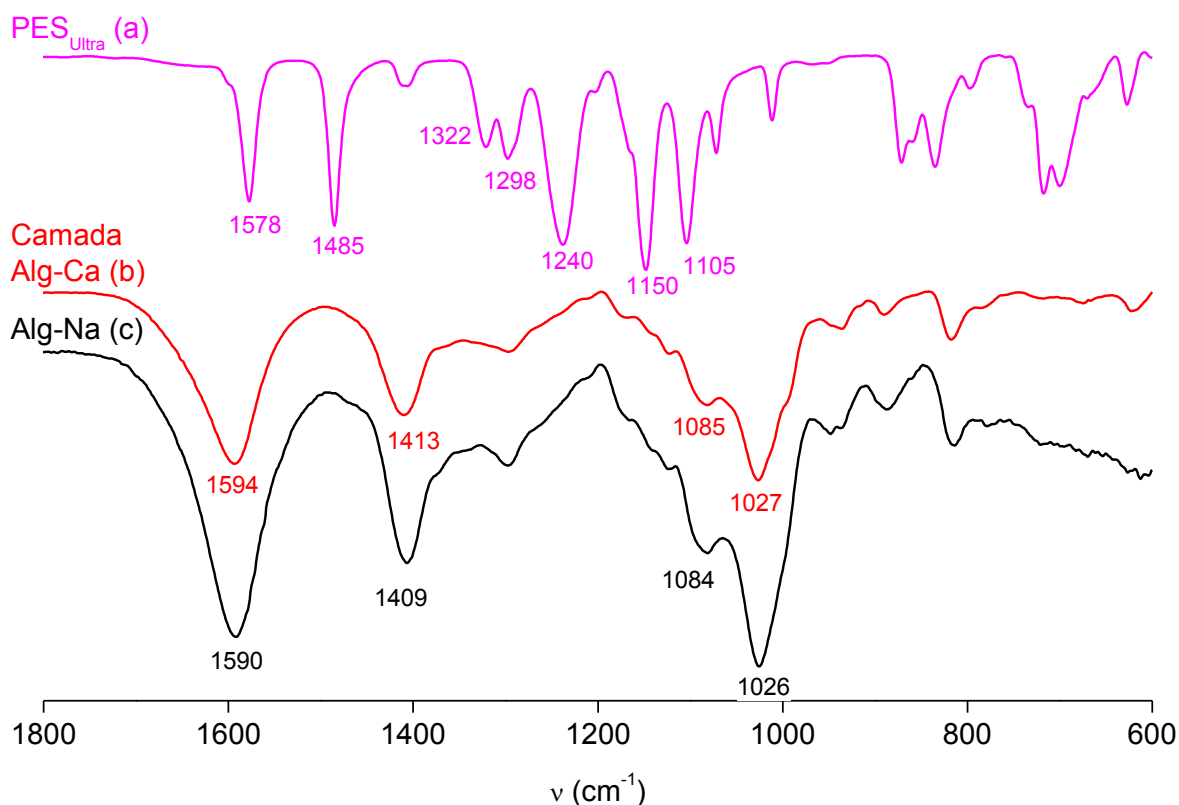


Fonte: O autor, 2023.

Comparando-se os espectros de FTIR-ATR do alginato de cálcio presente na camada da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (Figura 14c) e do alginato de sódio (em pó) (Figura 14d), pode-se verificar a presença das bandas de absorção características do alginato (1598-1593, 1419-1410, 1085-1084 e 1031-1027  $\text{cm}^{-1}$

atribuído à O=C-O-(assimétrico), O=C-O-(simétrico), ao estiramento O-C-O). Os espectros podem dar informação direta sobre o processo de troca iônica, apenas com o deslocamento das bandas de absorção. A vibração de alongamento assimétrica do íon de carboxilato deslocou-se de  $1593\text{ cm}^{-1}$  no alginato de sódio (em pó) (Figura 14 (d)), para  $1598\text{ cm}^{-1}$  na camada de alginato de cálcio da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (Figura 14 (c)), porque os íons metálicos de cálcio substituíram os íons de sódio no alginato de sódio, a densidade da carga, o raio e o peso atômico dos cátions foram alterados e, portanto, essa mudança já era esperada (DAEMI; BARIKANI, 2012; YIN *et al.*, 2007). Na Figura 14 são apresentadas as estruturas químicas do alginato e da polietersulfona para melhor análise dos grupos funcionais presentes. A Figura 15 mostra o espectro de FTIR-ATR da membrana comercial de PES<sub>Ultra</sub>, da camada de alginato de cálcio na membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> e do Alg-Na (em pó).

Figura 15 – Espectros de FTIR-ATR: (a) membrana comercial de PES<sub>Ultra</sub>; (b) membrana composta de Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> (lado da camada de alginato de cálcio) e (c) alginato de sódio (Alg-Na) em pó.



Fonte: O autor, 2023.

Analisando o espectro mostrado na Figura 15b (camada de alginato de cálcio da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub>), mostra que formou uma fina camada de alginato de cálcio, confirmando que foi formada uma membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub>.

Comparando-se os espectros de FTIR-ATR do alginato de cálcio presente na camada da membrana composta (Figura 15b) e do alginato de sódio (puro) (Figura 15c), pode-se verificar a presença das bandas de absorção características do alginato (1594-1590, 1413-1409, 1085-1084 e 1027-1026 cm<sup>-1</sup> atribuído à O=C-O- (assimétrico), O=C-O-(simétrico), ao estiramento O-C-O).

A vibração de alongamento assimétrica do íon de carboxilato (Figura 15 (c)) deslocou-se de 1590 cm<sup>-1</sup> no alginato de sódio, para 1594 cm<sup>-1</sup> na camada de alginato de cálcio, porque os íons metálicos de cálcio substituíram os íons de sódio no alginato de sódio, assim como exposto anteriormente.

A Figura 16 mostra o espectro de FTIR-ATR da membrana comercial de ACE<sub>Micro</sub>, da camada de alginato de cálcio da membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> e do Alg-Na (em pó).

Os espectros da membrana comercial de ACE<sub>Micro</sub> (Figura 16a) e da camada de acetato de celulose da membrana composta Alg-Ca/ ACE<sub>Micro</sub> (Figura 16b), mostram as banda de absorção em: 1742 cm<sup>-1</sup>, 1375 cm<sup>-1</sup> e 1278-1277 cm<sup>-1</sup> atribuído estiramento do grupo acetil C=O, C-H e C-O, respectivamente. A vibração de estiramento C-O-C do anel piranósico de celulose é representada por um banda de absorção largo em 1062-1060 cm<sup>-1</sup> enquanto o banda de absorção em 839-837 cm<sup>-1</sup> corresponde ao C<sub>1</sub> - H e O - H vibrações de flexão das ligações β-glicosídicas entre as moléculas de glicose. A banda de absorção em 1648-1645 cm<sup>-1</sup> é atribuído à deformação axial assimétrica acoplada do C-O (ALDOSSARY *et al.*, 2023; OPREA *et al.*, 2023; PIELESZ; BINIAS, 2010; SILVERSTEIN *et al.*, 2015; VINODHINI *et al.*, 2017).

Analisando o espectro mostrado na Figura 16b (camada de alginato de cálcio da membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub>), mostra que formou uma fina camada de alginato de cálcio, confirmando que foi formada a membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub>.

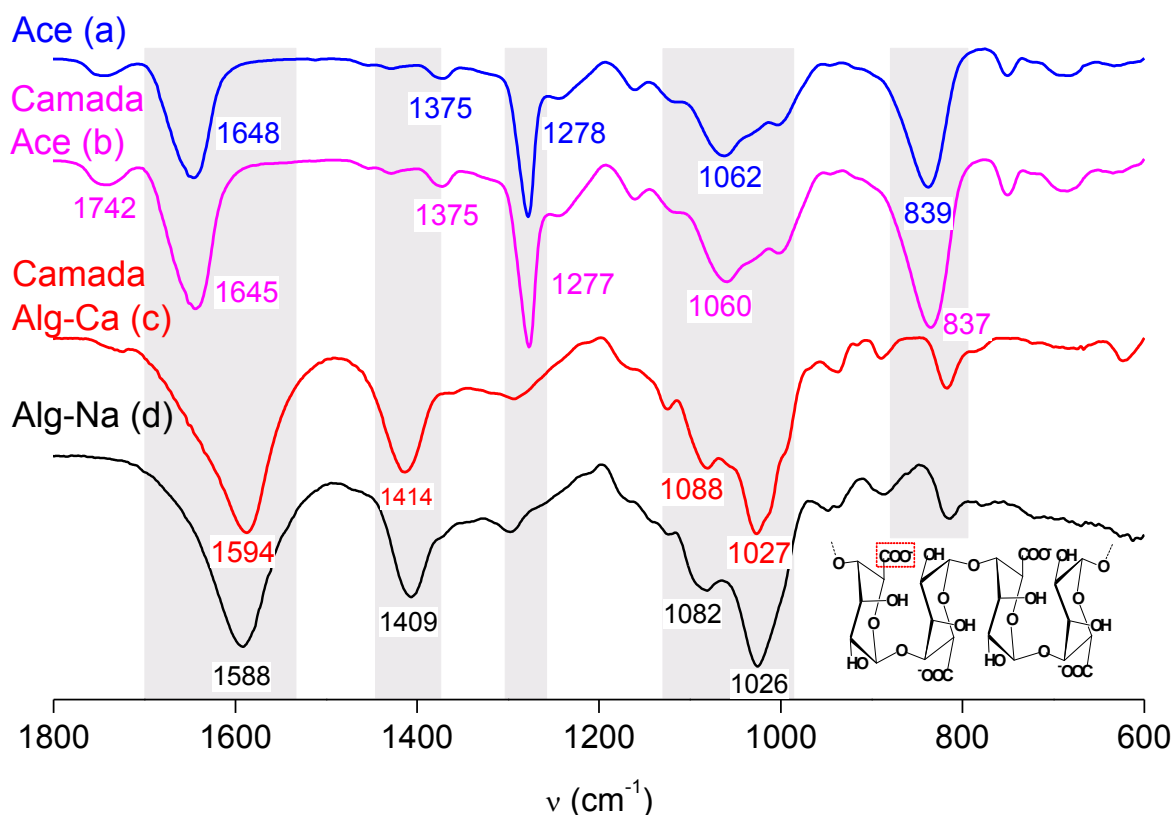
Comparando-se os espectros de FTIR-ATR do alginato de cálcio presente na camada alginato de cálcio da membrana composta Alg-Ca/ ACE<sub>Micro</sub> (Figura 16b) e



do Alg-Na (em pó) (Figura 16c), pode-se verificar a presença dos banda de absorções característicos do alginato (1594-1588, 1414-1409, 1085-1082 e 1027-1026  $\text{cm}^{-1}$  atribuído à O=C-O-(assimétrico), O=C-O-(simétrico), ao estiramento O-C-O).

A vibração de alongamento assimétrica do íon de carboxilato deslocou-se de 1588  $\text{cm}^{-1}$  no alginato de sódio (Figura 16 (c)), para 1594  $\text{cm}^{-1}$  na camada de alginato de cálcio (Figura 16 (b)), porque os íons metálicos de cálcio substituíram os íons de sódio no alginato de sódio, assim como exposto anteriormente.

Figura 16 – Espectros de FTIR-ATR: (a) membrana comercial de ACE<sub>Micro</sub>; (b) membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> (lado da camada da ACE); (c) membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> (lado da camada de alginato de cálcio) e (d) alginato de sódio (Alg-Na) em pó.



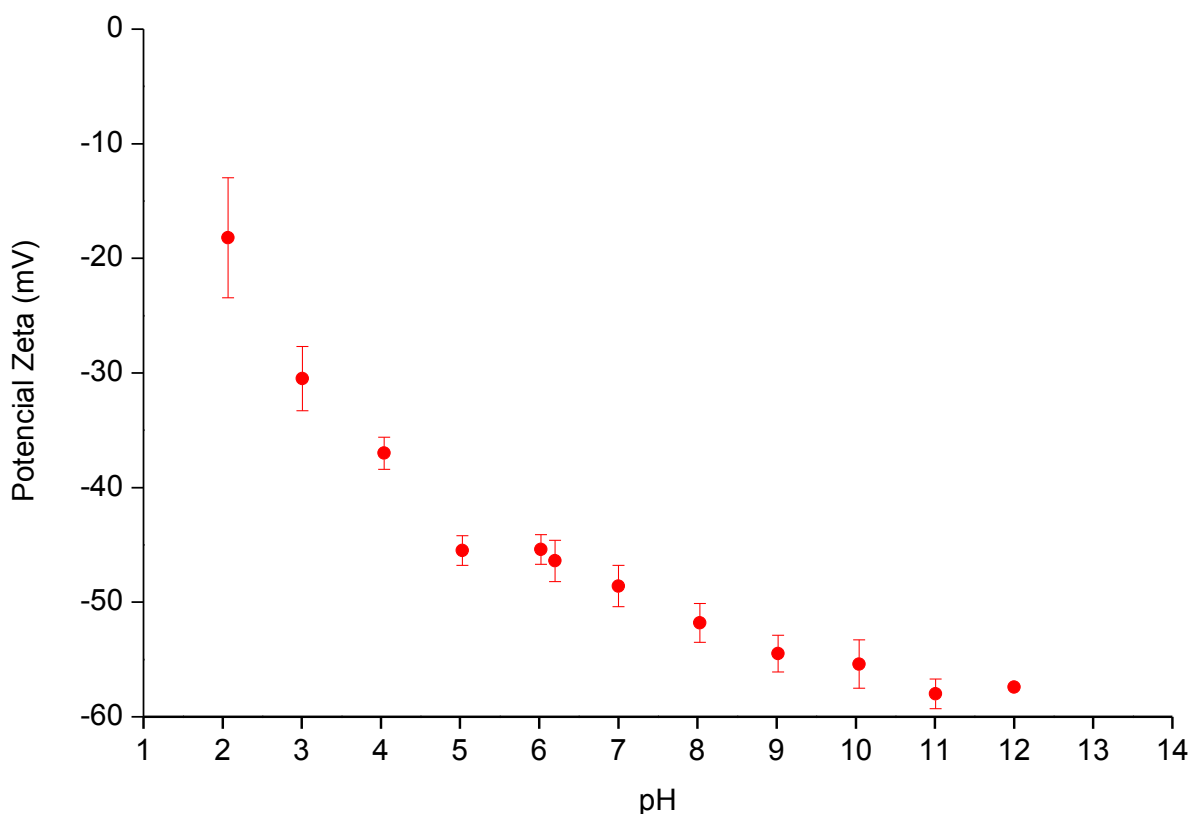
Fonte: O autor, 2023.

#### 4.1.2. Potencial zeta

A técnica de potencial zeta permitiu identificar a faixa de pH ótima de trabalho, ou seja, aquela em que o alginato de sódio apresentou maior disponibilidade de densidade de carga negativa, o que é mais atraente para se ligar ao íon de cálcio (reticular).

A Figura 17 mostra os resultados das medidas de potencial zeta para a solução de alginato de sódio em diferentes pH's (dados: concentração de Alg-Na igual à 0,08 % (m/v) e faixa de pH: 2,0 – 12,0), que seguem um perfil em que os valores tendem a ficar mais negativos com o aumento do pH. Os resultados se mantiveram dentro da faixa de – 18,2 a – 58 mV, ou seja, houve um aumento de densidade da carga negativa na faixa de pH estudada. Esse comportamento já era esperado devido à desprotonação de grupos hidroxila e dos grupos carboxílicos nas cadeias poliméricas à medida que o pH aumentou de 2,0 para 12,0.

Figura 17 – Potencial zeta da solução de alginato de sódio em diferentes pH.



Dados: Concentração de alginato de sódio = 0,08 % (m/v) e faixa de pH 2,0 – 12,00.  
Fonte: O autor, 2023.

Pode ser observado na Figura 17 que os resultados das medidas de potencial zeta para toda faixa de pH estudada são negativos, o que demonstra que a superfície das partículas são carregadas negativamente. SABRI *et al.*, (2018) verificaram que valores negativos de potencial zeta impedem a agregação das cadeias poliméricas e a formação de “grumos”.

Os valores do potencial zeta das soluções de alginato de sódio estavam dentro da faixa esperada, conseqüentemente, apresentou uma tendência à estabilidade devido à repulsão eletrostática entre as partículas com a mesma carga formando uma solução uniformemente homogênea (CRUZ; MATEUS; DE FREITAS, 2022; SHOAEI *et al.*, 2022).

Polímeros aniônicos, como o alginato de sódio, possuem baixos valores de pKa (3,5 – 4,5) (ROLIN, 2002), que é determinado pela presença de unidades de ácido gulurônico, um ácido fraco presente na estrutura do alginato de sódio. Em valores de pH baixos, a característica aniônica do alginato de sódio é reduzida, devido à não-dissociação dos grupos carboxílicos da estrutura do alginato de sódio (GIANCONE *et al.*, 2009). De acordo com o gráfico (Figura 17), o alginato de sódio é um polieletrólito carregado negativamente, por exemplo, em pH igual a 7,0 o resultado foi (-48,6 ±1,8 mV), devido à desprotonação dos grupos ácidos (ROMO; ABUGOCH; TAPIA, 2020).

A Figura 18 apresenta os resultados das medidas de potencial zeta da solução de alginato de sódio em diferentes concentrações 0,08 % (m/v), 0,1 % (m/v) e 0,7 % (m/v) que são negativos, indicando que a superfície das partículas estavam carregadas negativamente.

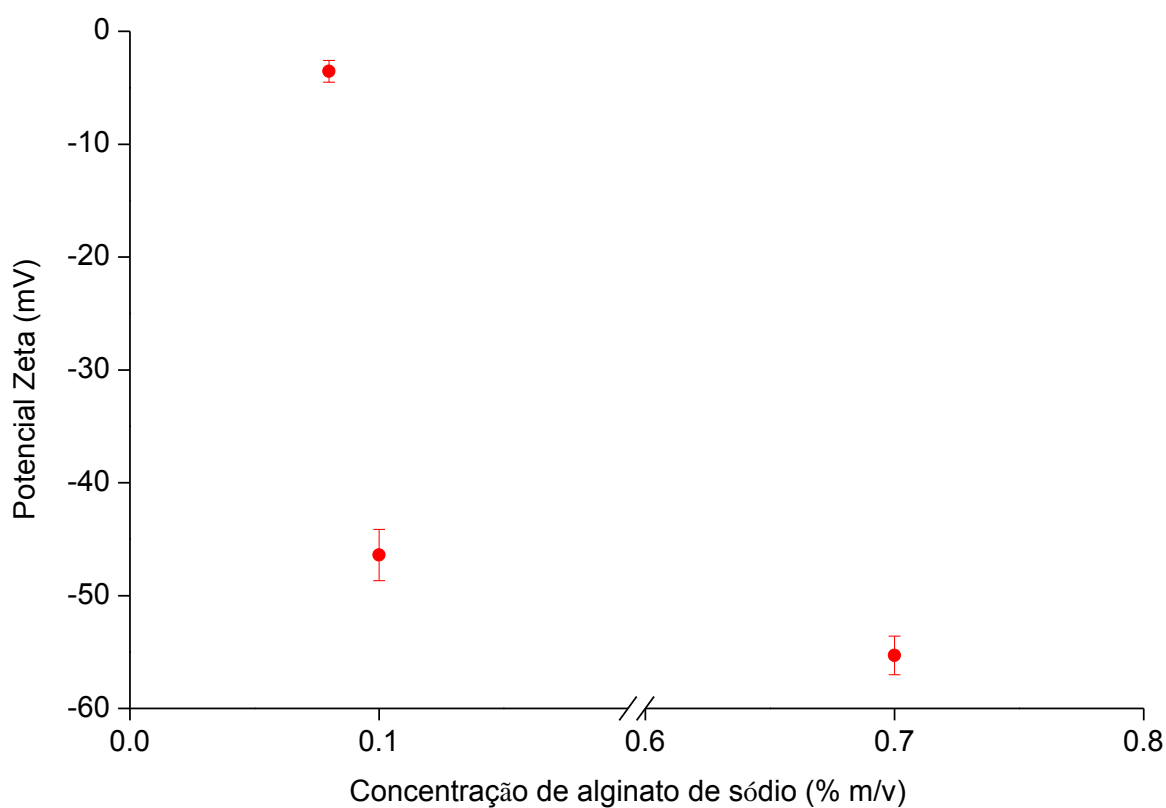
Os resultados indicaram que a concentração de 0,7 % (m/v), foi ideal para a formação da membrana polimérica, devido a maior densidade de carga negativa. Outra avaliação que se pode fazer foi que, assim como era esperado, o aumento da concentração está diretamente associado ao aumento da densidade de carga negativa (maior disponibilidade de grupamentos carboxilatos (COO<sup>-</sup>), logo a etapa de reticulação tornou-se mais eficiente). Esta análise foi realizada para verificar a melhor concentração para realizar o estudo, em que o objetivo era alcançar a maior densidade de cargas negativas.

O alginato estava carregado negativamente em toda faixa de pH estudada. Por outro lado, quando foi avaliada a influência da concentração de alginato, a

medida do potencial zeta apresentou maior densidade de carga negativa quando se trabalhou com maior proporção do polímero. Diante destes resultados, as próximas etapas desta Tese serão realizadas utilizando-se 0,7 % (m/v) de concentração de alginato de sódio para o preparo da solução.

Foram selecionados, para os próximos estudos, os pHs 7,0; 9,0 e 11,0, a fim de avaliar a influência da disponibilidade de densidade de carga no preparo das membranas.

Figura 18 – Potencial zeta da solução de alginato de sódio em diferentes concentrações



Fonte: O autor, 2023.

## 4.2. Influência da concentração de reticulante na formação da camada densa de alginato sobre as propriedades das membranas compostas

Para o desenvolvimento desta Tese foram produzidas membranas compostas seguindo como base os parâmetros da Tabela 4. Em cada etapa (ou tópicos a seguir) alterou-se um dos parâmetros, mantendo-se os outros constantes, até a abrangência de todos os parâmetros variáveis apresentados na Tabela 4.

### 4.2.1. Avaliação da morfologia das membranas compostas

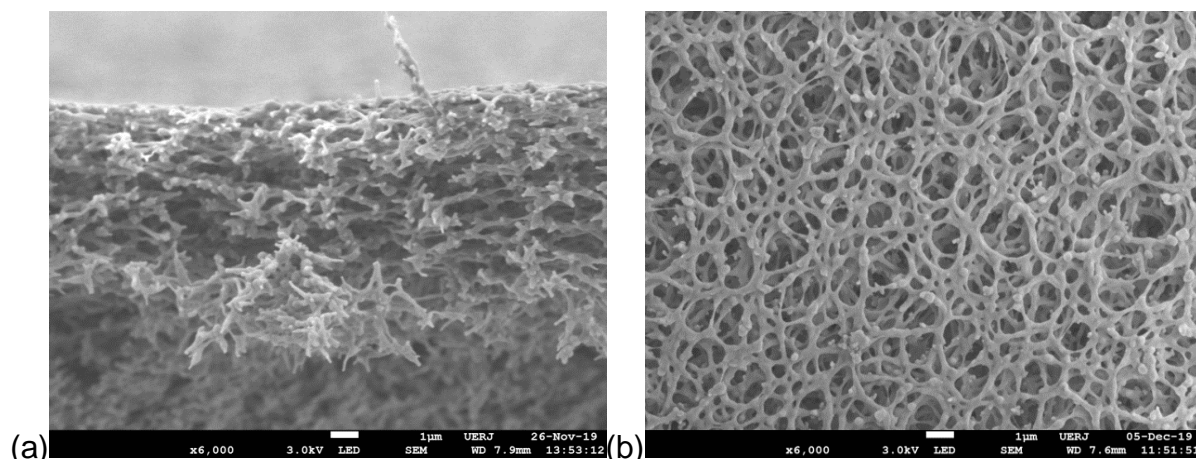
A técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) permitiu avaliar características microestruturais e de interesse, tais como morfologia e porosidade, propriedades estas que estão relacionadas às propriedades de fluxo e à seletividade destas membranas.

A membrana comercial de PES<sub>Micro</sub> (neste trabalho essa membrana foi utilizada como suporte poroso da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>) é uma membrana anisotrópica, onde os poros da superfície em que foi realizado o espalhamento da solução de alginato cálcio são menores do que os poros da outra face. A Figura 19 mostra as imagens de microscopia de SEM da superfície e do perfil da membrana comercial de PES<sub>Micro</sub> para possibilitar a comparação com as membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> formadas após o espalhamento da solução de alginato de cálcio sobre o suporte poroso. Dessa forma, foi possível observar o recobrimento da superfície da membrana de PES<sub>Micro</sub> com a camada de alginato formado.

As Figuras 20, 22 e 24 apresentam as micrografias de SEM da superfície e as Figuras 21, 23 e 25 do corte transversal (perfil) das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>. Apenas nas Figuras 20 e 21 as membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> foram preparadas com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 2,0 % (m/v) mantendo-se constante os demais parâmetros. A análise de SEM foi realizada na membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O = 2,0 % m/v), em três regiões

distintas de uma mesma amostra, com o objetivo de verificar a uniformidade na morfologia.

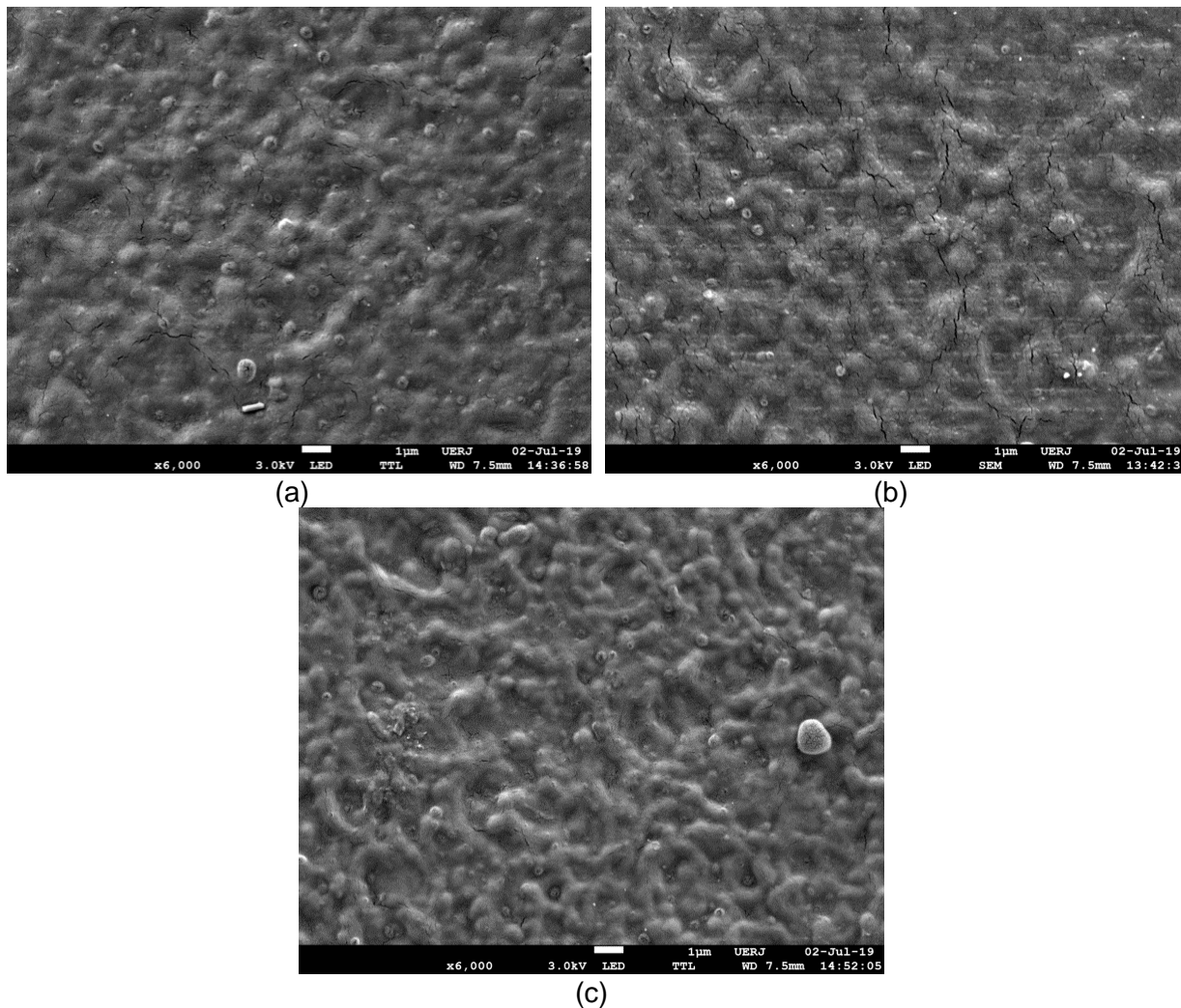
Figura 19 – Micrografias de SEM da membrana comercial de PES<sub>Micro</sub>.



Dados: perfil (a) e superfície (b) da membrana ampliada 6000 vezes.  
Fonte: O autor, 2023.

Nas micrografias da superfície das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2,0 \text{ \% m/v}$ ) (Figura 20), observa-se que o recobrimento do suporte de PES<sub>Micro</sub> foi satisfatório, porém houve a formação de rachaduras. Já na imagem do perfil das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2,0 \text{ \% m/v}$ ) (Figura 21), pode-se observar uma variação estrutural (poros).

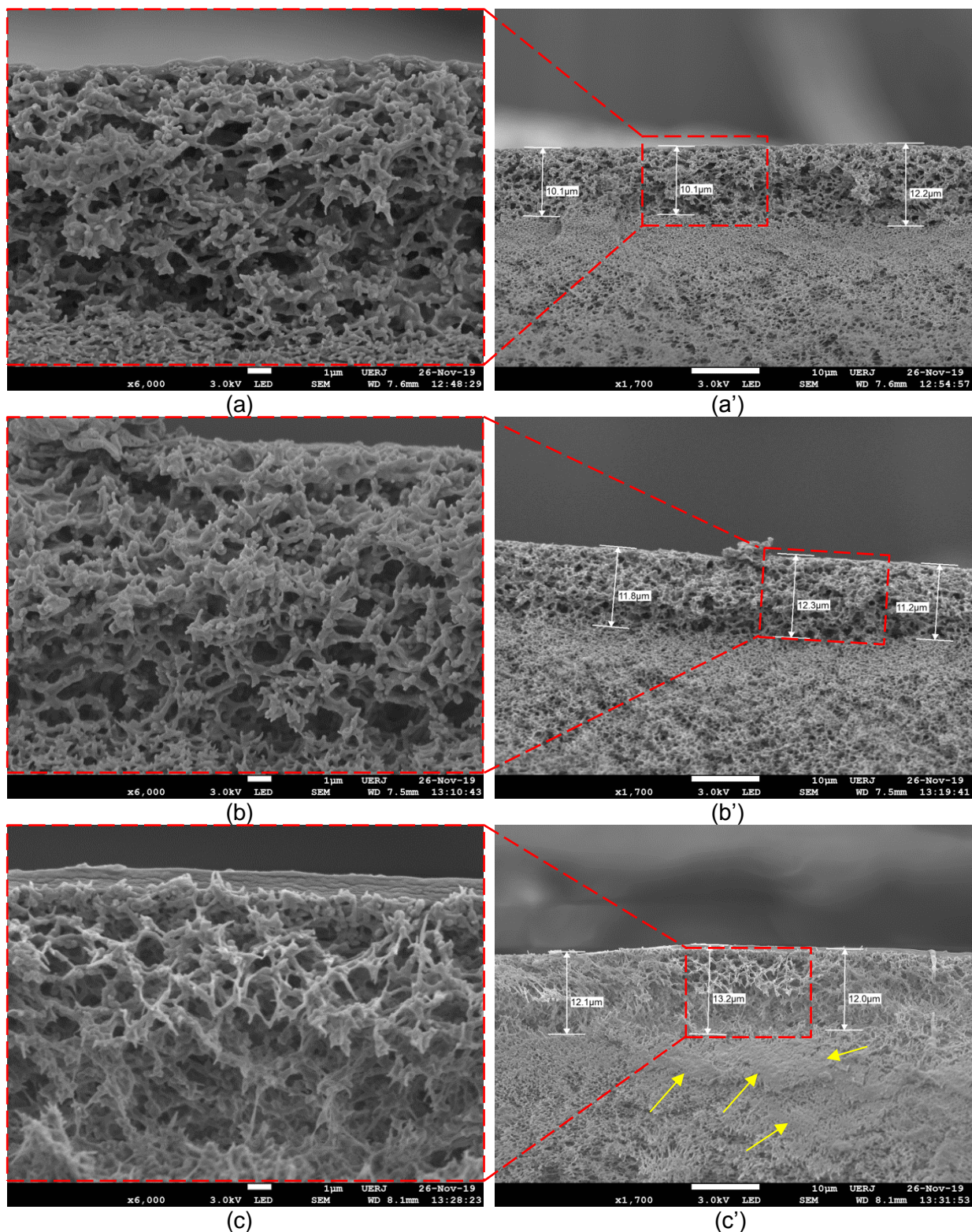
Figura 20 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, preparada com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 2,0 % (m/v): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700 μm, tempo de reticulação = 24h e pH 7,0. (superfície da membrana ampliada 6000 vezes).

Fonte: O autor, 2023.

Figura 21 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, preparada com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 2,0 % (m/v): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3, destacando o detalhe das espessuras da camada de alginato de cálcio.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da face de espalhamento = 700 μm, tempo de



reticulação = 24h e pH 7,0. ((a, b, c) - perfil da membrana ampliada 6000 vezes e (a', b', c') perfil da membrana ampliada 1700 vezes com indicação da espessura da camada de alginato de cálcio).

Fonte: O autor, 2023.

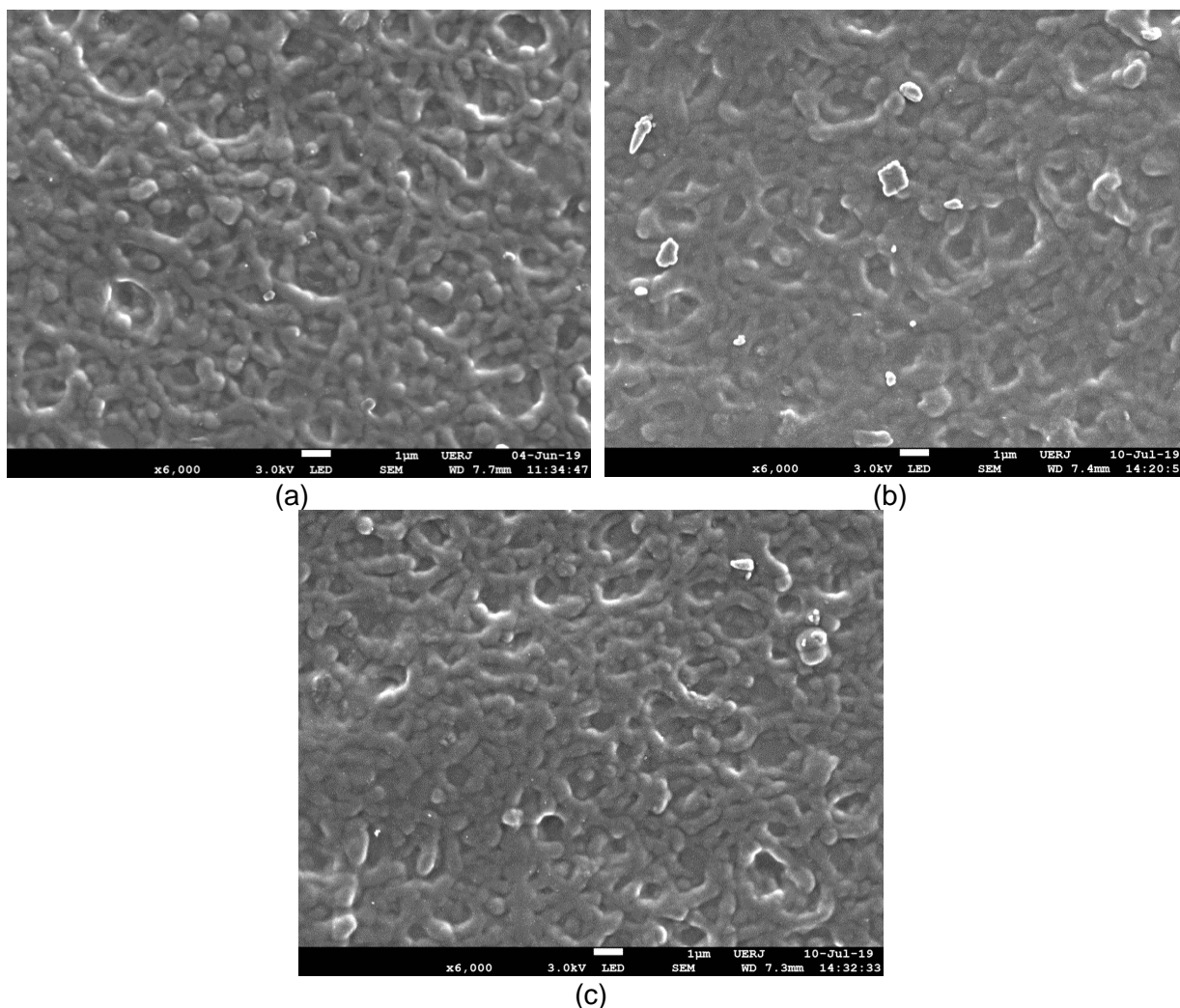
A Figura 20 (superfície da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O = 2,0 % m/v)), quando foi comparada com a Figura 19b (superfície da membrana comercial de PES<sub>Micro</sub>) foi fácil compreender que ocorreu o recobrimento da PES com o alginato de cálcio.

Na Figura 20 (superfície da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O = 2,0 % m/v)) observou-se que as três imagens da superfície apresentaram-se rugosas e com pequenas rachaduras em algumas regiões. Por outro lado, as imagens do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O = 2,0 % m/v) (Figura 21) não mostraram uma regularidade dos vazios formados; a estrutura apresentou-se semelhante a estrutura de uma “esponja”.

Quando se observa as micrografias dos perfis da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O = 2,0 % m/v) (Figura 21) nota-se que, provavelmente, ocorreu a permeação do alginato de cálcio, pois em algumas regiões, os poros do suporte de PES<sub>Micro</sub> parecem estar recobertos (detalhes marcados em amarelo). A permeação da solução polimérica ocorre, pois a massa molar do alginato de sódio, usado nesta Tese, está em torno de 40.000 Da, com diâmetro estimado de 55 Å, ou seja, dentro da faixa de retenção das membranas de ultrafiltração.

A Figura 22a mostra a membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> preparada com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 3,0 % (m/v), mantendo-se constante os demais parâmetros. Esta quando foi comparada com o suporte de PES<sub>Micro</sub> (Figura 19), foi possível observar que o recobrimento da PES<sub>Micro</sub> com o alginato ocorreu satisfatoriamente.

Figura 22 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, preparada com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 3,0 % (m/v): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700 µm, tempo de reticulação = 24h e pH 7,0). (superfície da membrana ampliada 6000 vezes).

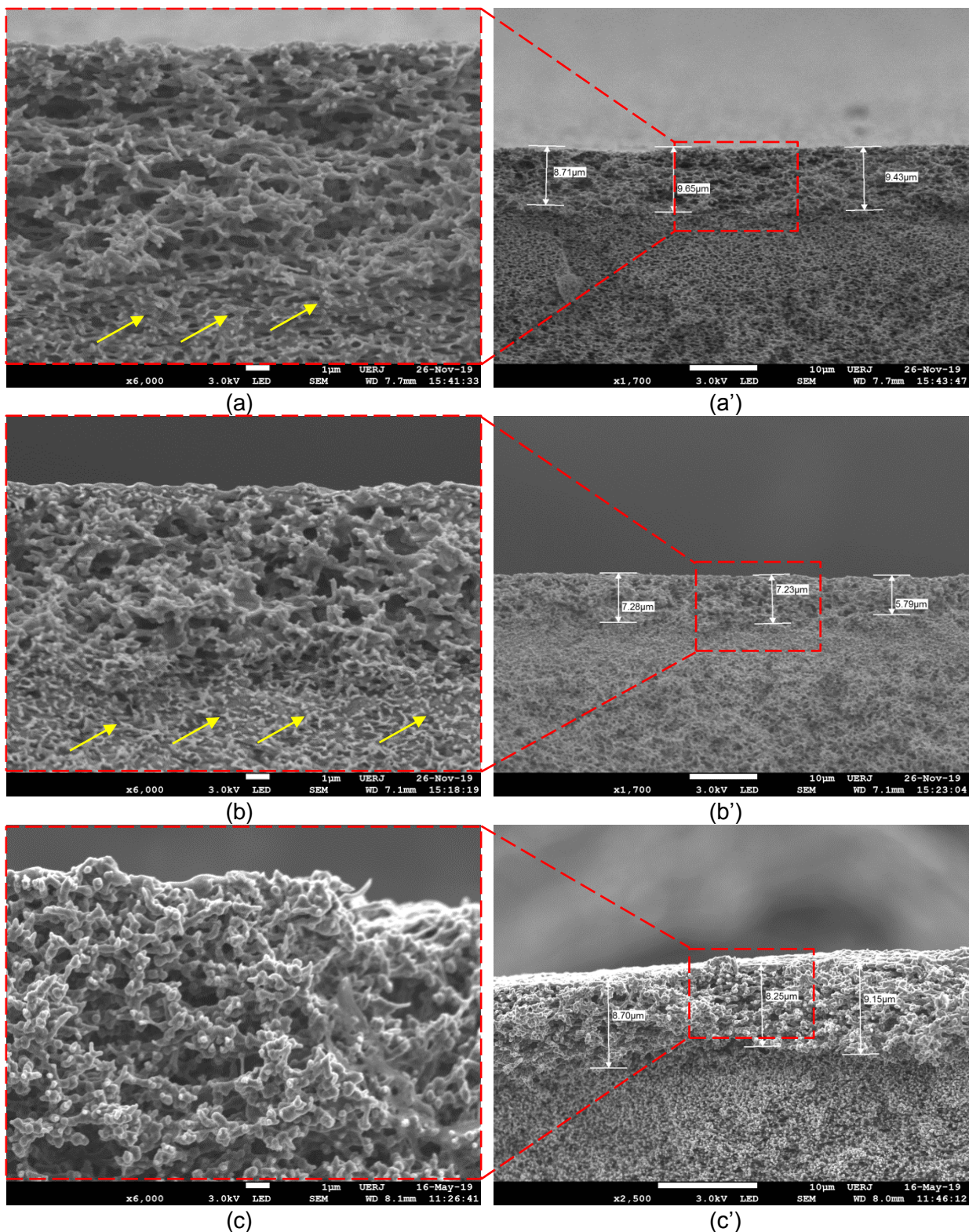
Fonte: O autor, 2023.

Na Figura 22 observou-se que as três imagens da superfície apresentaram-se rugosa e sem rachaduras. Por outro lado, as imagens do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O = 3,0 % m/v) (Figura 23), aparentemente

quando comparada com a Figura 21 ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2,0 \text{ \% m/v}$ ) mostraram a formação de espaços vazios menores (como se estivessem mais fechados) na camada ativa de alginato de cálcio. A espessura desta camada, também, teve uma redução de  $11,67 \pm 0,79 \text{ }\mu\text{m}$  ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2,0 \text{ \% m/v}$ ) para  $8,24 \pm 0,96 \text{ }\mu\text{m}$  ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 3,0 \text{ \% m/v}$ ) confirmando que houve uma redução dos espaços vazios da camada ativa de alginato na membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>. Esta redução provavelmente ocorreu devido à reticulação física, que as moléculas de alginato, principalmente por meio dos grupos carboxilatos dos blocos de gulurônicos, experimentaram a presença dos íons de cálcio (LI *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2006). Ou seja, o aumento da concentração de reticulante, na etapa de reticulação, aumenta a disponibilidade de íons cálcio e conseqüentemente a densidade de reticulações na camada de alginato, aproximando as cadeias de alginato, reduzindo a mobilidade destas cadeias, tornando a camada mais fina.

Comparando-se as imagens de perfil da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 3,0 \text{ \% m/v}$ ) (Figura 24a) com a imagem de perfil da membrana comercial (PES<sub>Micro</sub>) (Figura 24b), é possível notar que os espaços vazios do suporte na membrana composta apresentaram-se fechados, indicando que deve ter ocorrido a permeação do alginato (indicado por setas amarelas na Figura 23).

Figura 23 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, preparada com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 3,0 % (m/v): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3, destacando o detalhe das espessuras da camada de alginato de cálcio.

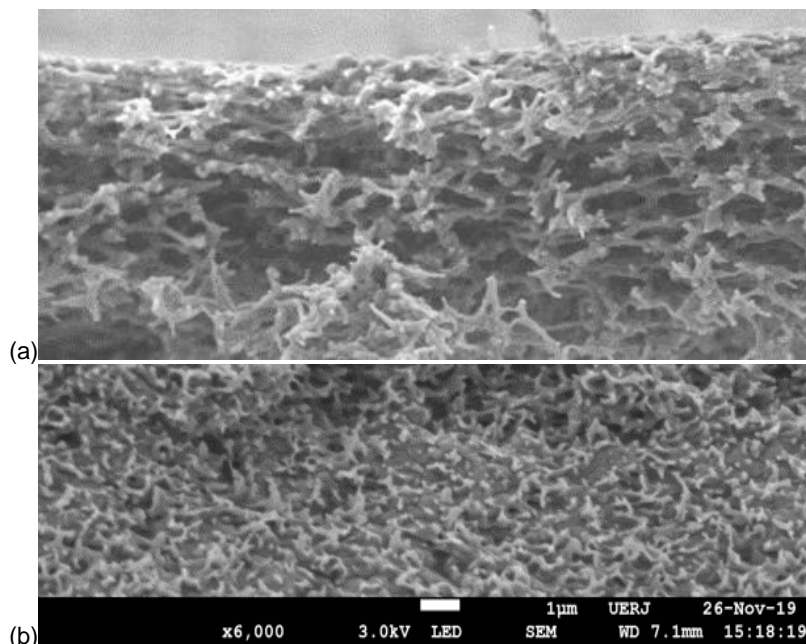


Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da face de espalhamento = 700 μm, tempo de

reticulação = 24h e pH 7,0. ((a, b, c) - perfil da membrana ampliada 6000 vezes e (a', b', c') perfil da membrana ampliada 1700 vezes com indicação da espessura da camada de alginato de cálcio).

Fonte: O autor, 2023.

Figura 24 – Micrografias de SEM – Detalhe do perfil da membrana comercial PES<sub>Micro</sub> (a) e do suporte de PES<sub>Micro</sub> na membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> preparada com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 3,0 % (m/v) (b).



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700 µm, tempo de reticulação = 24h e pH 7,0. (Perfil da membrana ampliada 6000 vezes).

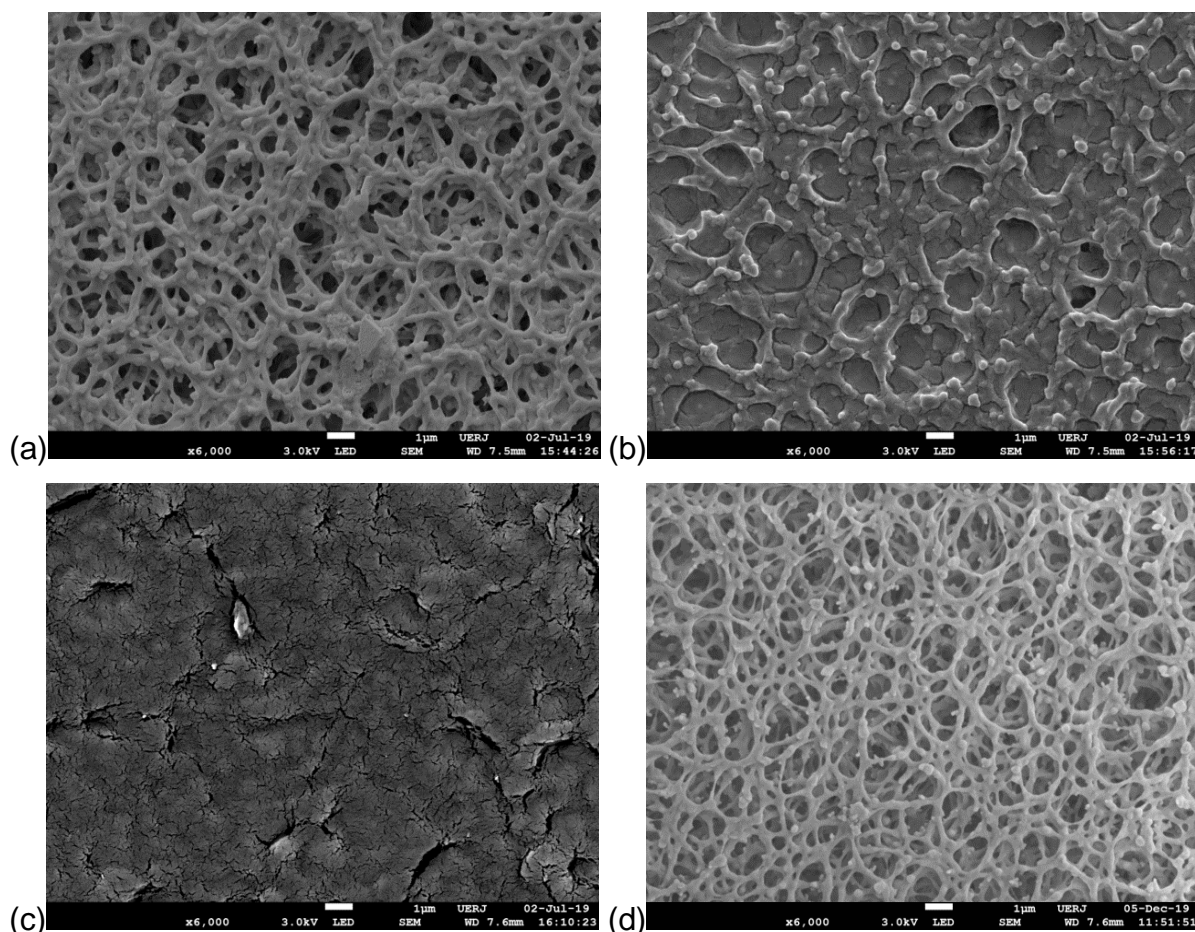
Fonte: O autor, 2023.

Na Figura 25 (a, b, c) tem-se a imagem de SEM da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> que foi preparada com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 5,0 % (m/v) mantendo constante demais parâmetros. Quando a membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (Figura 25a,b e c) foi comparado com o suporte de PES<sub>Micro</sub> (Figura 25d), foi possível observar que o recobrimento da PES<sub>Micro</sub> com o alginato não foi uniforme, pois as três regiões que foram estudadas da mesma membrana composta apresentaram superfícies diferentes.

A membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (Figura 25a) (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 5,0 % (m/v) mostrou uma região que apresentou estrutura porosa (com poros muito semelhantes), porém com poros aparentemente menores ao da membrana comercial de PES<sub>Micro</sub>, vistos na Figura 25d indicando que a quantidade de alginato de cálcio, naquele local, parece ter sido insuficiente para formar uma camada densa

de alginato de cálcio, que pode ter sido ocasionada por um erro experimental na etapa do espalhamento da solução de alginato. A superfície de outra região da mesma membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (Figura 25b), já se apresentou com os “poros” fechados; enquanto que, a terceira região da superfície desta membrana (Figura 25c) apresentou uma camada de alginato de cálcio com várias “rachaduras”.

Figura 25 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, preparada com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 5,0 % (m/v): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3, (d) PES<sub>Micro</sub>.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700 µm, tempo de reticulação = 24h e pH 7,0. (superfície da membrana ampliada 6000 vezes).

Fonte: O autor, 2023.

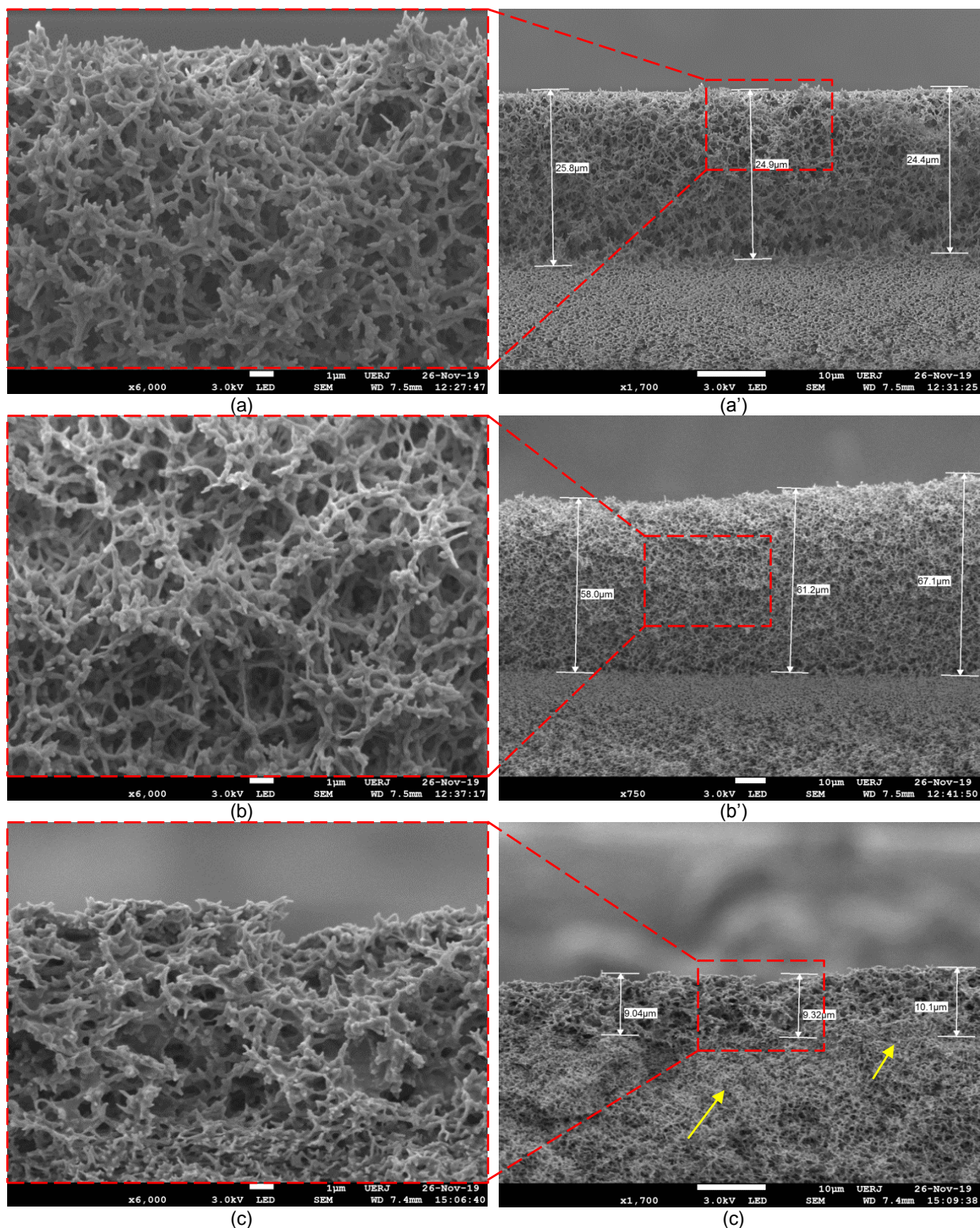
Quando foram avaliadas as imagens do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, que foi preparada com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 5,0 % (m/v) (Figura 26), observou-se que esta membrana formou espaços vazios e apresentou uma estrutura semelhante ao de uma “esponja”.

Por outro lado, as imagens do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O = 5,0 % m/v) (Figura 26), quando comparadas com as imagens mostradas nas Figura 21 (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O = 2,0 % m/v) e Figura 23 (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O = 3,0 % m/v) vê-se que houve um aumento da espessura da camada ativa de alginato de cálcio. Contudo, esperava-se que com o aumento da concentração de reticulante para (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O = 5,0 % m/v) fosse ser observada menor espessura da camada de alginato de cálcio na membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, no entanto, ocorreu o aumento da espessura de  $8,24 \pm 0,96 \mu\text{m}$  (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O = 3,0 % m/v) para  $32,22 \pm 18,04 \mu\text{m}$  (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O = 5,0 % m/v), conforme pode ser observado pela Figura 27, confirmando que houve um aumento dos espaços vazios da camada ativa de alginato na membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>. De acordo com LI *et al.* (2016) com base no modelo teórico, a concentração de cálcio tem um efeito significativo no processo de gelificação e pode moldar diferentes características da densidade de reticulação e emaranhamento molecular nos filmes.

A disponibilidade de íons cálcio aumentou na interface da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, com a solução de reticulante de concentração (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) de 5 % (m/v), quando comparada com as membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) de 2 % (m/v) e de 3 % (m/v), que resultou em um gradiente de concentração maior entre o interior da camada de alginato de cálcio da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> e a solução externa de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O). Com isso, provavelmente houve um aumento da difusão dos íons Ca<sup>2+</sup> que carregou a água para o *bulk* da camada de Alg-Ca (PATHAK *et al.*, 2010), favorecendo assim o aumento da espessura da camada de Alg-Ca membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>.

LI *et al.* (2016) e REMUÑÁN-LÓPEZ; BODMEIER, (1997) mostraram que concentrações elevadas do reticulante induziram uma reticulação rápida da película de polímero na superfície da membrana. A exposição das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> à solução de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) com a concentração de 5% (m/v) aumentou o grau de reticulação na superfície da camada de alginato, mas provavelmente a competição dos íons cálcio e da água aumentaram os poros das camadas internas de alginato de cálcio como pode ser observado na Figura 26a' e b' e conseqüentemente, um considerável aumento na espessura da camada de alginato de cálcio.

Figura 26 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, preparada com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 5,0 % (m/v): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3, destacando o detalhe das espessuras da camada de alginato de cálcio.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da face de espalhamento = 700 μm, tempo de reticulação = 24h e pH 7,0). ((a, b, c) - perfil da membrana ampliada 6000 vezes e (a', b', c')



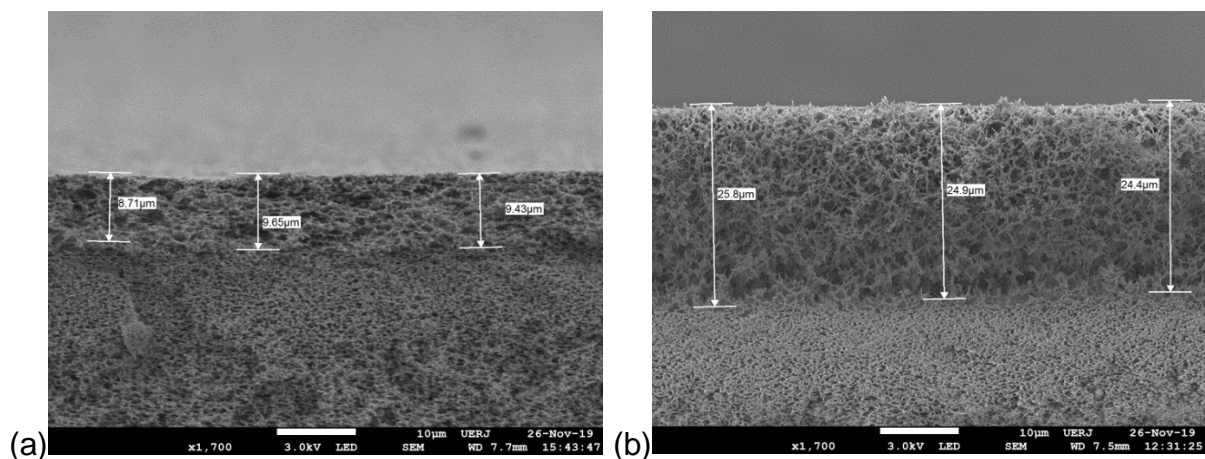
perfil da membrana ampliada 1700 vezes com indicação da espessura da camada de alginato de cálcio.

Fonte: O autor, 2023.

Mas, quando se observa a Figura 26c' houve uma redução da espessura da camada que possivelmente foi devido a um erro experimental ocasionado por não ter sido possível distinguir e observar a interface entre as camadas de Alg-Ca e PES<sub>Micro</sub>. O desaparecimento da interface entre as camadas de alginato de cálcio e de PES<sub>Micro</sub> observada nas Figuras 26a' e b' pode ter sido devido à permeação da solução de alginato de cálcio na camada de PES<sub>Micro</sub> na membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> destacada com setas amarelas na Figura 26c'.

Uma maior concentração de reticulante requereria tempos de exposição mais longos para obter uma reticulação completa do polímero (LI *et al.*, 2016; REMUÑÁN-LÓPEZ; BODMEIER, 1997), mas que por outro lado se tornaria inviável operacionalmente.

Figura 27 – Micrografias de SEM – influência da concentração de reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na morfologia da camada de Alg-Ca das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>: (a) 3 % (m/v) e (b) 5 % (m/v).



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700  $\mu\text{m}$ , tempo de reticulação = 24h e pH 7,0). (O perfil da membrana ampliada, 1700 vezes, com indicação da espessura da camada de alginato de cálcio.

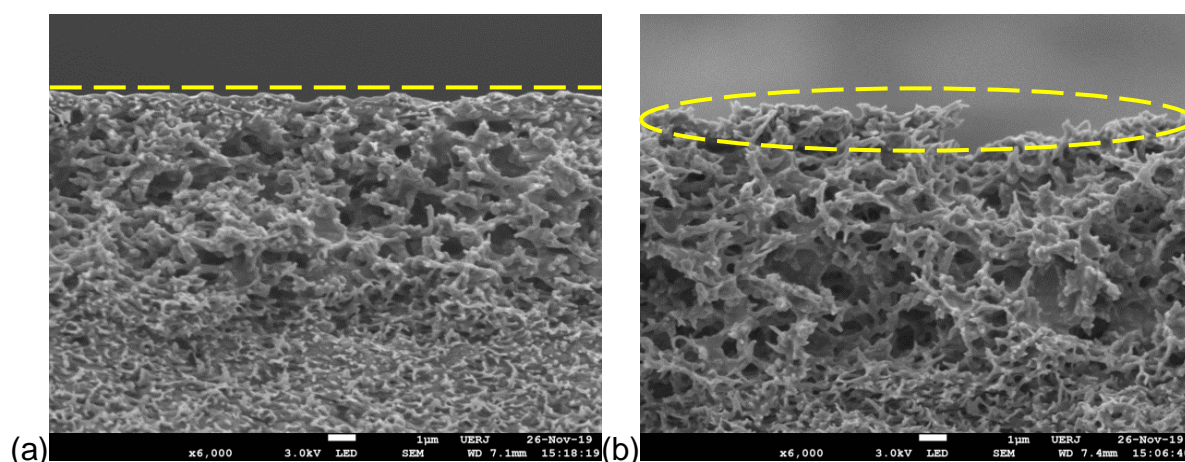
Fonte: O autor, 2023.

Na Figura 28 foram destacadas, nas imagens de SEM, as irregularidades das superfícies das membranas conforme a variação da concentração de reticulante  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Observou-se uma superfície irregular e uniforme nas Figuras 28 (a)

CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (3 % (m/v)) e (b) CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (5% (m/v)) conforme o aumento da concentração do reticulante.

Em todas as membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, onde houve a formação da camada de alginato, pôde-se verificar que a camada (pele) de alginato de cálcio aderiu ao suporte (membrana comercial de PES<sub>Micro</sub>) na superfície avaliada, revelando boa compatibilidade entre a camada de alginato de cálcio e o suporte poroso de PES<sub>Micro</sub>, e isto pode ser observado tanto nas micrografias da superfície da membrana quanto nas imagens do corte transversal.

Figura 28 – Micrografias de SEM do perfil de membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>: (a) 3 % (m/v) e (b) 5 % (m/v).



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700 µm, tempo de reticulação = 24h e pH 7,0). (O perfil da membrana ampliada, 6000 vezes, com indicação da extremidade superior da camada de alginato de cálcio.

Fonte: O autor, 2023.

Com isso, a membrana composta que apresentou o melhor resultado nesta etapa foi a membrana com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) de 3% (m/v), em que a morfologia da superfície da membrana composta apresentou-se rugosa e homogênea (Figura 22).

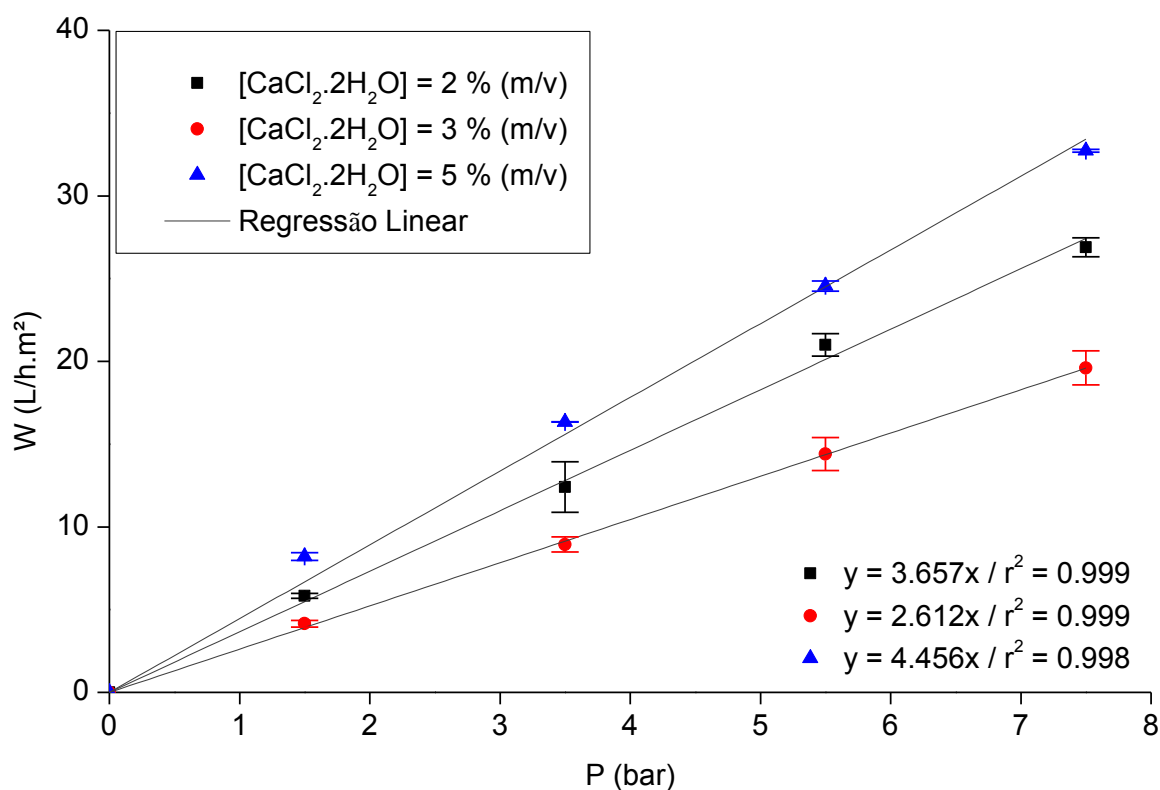
#### **4.2.2. Avaliação da permeabilidade e retenção de soluto**

Os principais indicadores de desempenho das membranas poliméricas são a

permeabilidade e a seletividade a solutos. Onde a permeabilidade hidráulica é determinada a partir da permeação da água destilada em diferentes pressões - após sua compactação - e a elaboração da curva de permeabilidade, conforme pode ser observado na Figura 29. A permeabilidade hidráulica é igual ao coeficiente angular da reta, que consiste em uma característica intrínseca da membrana.

Na Figura 29 foram avaliadas as permeabilidades hidráulicas das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, preparadas com as seguintes concentrações de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) 2% (m/v), 3% (m/v) e 5% (m/v). Os valores obtidos da permeabilidade hidráulica das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> preparadas com concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 2% (m/v), 3% (m/v) e 5% (m/v) foram de 3,66 L/h.m<sup>2</sup>.bar, 2,61 L/h.m<sup>2</sup>.bar e 4,55 L/h.m<sup>2</sup>.bar, respectivamente. Estes valores estão dentro dos valores típicos esperados para membranas de NF, estudado por Mulder, 1996. Como pode ser também observado na Figura 29, houve uma tendência de redução do fluxo de permeação e a permeabilidade hidráulica quando se aumentou a concentração de reticulante de 2% (m/v) para 3% (m/v).

Figura 29 – Gráfico do fluxo de permeado em função da pressão através da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, preparada com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O): 2 % (m/v), 3 % (m/v) e 5 % (m/v).



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da face de espalhamento = 700 μm, tempo de reticulação = 24h e pH 7,0.

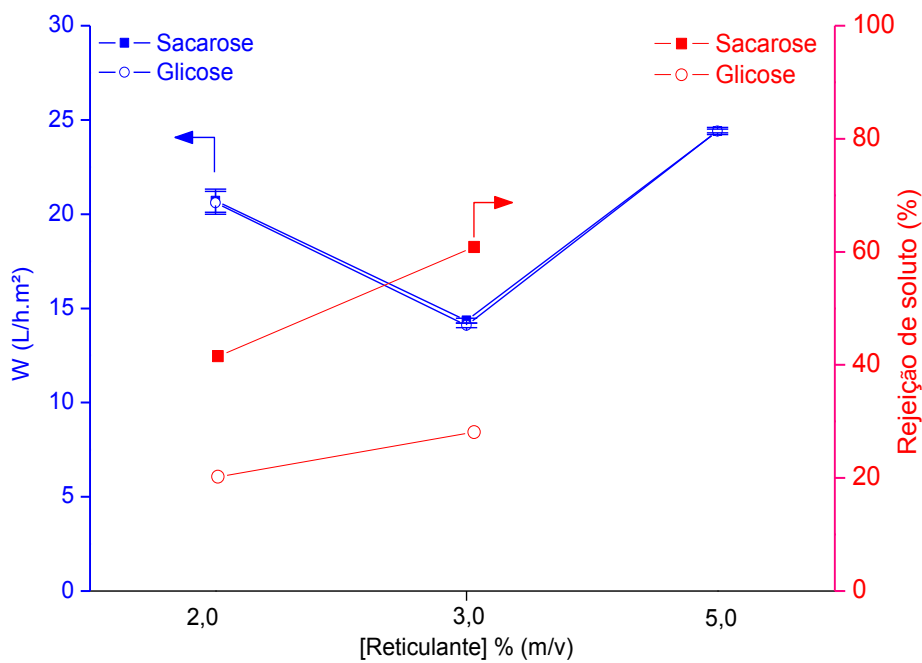
Fonte: O autor, 2023.

No entanto, essa correlação não se manteve, quando foi avaliado o fluxo de permeado da membrana compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, preparada com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 5,0 % (m/v) (Figura 29). Possivelmente, o aumento do fluxo de permeado da membrana ocorreu devido à má formação da camada de alginato de cálcio em algumas partes da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, como pode ser visualizado nas micrografias (Figura 25a), por exemplo, na região 1 formou-se poros característicos de microfiltração. Estes poros, provavelmente não se formaram em toda extensão da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, e podem ter gerado um “falso” valor de permeabilidade hidráulica, que encontra-se dentro da faixa de permeação de membranas de nanofiltração (Tabela 5) devido ao fluxo preferencial nessas regiões onde foram formados os poros.

Como pode ser observado na Figura 30, quando aumentou a concentração de

reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) de 2% (m/v) para 3% (m/v) a tendência foi aumentar a eficiência de retenção dos solutos, reduzindo o fluxo de permeado.

Figura 30 – Gráfico da eficiência das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> em função da redução da concentração de glicose e sacarose.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,0 % (m/v); espessura da face de espalhamento = 700  $\mu\text{m}$ , tempo de reticulação = 24h e pH 7,0).

Fonte: O autor, 2023.

Não incluí o dado de rejeição de glicose e de sacarose para a membrana com a concentração de reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) de 5% pois o mesmo foi produto de um erro experimental.

Estão resumidas na Tabela 5 e na Figura 30 as eficiências em função da retenção de solutos, das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> com a concentração do reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) de: 2% (m/v), 3% (m/v) e 5% (m/v).

Tabela 10 – Dados do fluxo e da eficiência de retenção de soluto

Concentração de CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (%)	Eficiência de retenção de soluto (%)		Fluxo de permeado (L/h m <sup>2</sup> )	
	Glicose	Sacarose	Glicose	Sacarose
2	20	41	20,6±0,6	20,7±0,6
3	28	61	14,1±0,1	14,3±0,1
5	*	*	24,4±0,1	24,4±0,2

Dados: pressão = 5 bar. \* Não inclui os dados da membrana com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) de 5%, pois o mesmo foi produto de um erro experimental.

Fonte: O autor, 2023.

### **4.3. Influência da variação do pH na etapa de preparo da solução de alginato de sódio sobre as propriedades das membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>**

Ao término do estudo anterior, foi proposto avaliar a alteração do pH (7,0; 9,0 e 11,0) com a finalidade de aumentar a quantidade de pontos de reticulação proveniente do aumento de densidade de carga negativa consequente da ionização dos grupos carboxílicos do alginato (TOKAREV; GOPISHETTY; MINKO, 2015) e, dessa forma, avaliar a possível redução dos poros da camada de alginato.

#### **4.3.1. Avaliação da morfologia das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> em função da variação do pH no preparo da solução de alginato de sódio**

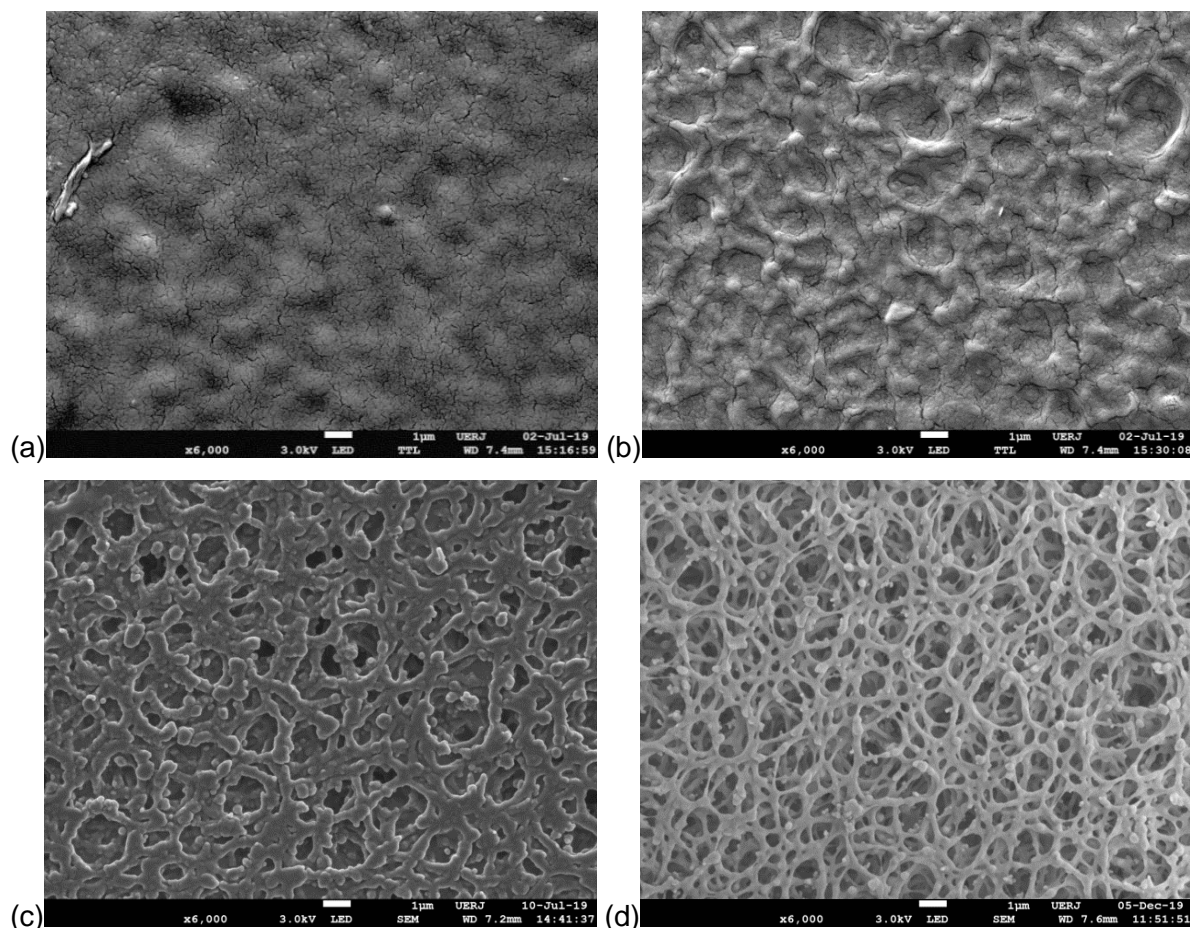
As Figuras 22, 31 e 33 apresentam as micrografias de SEM da superfície e as Figuras 23, 32 e 34 do corte transversal (perfil) das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> preparadas com os pH's 7,0 (discussão completa encontra-se no tópico 4.2); 9,0 e 11,0 respectivamente, onde as etapas de solubilização do alginato de sódio e de correção do pH ocorreram em temperatura ambiente. Essas membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> foram preparadas com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 3,0 % (m/v) conforme determinado no item 4.2 deste estudo mantendo-se constante os demais parâmetros.

A análise de SEM foi realizada na membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (pH = 9,0), em três regiões distintas de uma mesma amostra, com o objetivo de verificar a morfologia da superfície e do perfil das membranas. Nas micrografias da superfície das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (pH=9,0) (Figura 31), observa-se que ocorreu o recobrimento do suporte de PES<sub>Micro</sub>. Já na imagem do perfil das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (pH=9,0) (Figura 32), pôde-se observar uma variação na estrutura (poros).

A Figura 31 (a, b e c) (superfície da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (pH=9,0)), quando foi comparada com a Figura 31d (superfície da membrana comercial de PES<sub>Micro</sub>) pôde-se observar que ocorreu o recobrimento da PES<sub>Micro</sub> com o alginato de cálcio, mas este não foi uniforme, pois as três regiões que foram

analisadas da mesma membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (pH=9,0) apresentaram-se diferentes.

Figura 31 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, preparada com pH básico (9,0): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3 e (d) PES<sub>Micro</sub>.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700  $\mu\text{m}$ , concentração da solução reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 3,0 % (m/v) e tempo de reticulação = 24h. (superfície da membrana ampliada 6000 vezes).

Fonte: O autor, 2023.

A membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (Figura 31a) pH igual à 9,0 mostrou uma região que apresentou-se rugosa, com várias pequenas rachaduras. A superfície de outra região da mesma membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (Figura 31b), já se apresentou rugosa com os “poros” fechados e pequenas rachaduras; enquanto que, a terceira região da superfície desta mesma membrana (Figura 31c) apresentou uma estrutura porosa. Porém, estes poros estão visivelmente menores do que ao da membrana comercial de PES<sub>Micro</sub> vistos na Figura 31d, indicando que o



aumento da disponibilidade de sítios com carga negativa provenientes da correção de pH (pH=9,0), ainda na etapa de solubilização do alginato de sódio parece ter provocado repulsão entre as cadeias de Alg-Na. Além disso, a solução de ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dosada na primeira etapa de reticulação parece ter sido insuficiente para formar uma camada densa de alginato de cálcio.

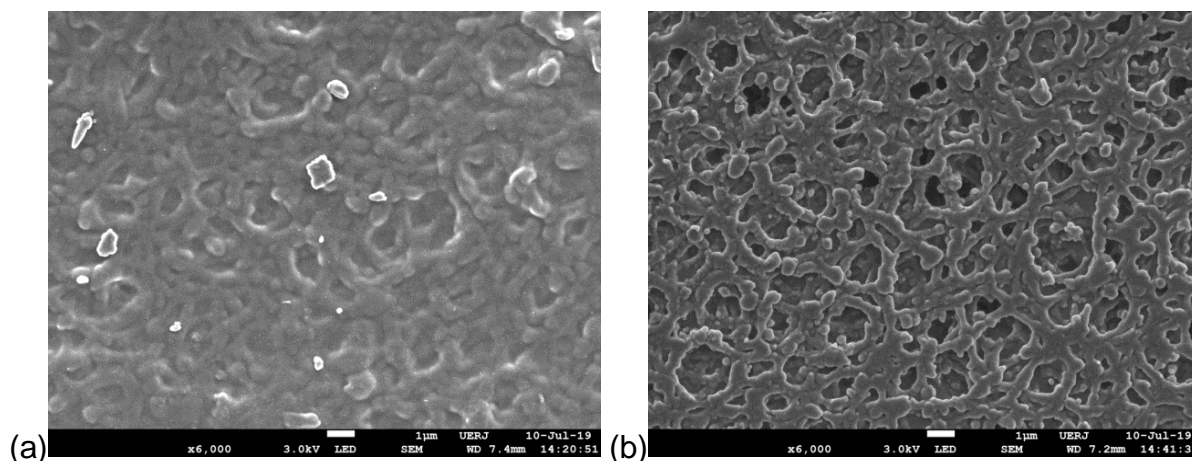
Para o desenvolvimento da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> com o pH igual à 9,0, iniciou-se com a solubilização do alginato de sódio, solução estava bem diluída (ou seja, as cadeias poliméricas dispersas na solução), seguida da correção do pH onde a solução de alginato de sódio experimentou a repulsão eletrostática dos íons carboxilatos do alginato de sódio. Que pode ser expressa numericamente através da análise de potencial zeta da solução de alginato de sódio, que foi de  $-54.5 \pm 1.6$  mV em pH=9,0. Todavia, nem todas essas cargas negativas disponíveis (na correção do pH) mesmo após a adição de cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) da primeira etapa de reticulação foram totalmente neutralizadas. Provavelmente, porque a densidade de cargas negativas formadas pode ter sido superior a quantidade de íons cálcio disponíveis nessa primeira etapa de reticulação. Ou seja, tanto a repulsão eletrostática quanto a intrusão da solução de alginato de cálcio no suporte poroso contribuíram para a formação de uma estrutura expandida e “cristalizada”, que após a secagem mesmo com a segunda etapa de reticulação não foi suficiente para rearranjar esta estrutura e formar uma camada densa de alginato de cálcio em toda extensão da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> fazendo com que tivesse regiões com formação de poros.

Quando comparadas as micrografias de SEM da superfície das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (pH=7,0) e (pH=9,0), o aumento do pH favoreceu o aumento da irregularidade na superfície e a formação de poros da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, conforme destacado na Figura 32. Provavelmente, isso ocorreu devido ao aumento da repulsão eletrostática causada pelo aumento da disponibilidade de carga negativa em função da ionização dos grupos carboxílicos do alginato (TOKAREV; GOPISHETTY; MINKO, 2015).

Quando foram avaliadas as imagens do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, que foi preparada com pH básico igual à 9,0 (Figura 33), observou-se que esta membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> não mostrou uma regularidade dos vazios formados semelhante ao de uma estrutura “esponjosa”.

Ao se comparar as imagens do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (pH=9,0) (Figura 33) com as imagens mostradas na Figura 23 (pH=7,0) vê-se que houve um aumento da espessura da camada ativa de alginato de cálcio. Contudo, se esperava que com o aumento do pH para (pH=9,0) fosse observada uma menor espessura da camada de alginato de cálcio na membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>. No entanto, ocorreu o aumento da espessura de  $8,24 \pm 0,96 \mu\text{m}$  (pH=7,0) para  $14,05 \pm 3,43 \mu\text{m}$  (pH=9,0), conforme pode ser observado na Figura 34, confirmando que houve um aumento da camada ativa de alginato na membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>. Este aumento da espessura se deu pela forma de acomodação das camadas poliméricas de alginato de cálcio que formaram regiões de estrutura “mais compacta” (Figura 34a', indicada por setas amarelas) em pH=7,0 e regiões de estrutura mais aberta em pH=9,0 (Figura 34b', indicada por setas amarelas). Esta diferença provavelmente se deu pelo aumento da densidade de cargas negativas ( $\text{COO}^-$ ). Nota-se também uma semelhança entre as micrografias das Figuras 34a' e 34b' que mostra uma estrutura aberta intrínseca do material.

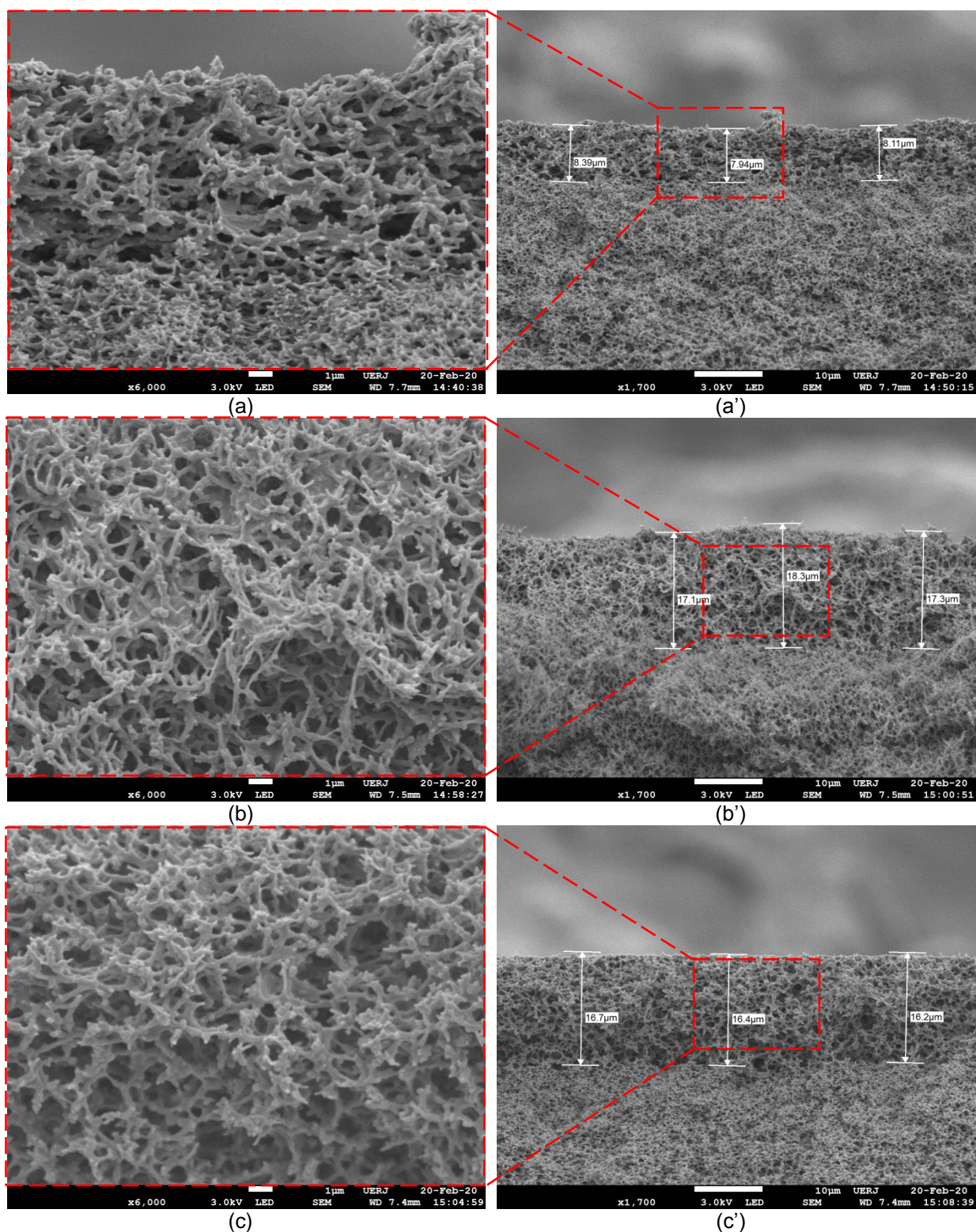
Figura 32 – Micrografias de SEM – destacando as irregularidades das superfícies das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> comparando a influência do pH na morfologia da camada de alginato de cálcio: (a) pH=7,0 e (b) pH=9,0.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,0 % (m/v); espessura da face de espalhamento = 700  $\mu\text{m}$ , concentração da solução reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 3,0 % (m/v) e tempo de reticulação = 24h. (superfície da membrana ampliada 6000 vezes).

Fonte: O autor, 2023.

Figura 33 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, preparada com o pH básico igual à 9,0: (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3, destacando o detalhe das espessuras da camada de alginato de cálcio.

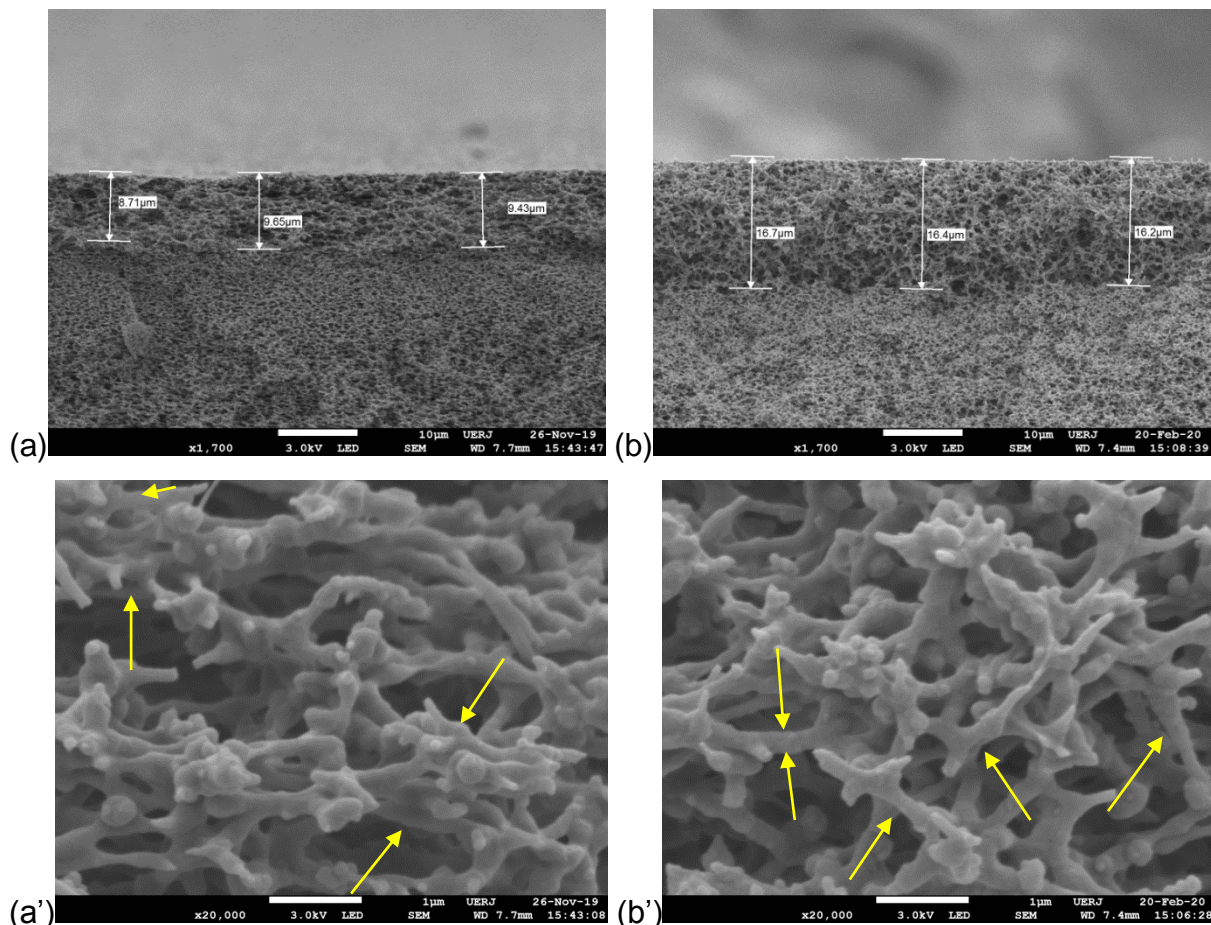


Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700  $\mu\text{m}$ , concentração da

solução reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 3,0 % (m/v) e tempo de reticulação = 24h. ((a, b, c) - perfil da membrana ampliada 6000 vezes e (a', b', c') perfil da membrana ampliada 1700 vezes com indicação da espessura da camada de alginato de cálcio).

Fonte: O autor, 2023.

Figura 34 – Micrografias de SEM – influência do pH na espessura da camada de alginato de cálcio nas membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>: (a) pH=7,0 e (b) pH=9,0.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,0 % (m/v); espessura da face de espalhamento = 700 μm, tempo de reticulação = 24h e pH 7,0. O perfil da membrana ampliada 1700 vezes (com indicação da espessura da camada de alginato de cálcio) e 20000 vezes.

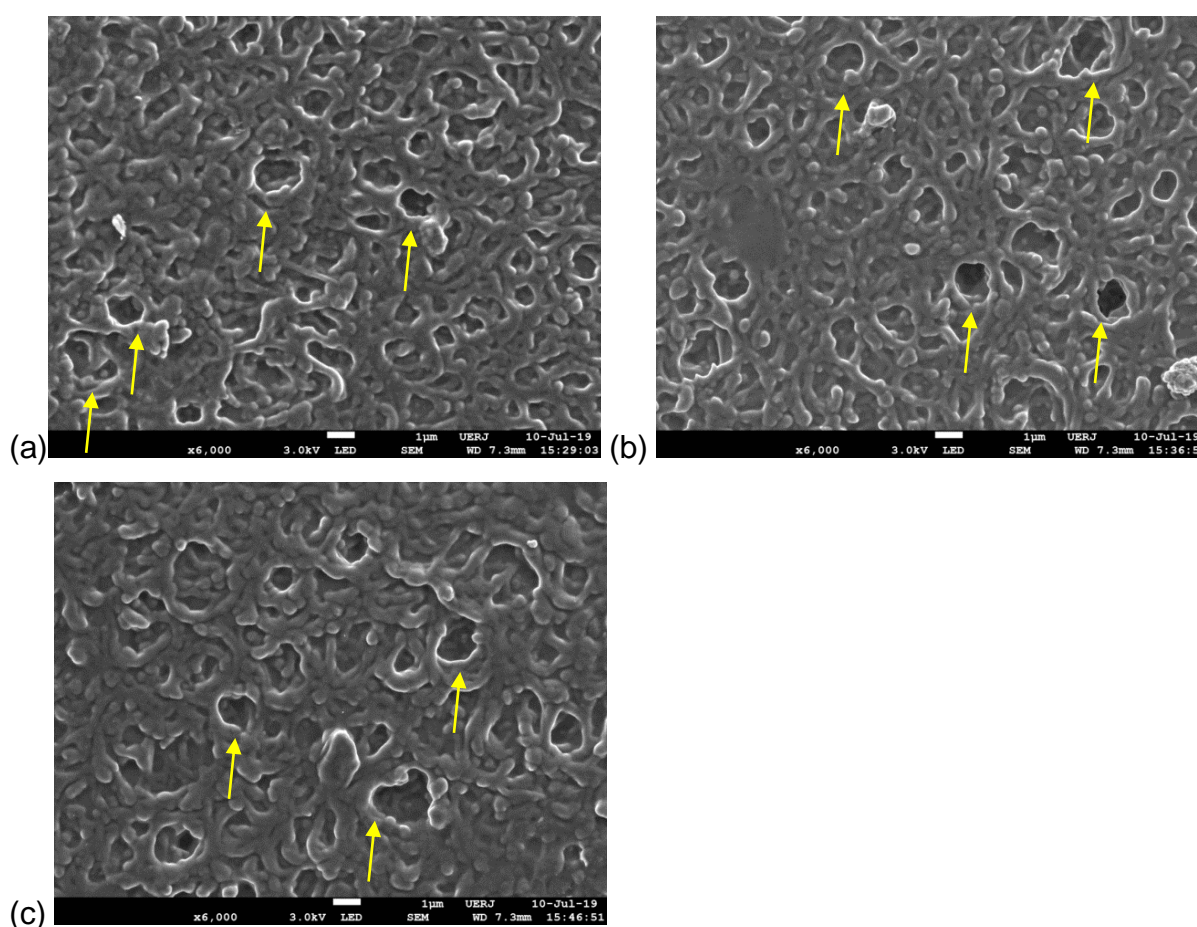
Fonte: O autor, 2023.

Na Figura 35 (a, b, c) tem-se as micrografias das superfícies das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> que foram preparadas em pH igual à 11,0 mantendo constante demais parâmetros. Esta quando foi comparada com o suporte de PES<sub>Micro</sub> (Figura 19), foi possível observar que o recobrimento da PES<sub>Micro</sub> com o alginato de cálcio ocorreu satisfatoriamente. Já na imagem do perfil das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (pH=11,0) (Figura 36), pode-se observar uma variação na

estrutura (poros).

Na Figura 35 observou-se que as três imagens da superfície se apresentaram rugosa e com “crateras” na superfície (sinalizadas, com setas amarelas, na Figura 35), que aumentaria o fluxo de permeado e influenciaria negativamente na rejeição de soluto. Na etapa de correção do pH, a solução de alginato de sódio experimentou a repulsão eletrostática dos íons carboxilatos e a adição de cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) da primeira etapa de reticulação, provavelmente não foi suficiente para neutralizar todas as cargas negativas disponíveis, corroborando com o resultado da análise de potencial zeta da solução de alginato de sódio em  $\text{pH}=11,0$  e assim, justificando a formação das “crateras” na superfície da membrana.

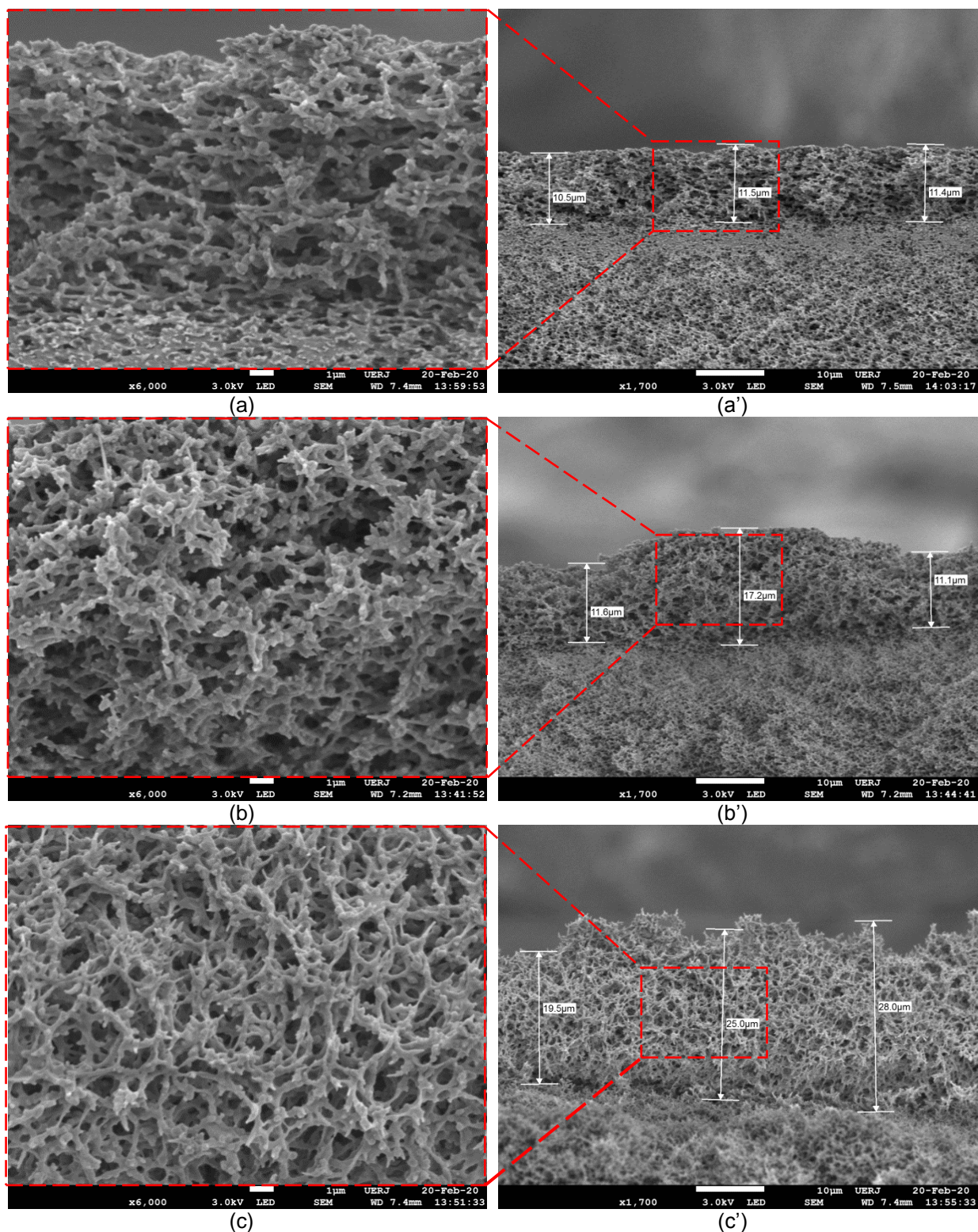
Figura 35 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, preparada com pH básico (11,0): (a) região 1, (b) região 2 e (c) região 3.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700  $\mu\text{m}$ , concentração da solução reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 3,0 % (m/v) e tempo de reticulação = 24h. (superfície da membrana ampliada 6000 vezes).

Fonte: O autor, 2023.

Figura 36 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, preparada com o pH básico igual à 11,0: (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3, destacando o detalhe das espessuras da camada de alginato de cálcio.



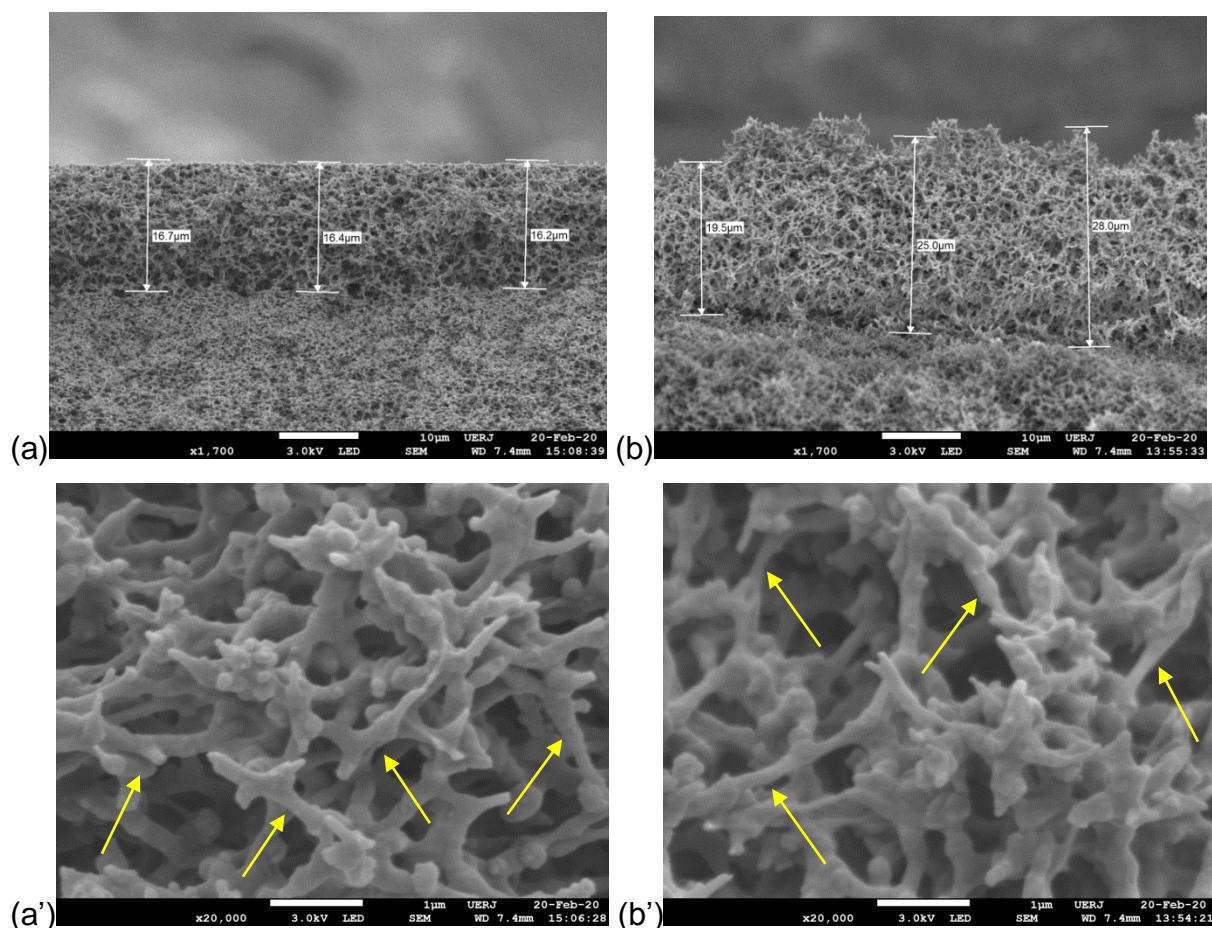
Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700  $\mu\text{m}$ , concentração da

solução reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 3,0 % (m/v) e tempo de reticulação = 24h. ((a, b, c) - perfil da membrana ampliada 6000 vezes e (a', b', c') perfil da membrana ampliada 1700 vezes com indicação da espessura da camada de alginato de cálcio).

Fonte: O autor, 2023.

Quando foram avaliadas as imagens do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, que foi preparada com pH básico igual à 11,0 (Figura 36), observou-se que esta membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> revelaram uma superfície irregular. Essa formação irregular da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> na região 3 provavelmente ocorreu na etapa de espalhamento, pois a solução é espalhada sobre o suporte poroso de forma artesanal com uma “faca de espalhamento”. Nas Figuras 37a' e 37b' pode-se observar a camada de alginato da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> em pH igual a 9,0 e 11,0 (indicada por setas amarelas) em que apresenta as regiões de estrutura aberta, indicando semelhança na estrutura.

Figura 37 – Micrografias de SEM – influência do pH na morfologia da camada de alginato de cálcio nas membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>: (a) pH=9,0 e (b) pH=11,0.



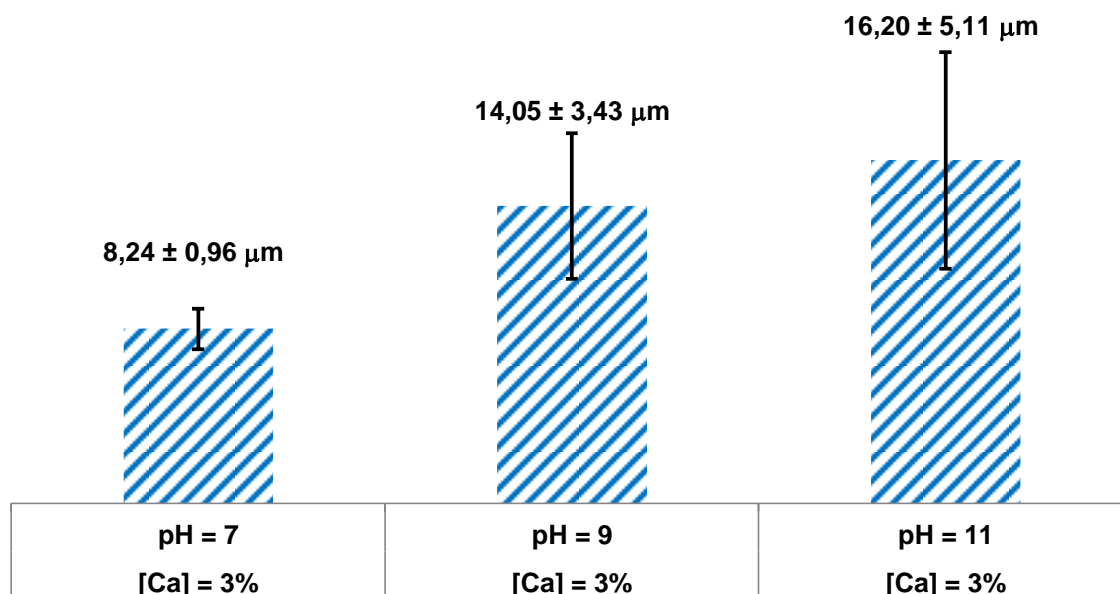
Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,0 % (m/v); espessura da face de espalhamento = 700  $\mu\text{m}$ , tempo de reticulação = 24h e pH 7,0. O perfil da membrana ampliada 1700 vezes (com indicação da espessura da camada de alginato de cálcio) e 20000 vezes.

Fonte: O autor, 2023.

Por outro lado, as imagens do perfil da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (pH=11,0) (Figura 36), quando comparadas com as imagens mostradas Figura 33 (pH=9,0) nota-se que tem a mesma espessura da camada ativa de alginato de cálcio da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> de  $14,05 \pm 3,43 \mu\text{m}$  (pH=9,0) e de  $16,20 \pm 5,11 \mu\text{m}$  (pH=11,0), conforme pode ser observado pela Figura 38. Contudo, se esperava que com o aumento do pH para (pH=11,0) pudesse ser observado menor espessura da camada de alginato de cálcio na membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, devido a maior disponibilidade de sítios para formar a reticulação.



Figura 38 – Resumo das espessuras das camadas de alginato de cálcio das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>.



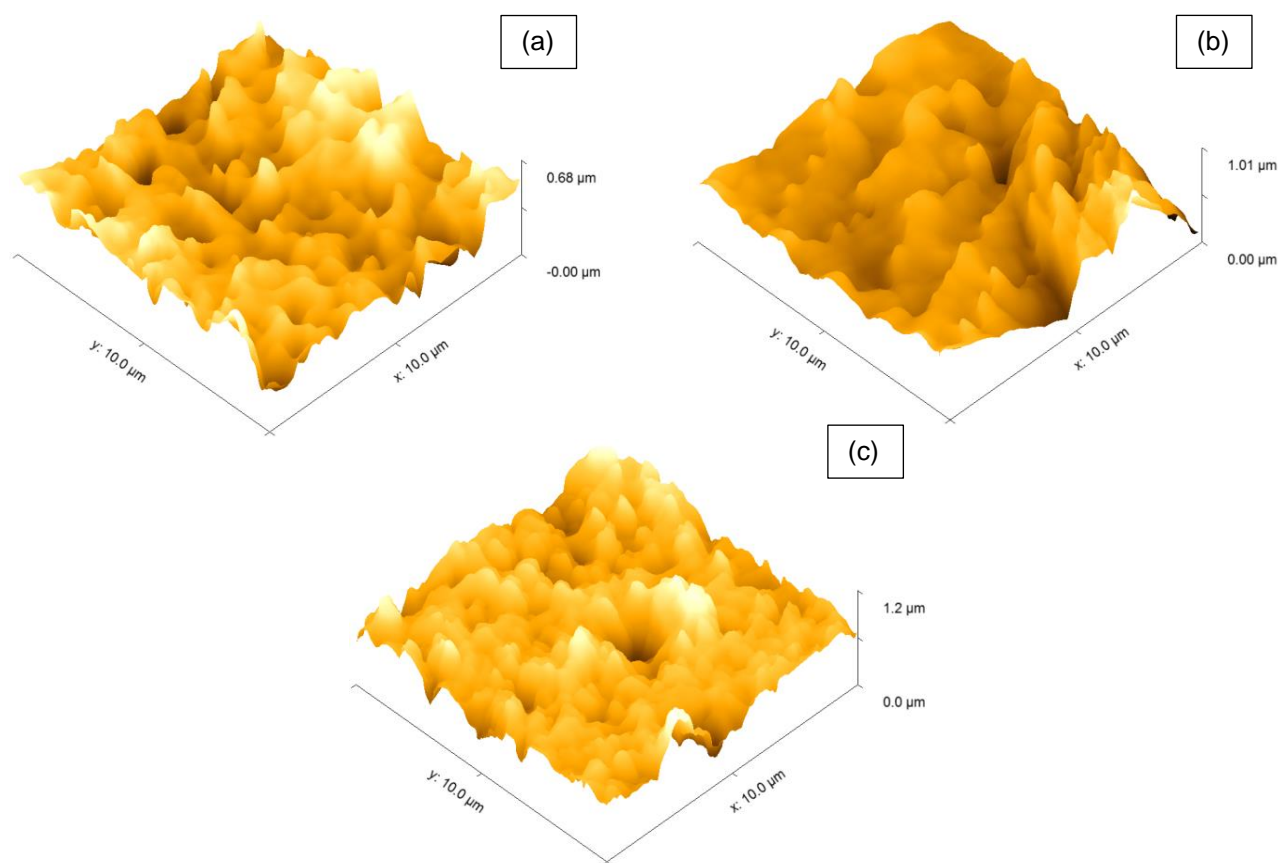
Fonte: O autor, 2023.

#### **4.3.2. Avaliação da microscopia de força atômica**

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) permitiu avaliar características microestruturais e de interesse como a rugosidade das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> que estão relacionadas às propriedades. Nessa técnica, foram estudadas as imagens de AFM e os resultados de rugosidade.

Esse estudo foi realizado mantendo fixas as seguintes variáveis: concentração do Alginato (0,7% (m/v)); concentração de pré-reticulante (1,0% (m/v)), concentração da solução de reticulante (3,0 % (m/v), tempo de reticulação (24h) e faca de espalhamento de 700 μm, para avaliar a influência do pH da solução de alginato de cálcio (7,0, 9,0 e 11,0) na formação de camada densa de alginato, ou seja, na rugosidade da membrana.

Figura 39 – Micrografias de AFM das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> variando o pH: (a) 7,0; (b) 9,0 e (c) 11,0.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); pH 7,0; concentração da solução pré-reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700  $\mu\text{m}$ , concentração da solução reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 3,0 % (m/v) e tempo de reticulação = 24h.

Fonte: O autor, 2023.

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) permitiram avaliar a rugosidade das membranas compostas de Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> em função da variação do pH na formação de camada densa de alginato de cálcio (Alg-Ca) (Figura 39). Observa-se que estas membranas seguiram a tendência de aumentar a rugosidade com o aumento do pH, corroborando com os dados encontrados nas imagens do SEM (Figuras 22, 31 e 35). A elevada rugosidade pode aumentar a turbulência do permeado, o que faz melhorar a permeabilidade da água pela membrana, e diminui a tendência de formar incrustações, melhorando assim, o seu desempenho (LIU *et al.*, 2019; VIEIRA *et al.*, 2018; WARSINGER *et al.*, 2018).

Entre as membranas de nanofiltração comerciais, a rugosidade é muito baixa, como por exemplo, na poliácridonitrila (PAN)  $S_q = 4,83 \text{ nm}$  (ESMAEILI *et al.*, 2018), e conseqüentemente, favorece a formação de incrustação. Polisetti e Ray (2020)

estudaram a rugosidade das membranas de nanofiltração e os valores encontrados ficaram dentro da faixa de 80-120 nm. Os autores concluíram que apesar dos altos valores de rugosidade, a natureza hidrofílica da membrana e o potencial zeta da superfície mais negativo inibiram a adsorção das moléculas apolares em sua superfície e apresentaram boas propriedades anti-incrustante, indicando que outros fatores, além da rugosidade, são responsáveis pela formação da incrustação. Esmaili e colaboradores (2018), avaliaram a rugosidade das membranas comerciais de poliamida e de polietersulfona e os resultados mostraram que quanto maior a rugosidade, menor foi a tendência de formar incrustações, indicando que a membrana poderá ter melhor desempenho. Os resultados indicam que as membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> podem ser consideradas ideais.

#### **4.3.3. Avaliação do potencial zeta da membrana**

As membranas devido às características do material polimérico da camada seletiva podem apresentar cargas elétricas, de diversas formas, tais como: dissociação de grupos funcionais, adsorção de íons da solução e adsorção de polieletrólitos, tensoativos iônicos e macromoléculas carregadas (SCHAEP *et al.*, 1998; SCHAEP; VANDECASTEELE, 2001). A membrana pode apresentar cargas, tanto na superfície externa, quanto no interior da camada seletiva. Essas cargas podem influenciar na distribuição dos íons na solução, em função do requisito da eletroneutralidade do sistema (SCHAEP; VANDECASTEELE, 2001).

A Figura 40 mostra o gráfico do potencial zeta da superfície das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>.

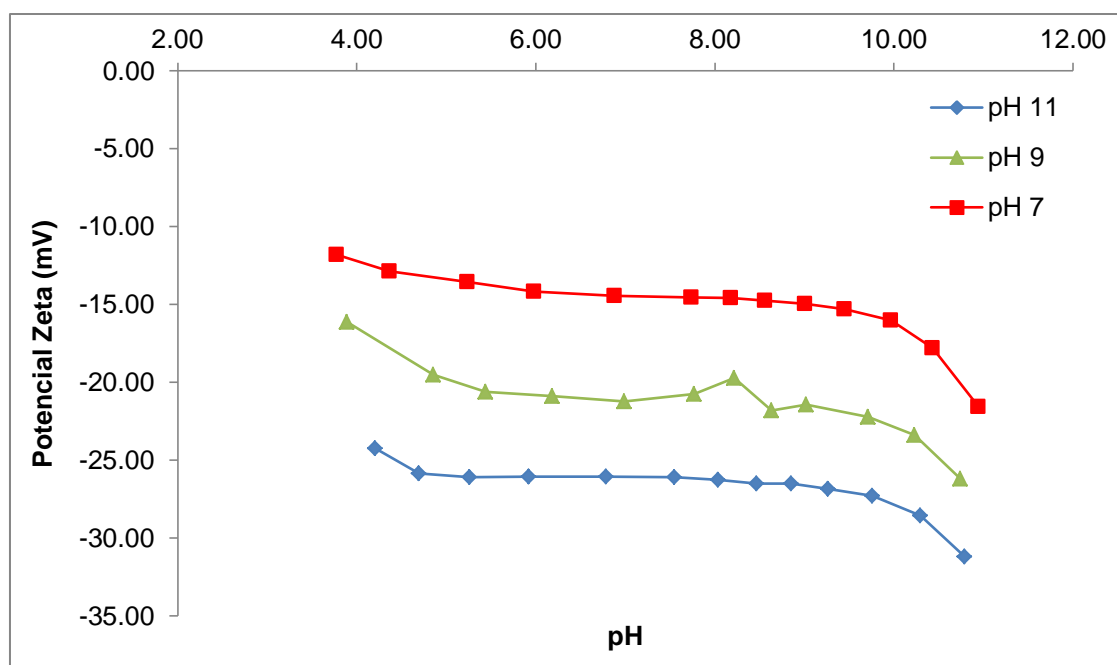
Conforme já era esperado, o aumento do pH na etapa do preparo da membrana favoreceu o aumento da densidade de cargas negativas na membrana. Isso é explicado pela influência do pH na dissociação dos grupos funcionais.

O sinal da carga da membrana pode ser deduzido através avaliação da estrutura química do material polimérico da membrana. Mas o ideal é a realização da análise do potencial zeta para determinar o sinal e a densidade da carga da membrana (SCHAEP *et al.*, 1998). Nesta Tese, a densidade de carga das membranas de nanofiltração foi avaliada por meio de medidas de potencial zeta.

A propriedade de carga da superfície (potencial zeta) da membrana alginato é uma característica que interfere diretamente na seletividade da membrana de nanofiltração com base na teoria de exclusão de Donnan (TANG *et al.*, 2020). De acordo com os resultados mostrados na Figura 40, as cargas negativas na superfície das membranas de alginato foram reduzidas devido provavelmente a facilidade de desprotonação dos grupos COOH e OH, presentes na camada de alginato da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>. SCHAEP *et al.* (1998) e SCHAEP; VANDECASTEELE, (2001) também chegaram à mesma conclusão nos seus estudos, os grupos carboxílicos (COO<sup>-</sup>), que podem estar presentes em membranas estudadas, são fracamente ácidas e não serão dissociadas em pH baixo.

Além disso, as membranas preparadas apresentaram superfícies carregadas negativamente em condições neutras, facilitando a rejeição aniônica.

Figura 40 – Gráfico do potencial zeta da superfície das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>.



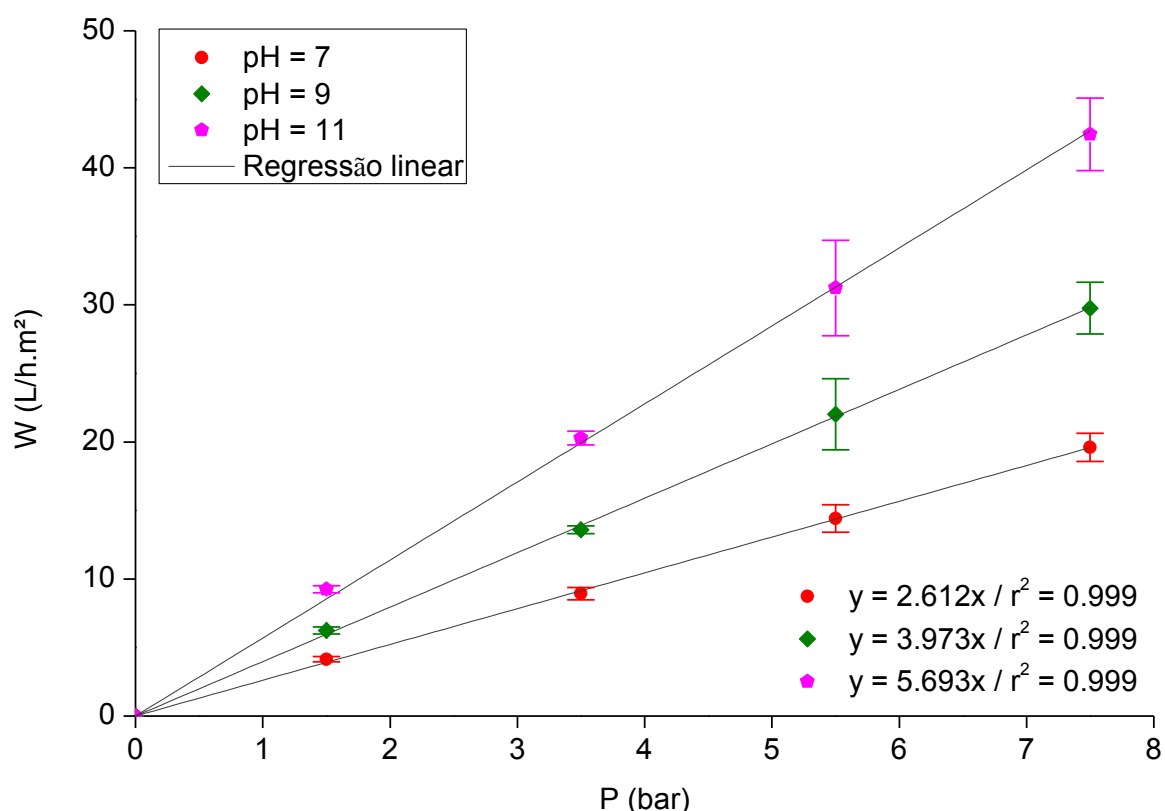
Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da face de espalhamento = 700 μm, concentração da solução reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 3,0 % (m/v) e tempo de reticulação = 24h.

Fonte: O autor, 2023.

#### 4.3.4. Avaliação da permeabilidade e retenção de soluto

Na Figura 41 foram avaliadas as permeabilidades hidráulicas das membranas composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> preparadas com pH 7,0 (os dados de permeabilidade hidráulica foram repetidos para fins de comparação), 9,0 e 11,0.

Figura 41 – Gráfico do fluxo de permeado em função da pressão através da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, preparada com o pH: 7,0; 9,0 e 11,0.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da face de espalhamento = 700 μm, concentração da solução reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 3,0 % (m/v) e tempo de reticulação = 24h.

Fonte: O autor, 2023.

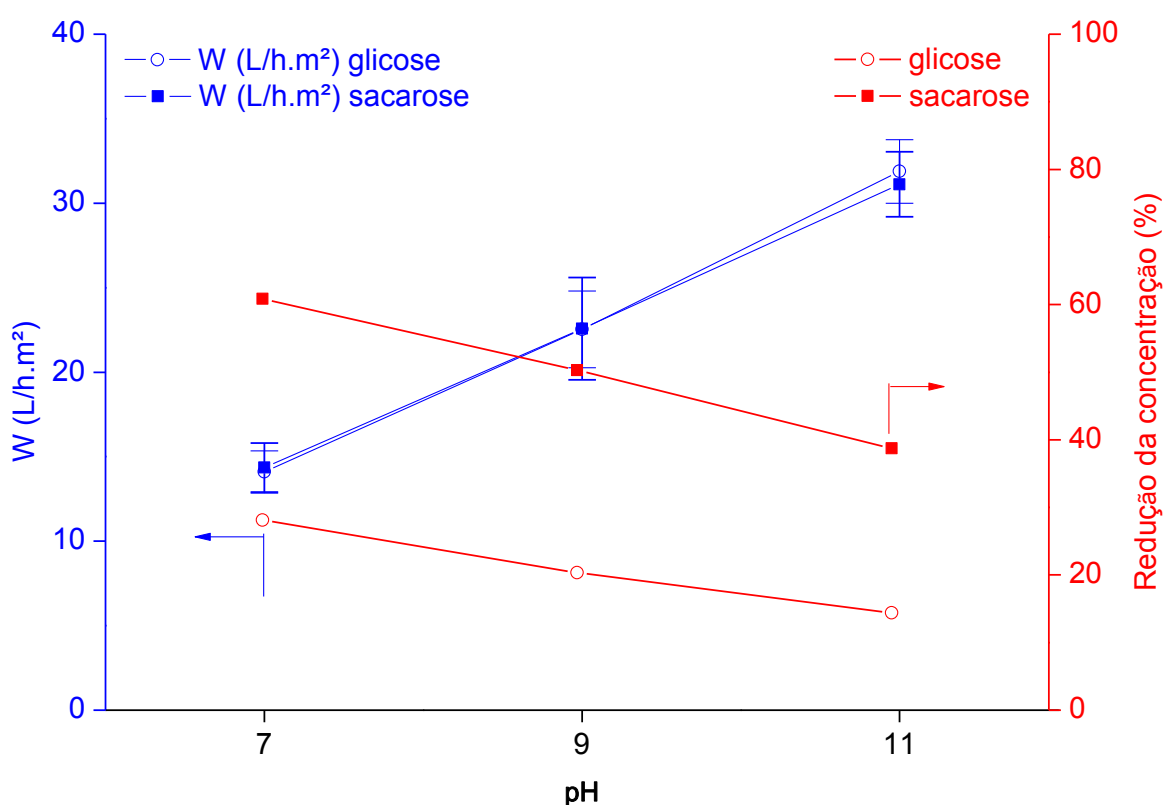
O valor obtido da permeabilidade hidráulica das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> preparadas com pH 7,0; 9,0 e 11,0 foram de 2,61 L/h.m<sup>2</sup>.bar, 3,97 L/h.m<sup>2</sup>.bar e 5,69 L/h.m<sup>2</sup>.bar, respectivamente (Figura 41). Estes valores estão dentro dos valores típicos esperados para membranas de NF.

Como pode ser observado na Figura 41 houve uma tendência de aumentar o fluxo de permeação e a permeabilidade hidráulica conforme aumentou o pH (7,0; 9,0

e 11,0). Possivelmente esse aumento da permeabilidade hidráulica com o aumento do pH se deu à formação de poros na camada de alginato de cálcio em alguns pontos da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, nos quais foram observadas, nas micrografias (Figuras 31c (pH=9,0) e 35 (pH=11,0)).

Estão resumidas na Tabela 6 e na Figura 42 as eficiências em função da retenção de solutos, das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> com o pH igual a 7,0; 9,0 e 11,0.

Figura 42 – Gráfico da avaliação da redução da concentração dos solutos das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> variando o pH em sua composição.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700 μm, concentração da solução reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 3,0 % (m/v) e tempo de reticulação = 24h.

Fonte: O autor, 2023.

Como pode ser observado na Figura 42, quando aumentou o pH a tendência foi reduzir a eficiência de retenção dos solutos, aumentando o fluxo de permeado.

Tabela 11 – Dados do fluxo e da eficiência de retenção de soluto

pH	Eficiência de retenção de soluto (%)		Fluxo de permeado (L/h m <sup>2</sup> )	
	Glicose	Sacarose	Glicose	Sacarose
7,0	28	61	14,1±0,1	14,3±0,1
9,0	20	50	22,5±2,3	22,6±3,0
11,0	14	39	31,9±1,9	31,1±1,9

Fonte: O autor, 2023.

Após avaliar as micrografias de SEM e de AFM, potencial zeta da membrana e permeabilidade e retenção de soluto nos itens anteriores, conclui-se que a membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (pH=7,0) é a membrana composta ideal para dar prosseguimento nos estudos de desenvolvimento da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>.

#### **4.4. Influência da porosidade (microfiltração e ultrafiltração) e do material do suporte (acetato de celulose e PES) do suporte poroso no preparo da membrana sobre as propriedades das membranas composta**

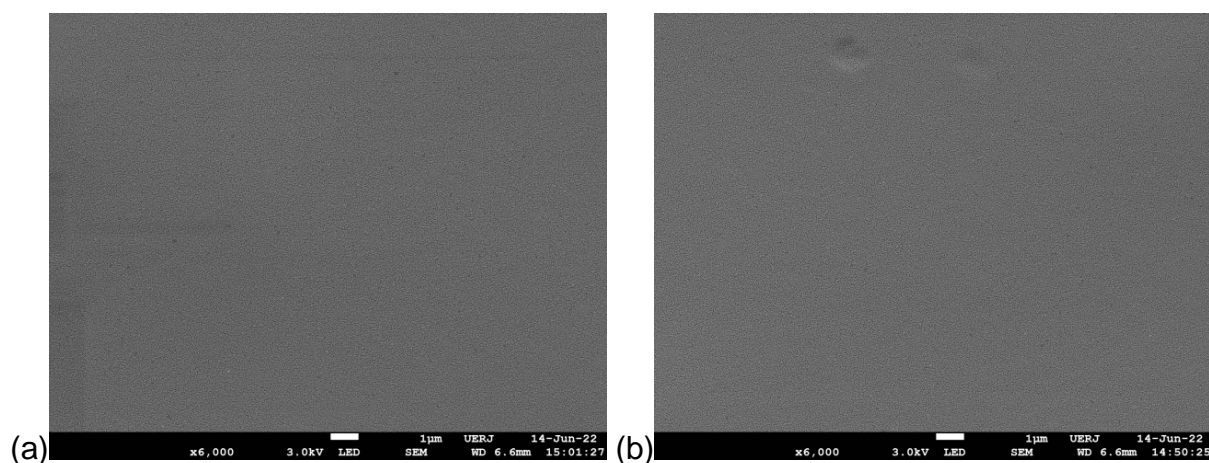
Ao término do estudo anterior, foi proposto avaliar como a porosidade do suporte (ultrafiltração e microfiltração) e a composição química do material do suporte poroso (PES<sub>Micro</sub> e acetato de celulose<sub>Micro</sub>) podem influenciar no desempenho da membrana composta com o alginato de cálcio.

##### **4.4.1. Avaliação da microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

Nesta etapa do estudo foi proposta a alteração do suporte poroso para aprimorar o desempenho da membrana composta. Para isto, foi utilizada a membrana comercial de PES de ultrafiltração (PES<sub>Ultra</sub>) e de acetato de celulose de microfiltração (ACE<sub>Micro</sub>). A Figura 43 mostra as imagens de microscopia de SEM da superfície da membrana de PES<sub>Ultra</sub> para possibilitar a comparação com as membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> formadas após o espalhamento da solução

de Alg-Ca sobre o suporte poroso. Dessa forma, foi possível observar o recobrimento da superfície da membrana de PES<sub>Ultra</sub> com a camada de Alg-Ca formado.

Figura 43 – Micrografias de SEM, de duas regiões diferentes da superfície da membrana comercial de PES<sub>Ultra</sub>: (a) região 1 e (b) região 2.



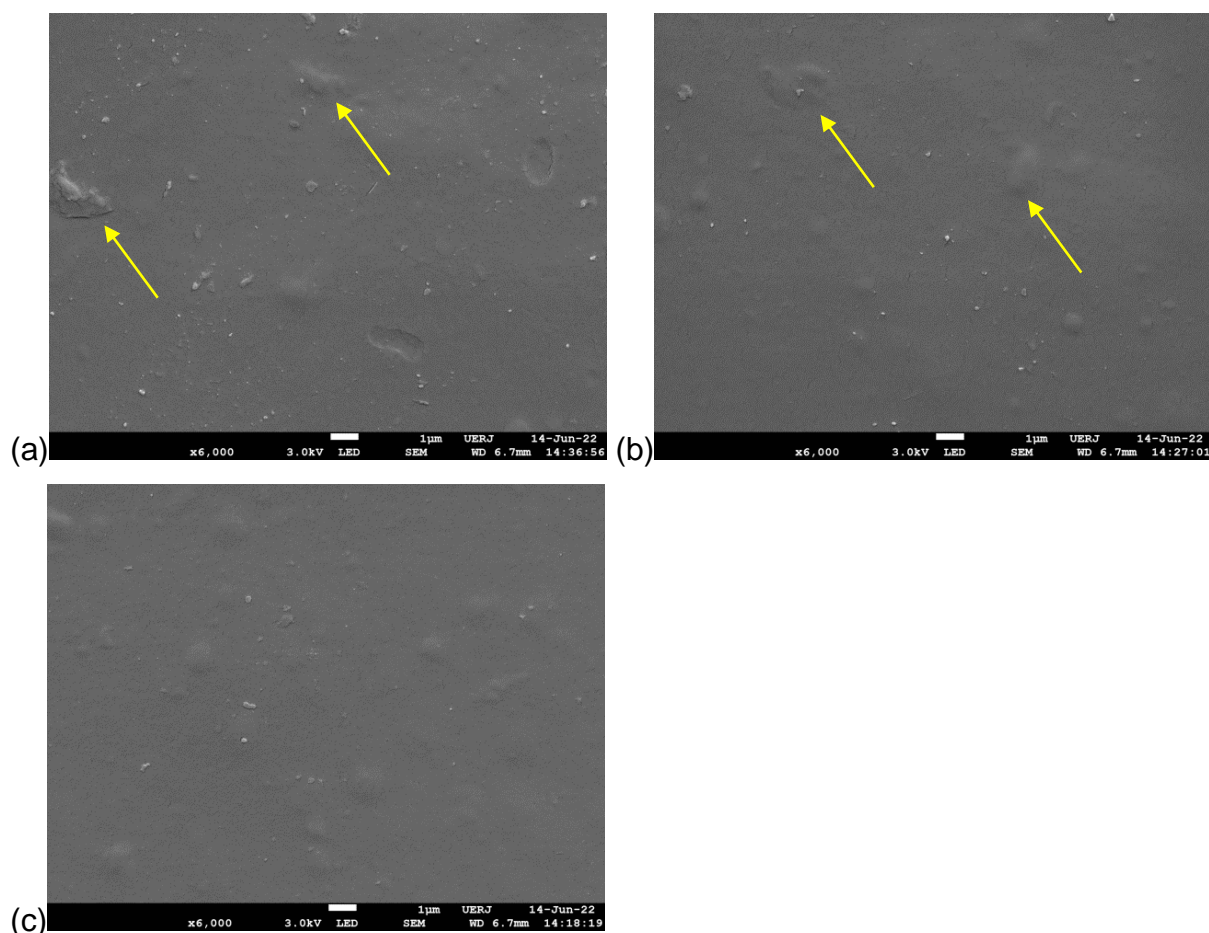
Dados: superfície da membrana ampliada 6000 vezes.  
Fonte: O autor, 2023.

A Figura 44 apresenta as micrografias de SEM da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub>, que foram preparadas com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 3,0 % (m/v) mantendo-se constante os demais parâmetros. A análise de SEM foi realizada na membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O = 3,0 % m/v), em três regiões distintas de uma mesma amostra, com o objetivo de verificar a uniformidade na morfologia.



A Figura 44 (superfície da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> (PES de ultrafiltração)), quando foi comparada com a Figura 43 (superfície da membrana comercial de PES de ultrafiltração) foi possível verificar o recobrimento da PES<sub>Ultra</sub> com o alginato de cálcio, pois o alginato de cálcio formou uma superfície irregular (destacados na Figura 44, com setas amarelas).

Figura 44 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub>, preparada com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 3,0 % (m/v): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3.



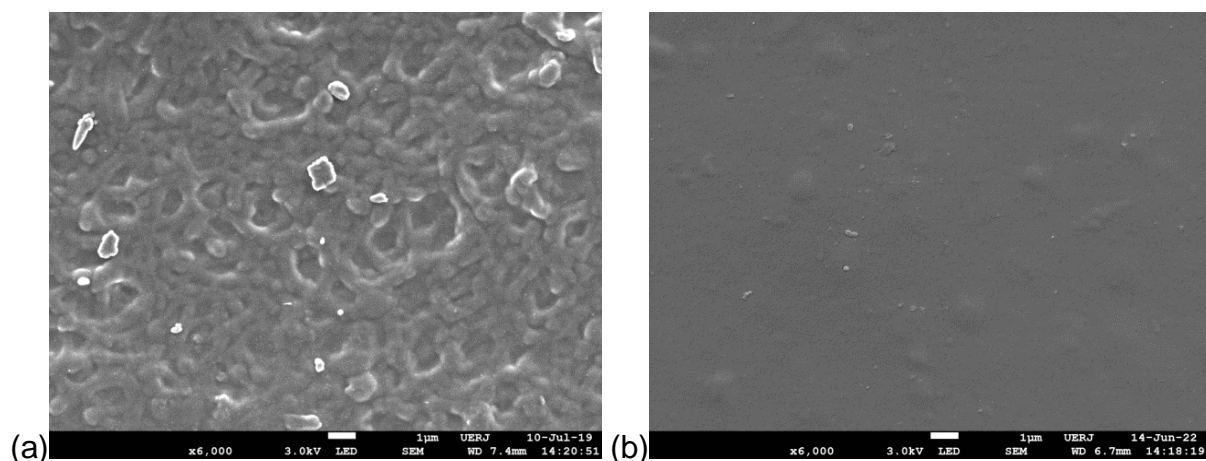
Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da face de espalhamento = 700 µm, tempo de reticulação = 24h e pH 7,0. superfície da membrana ampliada 6000 vezes.

Fonte: O autor, 2023.

Quando comparadas a membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (Figura 45a) com a membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> (Figura 45b) observou-se que a modificação dos suportes porosos (PES<sub>Micro</sub> e PES<sub>Ultra</sub>) formou superfície lisa e homogênea da membrana composta de Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub>, indicando que a membrana

comercial de PES<sub>Ultra</sub> não permitiu a passagem da solução de alginato de cálcio ao contrario da membrana comercial de PES<sub>Micro</sub> que a abertura permitiu a permeação da solução de alginato de cálcio portanto a formação da camada de alginato rugosa.

Figura 45 – Micrografias de SEM – destacando as irregularidades da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (a) e da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> (b).

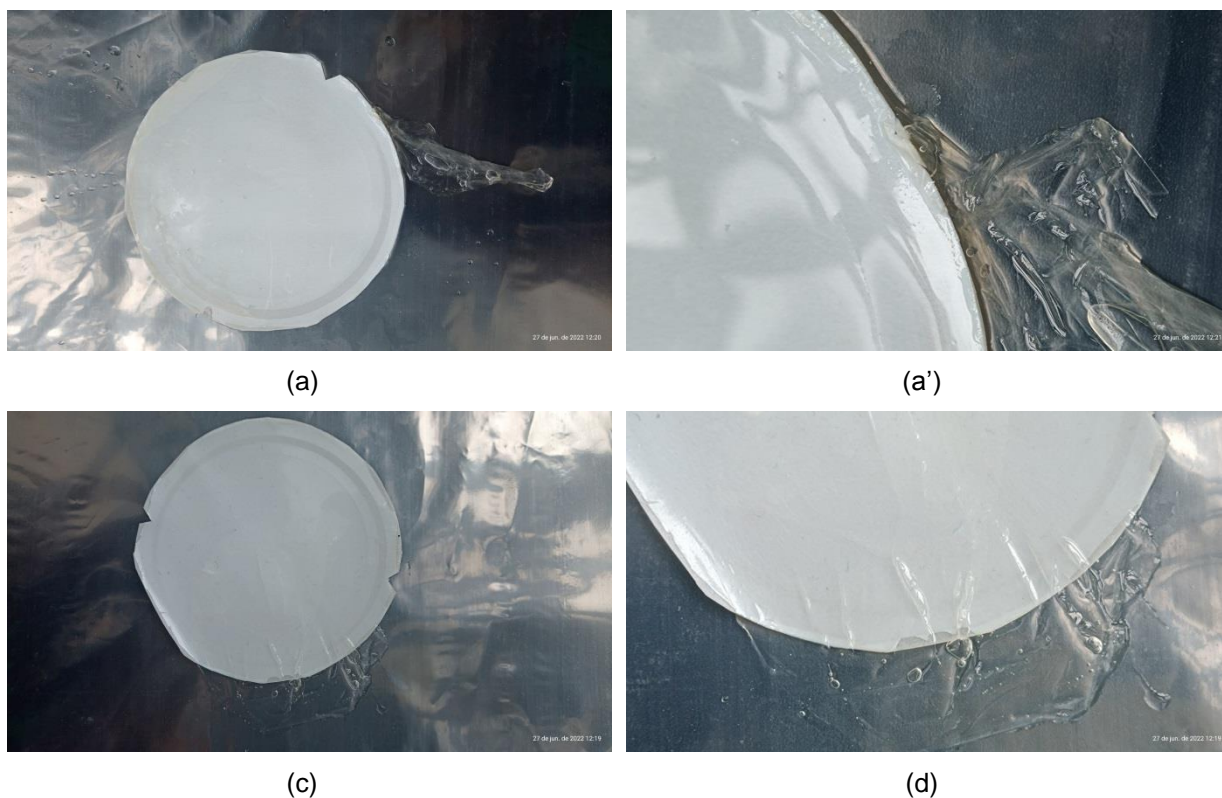


Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700  $\mu\text{m}$ , concentração da solução reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 3,0 % (m/v) e tempo de reticulação = 24h. (superfície da membrana ampliada 6000 vezes).

Fonte: O autor, 2023.

Na Figura 46 tem-se a fotografia de duas membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> (PES de ultrafiltração) após a realização do ensaio de permeação com água, na qual é possível observar que a camada de alginato de cálcio se desprendeu. O desprendimento da camada Alg-Ca apenas foi possível observar no momento da remoção da membrana compostas Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> da célula de permeação. Provavelmente, esse desprendimento foi induzido por uma sequência de aspectos, tais como: a pressão aplicada sobre a membrana compostas Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> no ensaio de permeação, a fraca interação entre as superfícies das camadas de Alg-Ca e PES<sub>Ultra</sub>, que não foi suficiente para manter estas camadas aderidas e a solução de alginato de cálcio que provavelmente não permeou transversalmente na membrana compostas Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub>, reduzindo essa aderência entre as camadas.

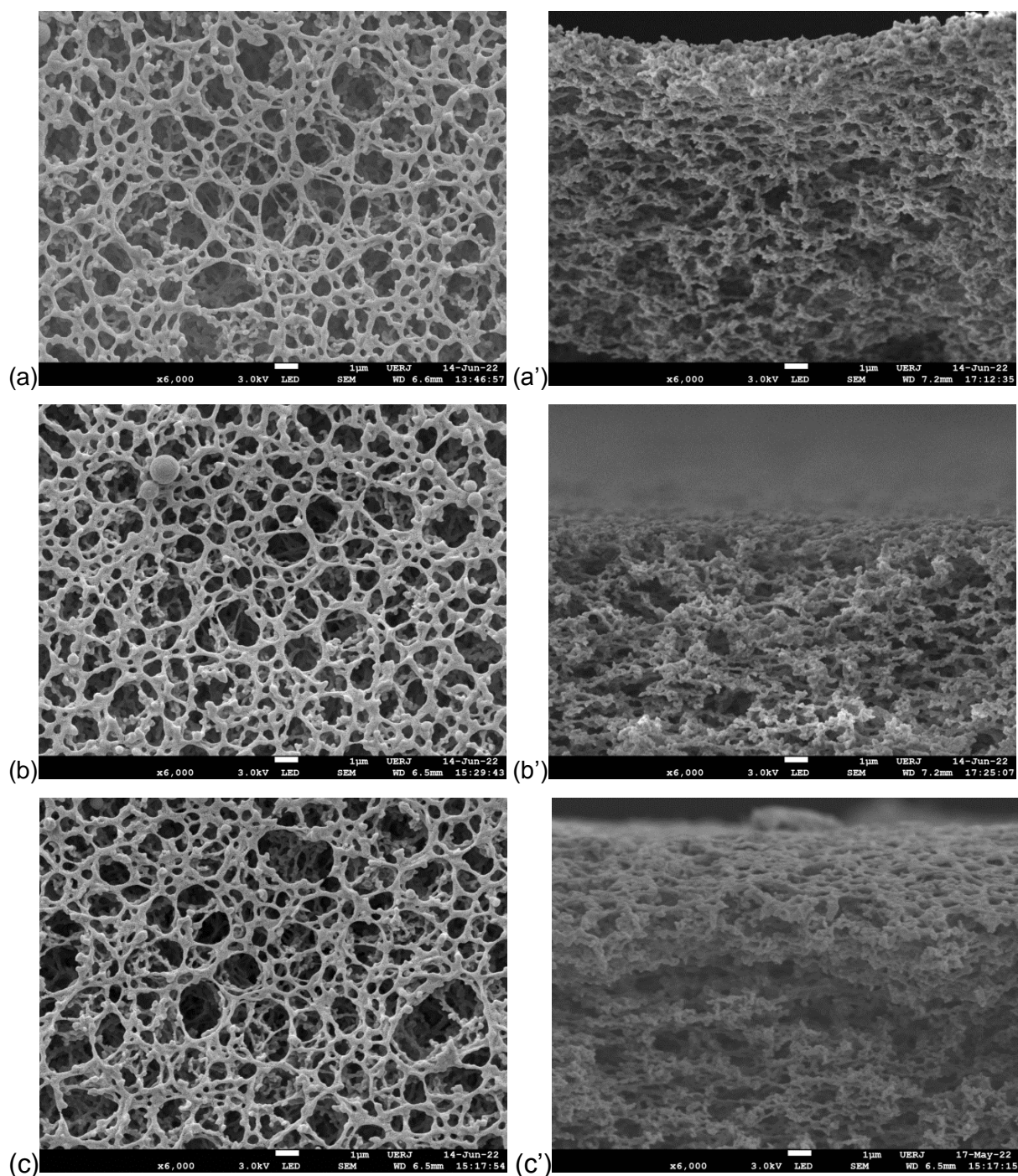
Figura 46 – Fotografias da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub>. (a) membrana 01 (a') detalhe, (b) membrana 02 (b') detalhe.



Fonte: O autor, 2023.

A Figura 47 mostra as imagens de microscopia de SEM da superfície e do perfil da membrana de ACE<sub>Micro</sub>. Deste modo, permite a comparação deste suporte poroso com as membranas compostas Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> formadas, após o espalhamento da solução de Alg-Ca. Sendo assim, é possível observar se ocorreu o recobrimento da superfície da membrana de PES<sub>Ultra</sub> com a camada de Alg-Ca.

Figura 47 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes da superfície (a, b e c) e do perfil (a', b' e c') da membrana comercial de Acetato de Celulose<sub>Micro</sub> (ACE<sub>Micro</sub>).



Dados: superfície da membrana ampliada 6000 vezes, (a e a') região 1, (b e b') região 2 e (c e c') região 3.

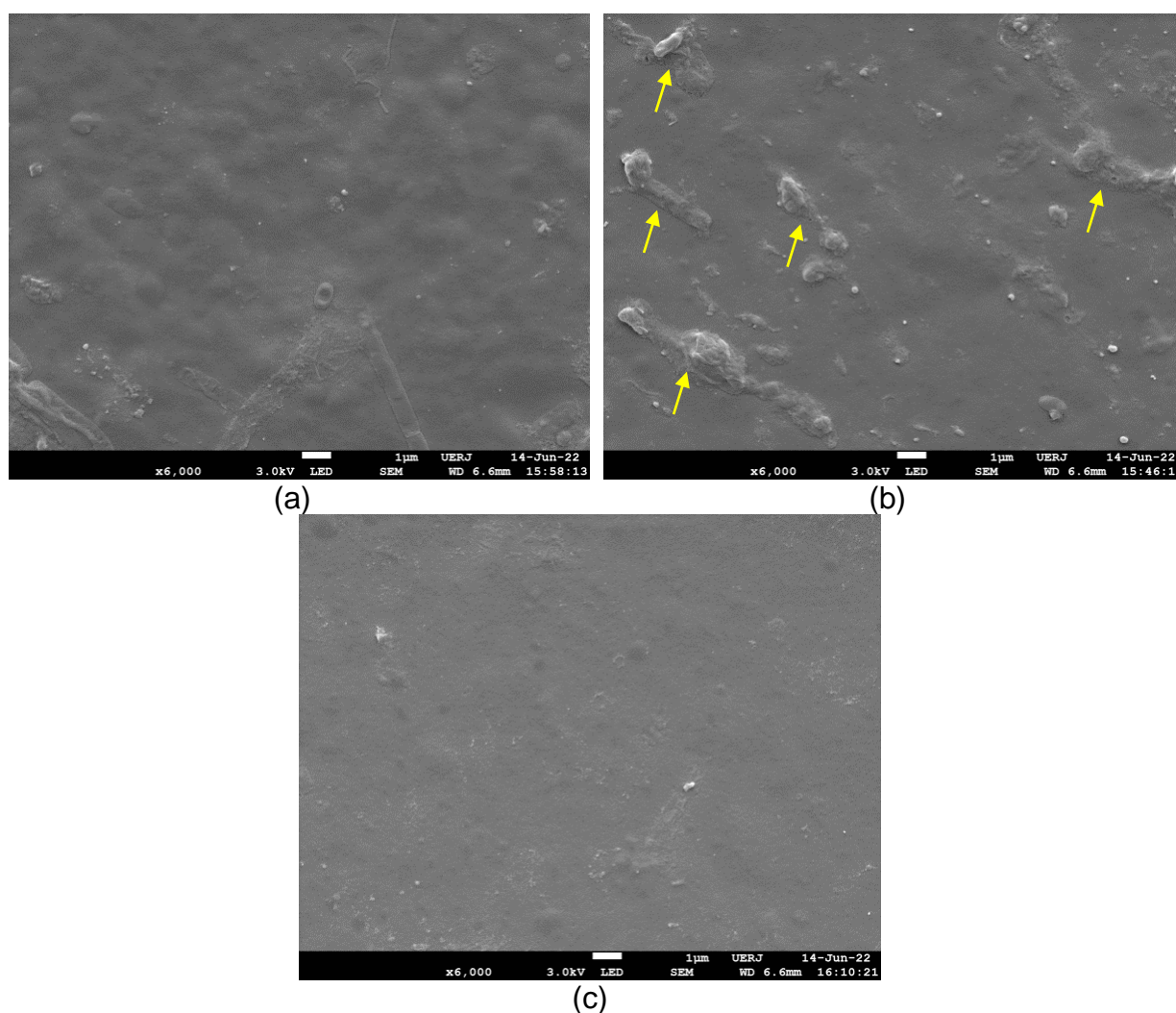
Fonte: O autor, 2023.

A Figura 48 apresenta as micrografias de SEM da superfície da membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub>, que foram preparadas com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 3,0 % (m/v) mantendo-se constante os demais parâmetros. A

análise de SEM foi realizada na membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 3,0 \%$  m/v), em três regiões distintas de uma mesma amostra, com o objetivo de verificar a uniformidade na morfologia.

A Figura 48 (superfície) da membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub>, quando foi comparada com a Figura 47a,b e c (superfície) da membrana comercial de ACE<sub>Micro</sub> foi possível verificar que o recobrimento da ACE<sub>Micro</sub> com o alginato de cálcio ocorreu de forma satisfatória, pois o alginato de cálcio formou uma superfície lisa e uniforme. Entretanto, na Figura 48b podem ser observadas algumas imperfeições atípicas (indicadas por setas amarelas).

Figura 48 – Micrografias de SEM em triplicata (a, b, c) das membranas compostas com membrana suporte de acetato de celulose de microfiltração.

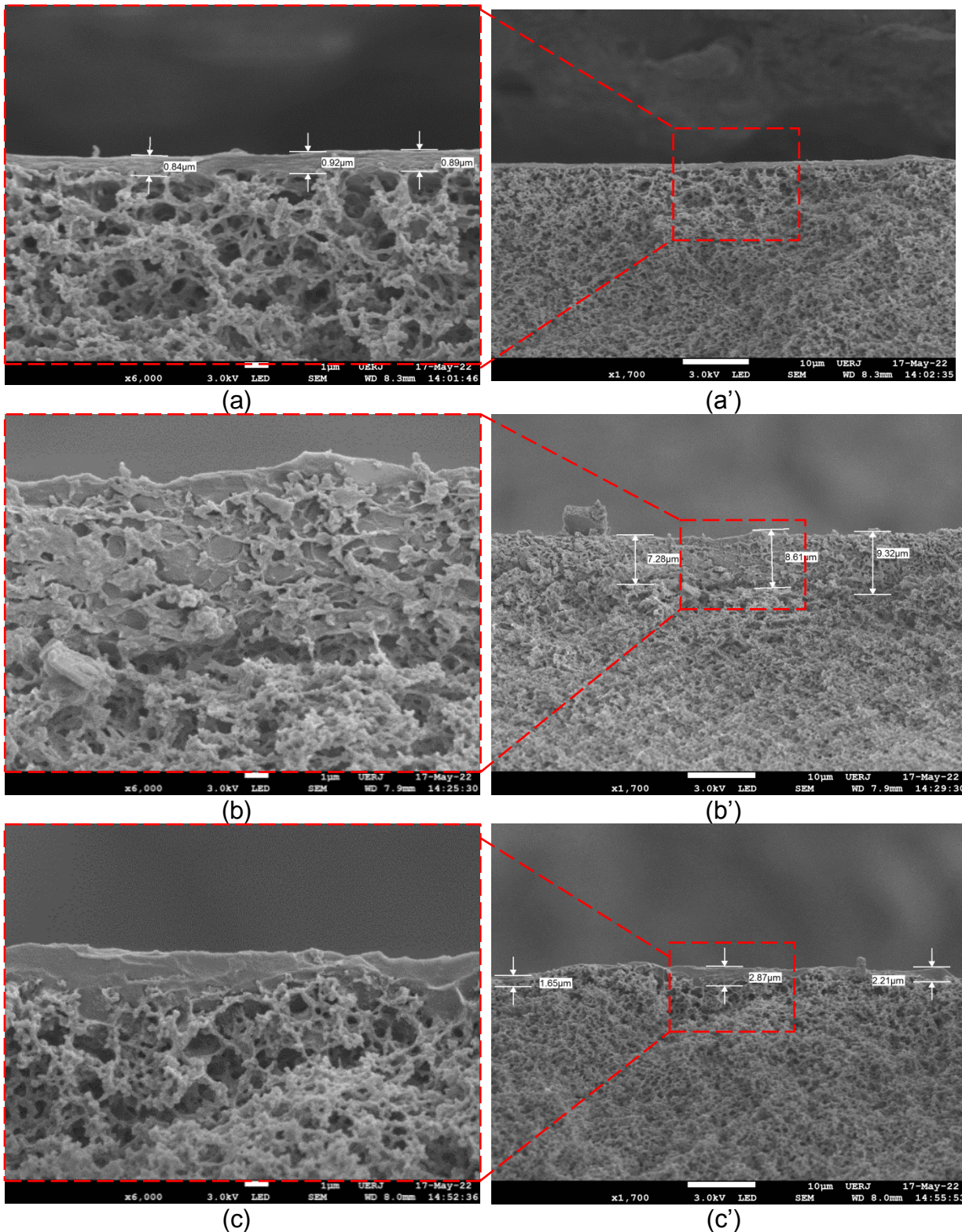


Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700 µm, concentração da solução do reticulante 3,0 % (m/v), tempo de reticulação = 24h e pH 7,0. (superfície da membrana ampliada 6000 vezes).

Fonte: O autor, 2023.

Na Figura 49 (perfil) da membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub>, nas três regiões estudadas, nota-se que formou uma camada densa de alginato de cálcio sobre a membrana comercial ACE<sub>Micro</sub>.

Figura 49 – Micrografias de SEM, de três regiões diferentes do perfil da membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub>, preparada com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) igual à 3,0 % (m/v): (a) região 1, (b) região 2, (c) região 3, destacando o detalhe das espessuras da camada de alginato de cálcio.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da face de espalhamento = 700 μm, tempo de

reticulação = 24h e pH 7,0. ((a, b, c) - perfil da membrana ampliada 6000 vezes e (a', b', c') perfil da membrana ampliada 1700 vezes com indicação da espessura da camada de alginato de cálcio).

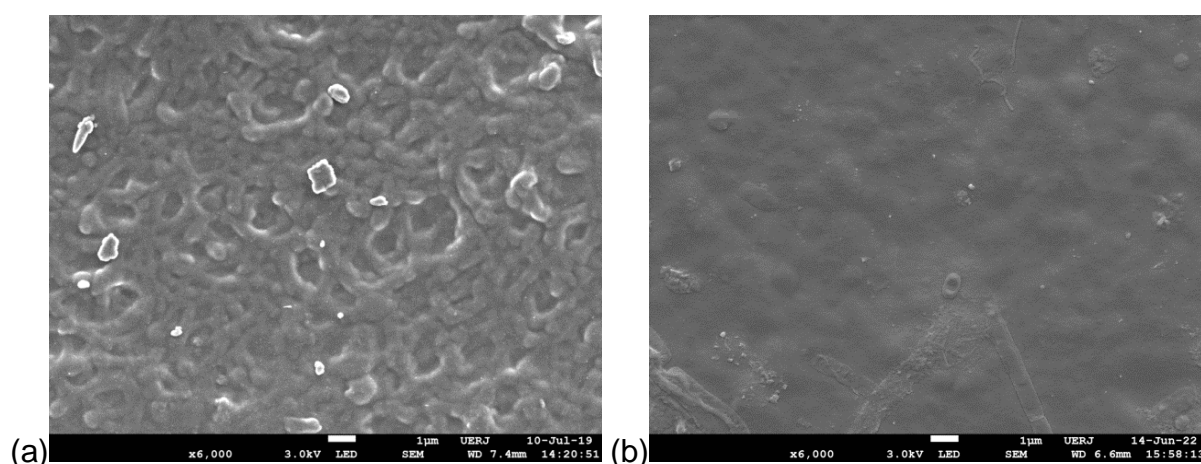
Fonte: O autor, 2023.

Entretanto, na Figura 49b pode-se observar que a solução de alginato permeou a membrana ACE<sub>Micro</sub>, provavelmente porque a abertura da membrana comercial de ACE<sub>Micro</sub> permitiu a permeação da solução de alginato de cálcio, devido as irregularidades no diâmetro dos poros observados na Figura 47a e c.

Quando comparadas as micrografias da superfície da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (Figura 50a) com a da membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> (Figura 50b) observou-se que a modificação dos suportes porosos de PES<sub>Micro</sub> para ACE<sub>Micro</sub> permitiu a formação da camada de alginato de cálcio de lisa e homogênea. Nota-se que a membrana PES<sub>Micro</sub> (Figura 51a) influenciou na formação de uma superfície rugosa da membrana composta de alg-Ca/ PES<sub>Micro</sub> apesar da membrana ACE<sub>Micro</sub> (Figura 51b) aparentemente apresentar abertura de poros irregulares. Esta rugosidade assim como a formação da estrutura esponjosa da membrana composta alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> provavelmente foi influenciada pela interação química do suporte poroso com a solução de alginato de cálcio.



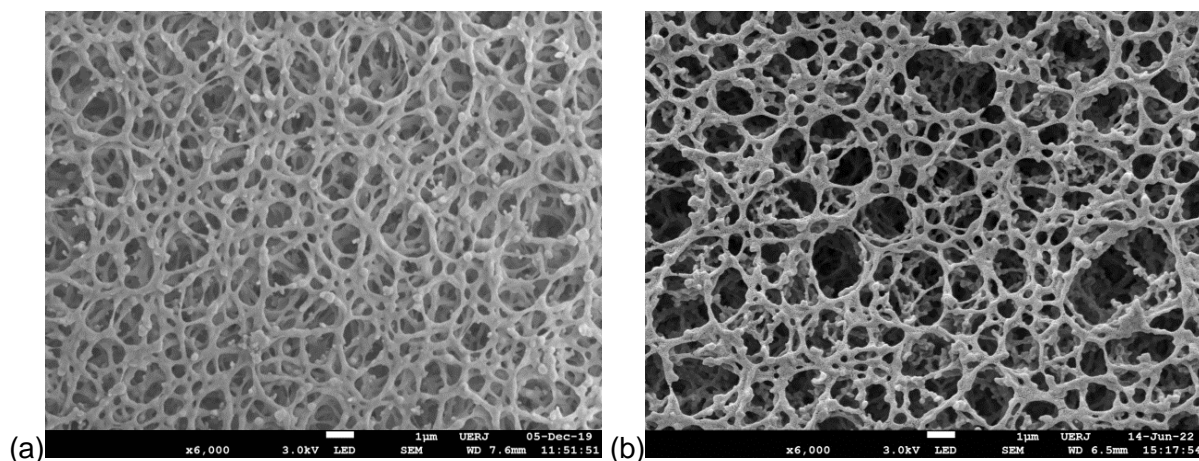
Figura 50 – Micrografias de SEM – destacando a morfologia da superfície das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (a) e da Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> (b).



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700  $\mu\text{m}$ , concentração da solução reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 3,0 % (m/v) e tempo de reticulação = 24h. (superfície da membrana ampliada 6000 vezes).

Fonte: O autor, 2023.

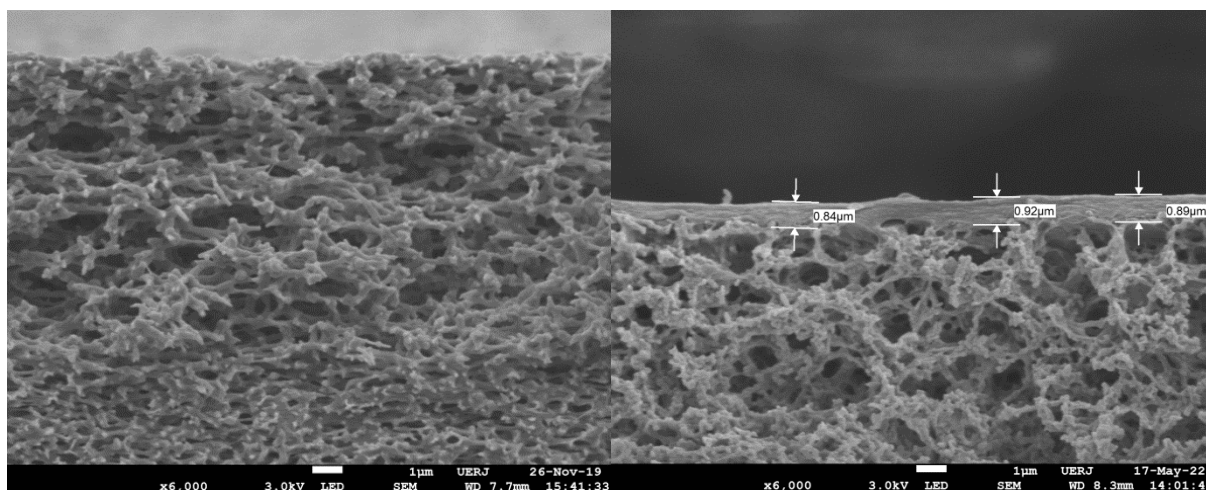
Figura 51 – Micrografias de SEM – comparando as superfícies das membranas comerciais PES<sub>Micro</sub> (a) e ACE<sub>Micro</sub>



Fonte: O autor, 2023.

Quando comparadas as micrografias de perfil da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (Figura 52a) com a da membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> (Figura 52b) observou-se que a modificação dos suportes porosos de PES<sub>Micro</sub> para ACE<sub>Micro</sub> formou-se estruturas muito diferentes. Enquanto a Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> formou uma estrutura porosa, a membrana Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> permitiu a formação da camada de alginato de cálcio sem poros, indicando que provavelmente tiveram boa compatibilidade química.

Figura 52 – Micrografias de SEM – comparando os perfis das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (a) e Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub>.

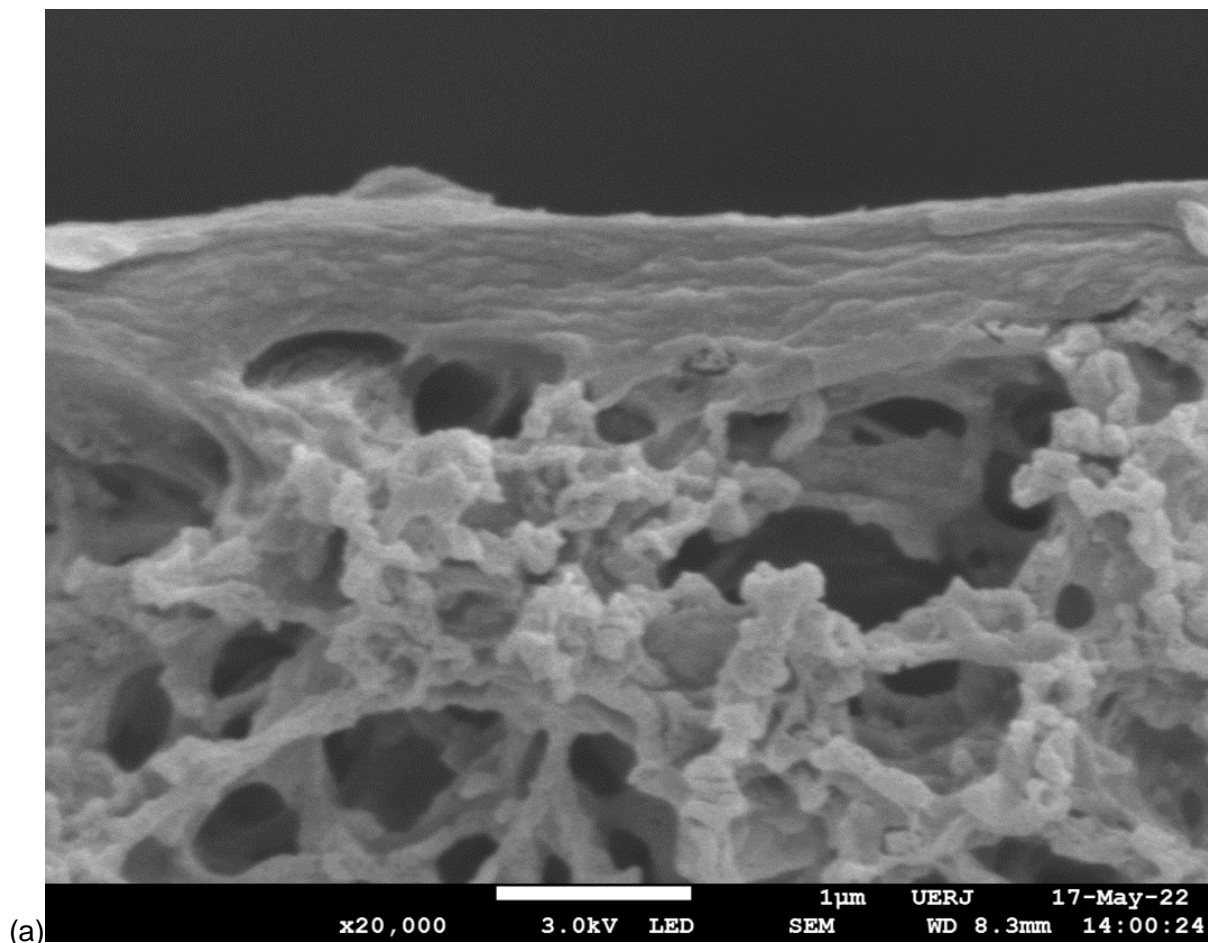


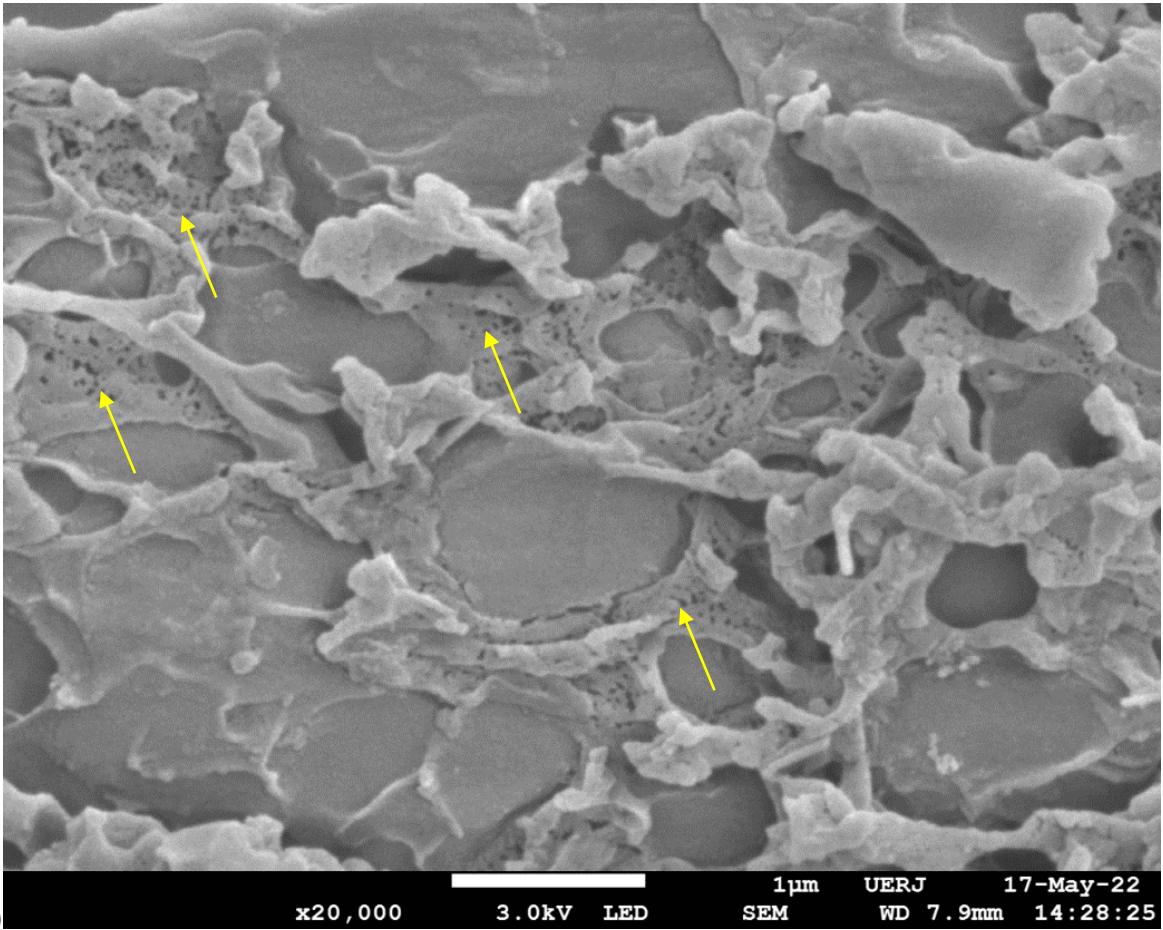
Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700  $\mu\text{m}$ , concentração da solução reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 3,0 % (m/v) e tempo de reticulação = 24h. (superfície da membrana ampliada 6000 vezes).

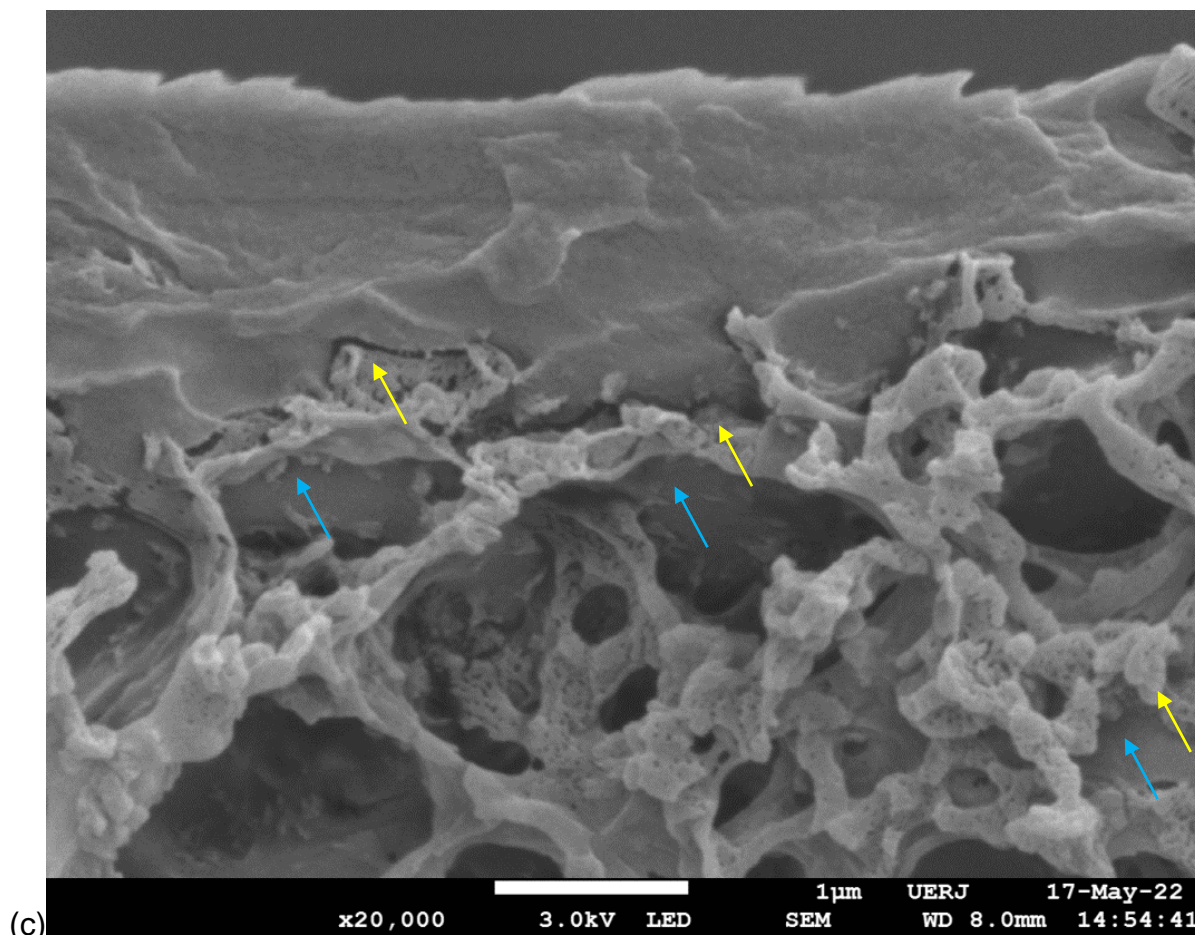
Fonte: O autor, 2023.

Na Figura 53 mostra-se as micrografias da mesma amostra da Figura 49, em três regiões distintas, que foi realizada na membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> e em ampliada 20000x. Na Figura 53c é possível observar tanto a camada de alginato formada quanto as regiões na qual a solução de alginato (indicado pela seta azul) permeou a membrana comercial de ACE<sub>Micro</sub> (indicado pela seta azul).

Figura 53 – Micrografias de SEM – destacando que a solução de Alg-Ca permeou na ACE<sub>Micro</sub> na formação da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (a) região 1, (b) região 2 e (c) região 3.



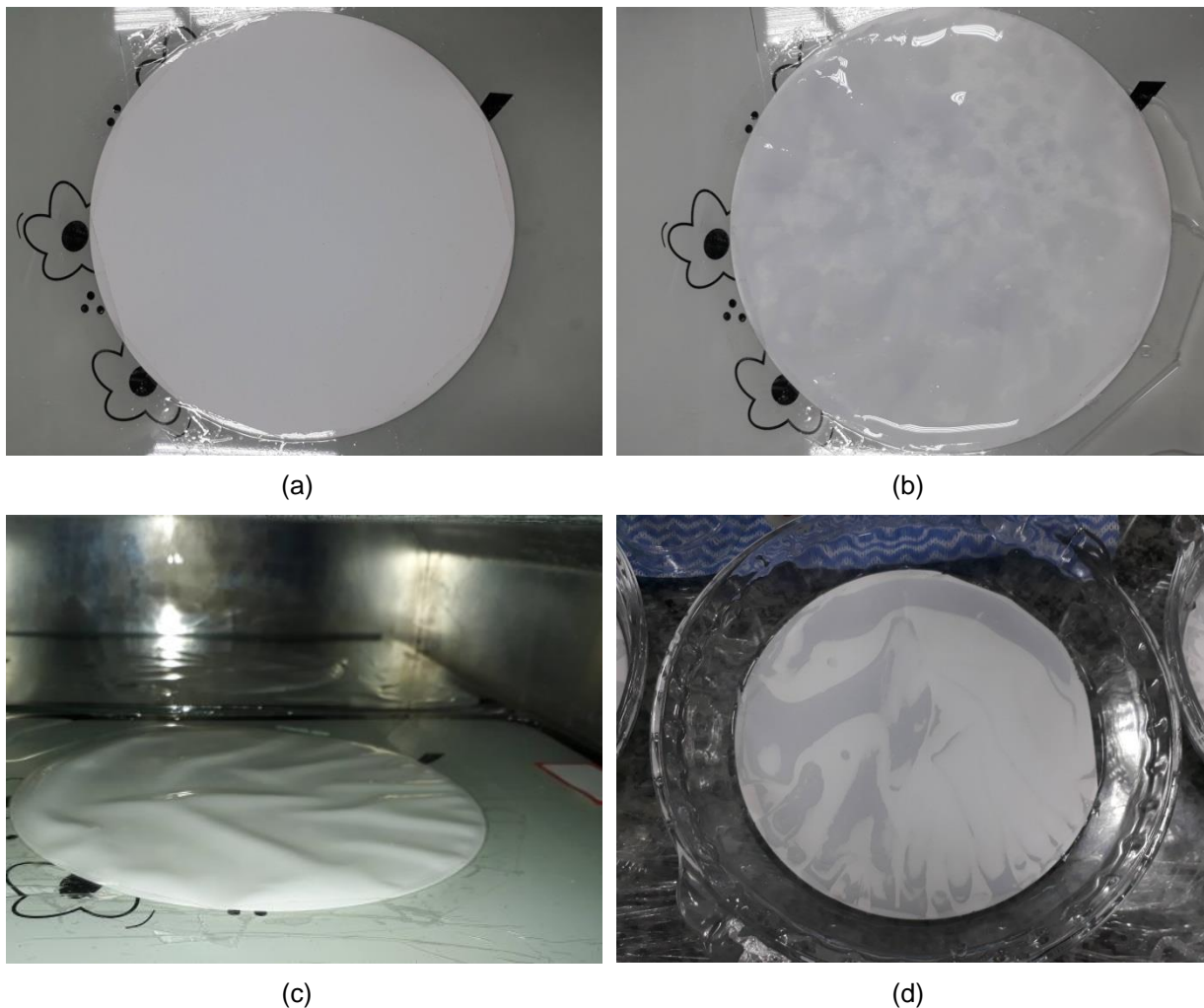




Fonte: O autor, 2023.

Na Figura 54 tem-se a fotografia da mesma membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> (ACE de microfiltração) nas seguintes etapas: 1) fixação da membrana comercial ACE na placa de vidro (Figura 54a), 2) após o espalhamento da solução de alginato de cálcio (Figura 54b), 3) instantes após a etapa 2 na estufa para secagem/formação da camada de alginato de cálcio (Figura 54c) e 4) imersa na solução reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) (Figura 54d). Após o espalhamento da solução de Alg-Ca (Figura 54b) foi possível observar que a membrana comercial permaneceu igual na Figura 54a. Entretanto, instantes após a membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> ter sido colocada na estufa começou a enrugar, fazendo com que a solução de alginato de cálcio, recém espalhada, escoasse/acumulasse em outra região, estas imperfeições formadas também pôde ser observada na membrana molhada na solução reticulante. Essas imperfeições na membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> devem ser mais bem estudadas, pois a camada de alginato de cálcio formada ficou como era esperado, uma camada densa.

Figura 54 – Fotografias da membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub>: (a) ACE<sub>Micro</sub> seca, (b) instantes após a etapa de espalhamento do Alg-Ca, (c) na estufa, (d) na solução reticulante.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700  $\mu\text{m}$ , concentração da solução reticulante ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) = 3,0 % (m/v), tempo de reticulação = 24h e pH=7,0.

Fonte: O autor, 2023.

#### **4.4.2. Avaliação da permeabilidade e determinação da massa molar de corte**

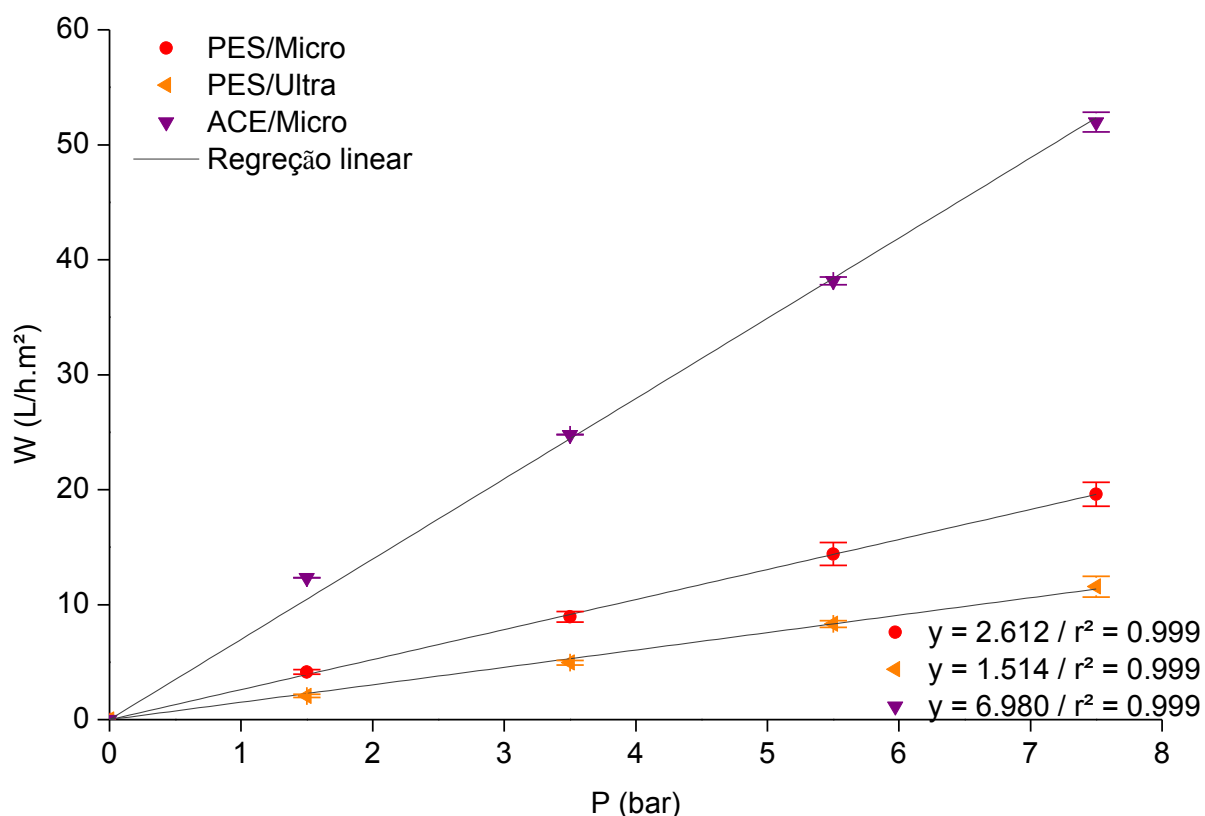
Segundo a teoria da separação por membrana nanofiltração, o tamanho médio dos poros e a propriedade de carga são dois parâmetros importantes que influenciam o desempenho na separação dos solutos. A MWCO da membrana foi determinada indiretamente passando soluções de um soluto neutro modelo de diferentes massas molares, ou seja, 180 (glicose), 342 (sacarose), 600 (PEG) e 1.000 (PEG) através da membrana e estudando o seu perfil de rejeição. Em geral, a MWCO de qualquer membrana é a massa molar, de qualquer soluto, que é rejeitado 90% pelas membranas (POLISETTI; RAY, 2020).

Na Figura 55 podem ser vistas as permeabilidades hidráulicas das membranas composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> e Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> preparadas com a concentração de reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) 3% (m/v). O valor obtido da permeabilidade hidráulica das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> e Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> foram 2,61 L/h.m<sup>2</sup>.bar, 1,51 L/h.m<sup>2</sup>.bar e 6,98 L/h.m<sup>2</sup>.bar, respectivamente. Estes valores estão dentro dos valores típicos esperados para membranas de NF. Como pode ser também observado na Figura 55, houve uma tendência de reduzir o fluxo de permeação e a permeabilidade hidráulica quando o suporte foi modificado de Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> para Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub>. Isto já era esperado, visto que a membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> formou uma camada de alginato de cálcio lisa e homogênea, provavelmente, devido a retenção das cadeias poliméricas sobre a superfície da membrana comercial PES<sub>Ultra</sub>. No entanto, essa correlação não se manteve, quando foi avaliado o fluxo de permeado da membrana compostas Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub>. Possivelmente, isso aconteceu devido à má formação da camada de alginato de cálcio em alguns pontos da membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub>, como mostrado na Figura 54. Provavelmente, a camada densa de alginato de cálcio, não se formou em toda extensão da membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> e pode ter indicado um “falso” valor de permeabilidade hidráulica, dentro da faixa de permeação de membranas de nanofiltração devido ao fluxo preferencial em algumas regiões. Esse no fluxo de permeação preferencial na membrana composta de compostas Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub>, prejudicaria a retenção dos solutos com massa molar esperado para membranas de nanofiltração. A etapa de determinação da MWCO não foi realizada para a membrana composta Alg-

Ca/ACE<sub>Micro</sub>, uma vez que o aumento do fluxo desta membrana e as fotografias da membrana composta (Figura 54) indicaram a má formação da membrana composta Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> e, conseqüentemente, ao falso valor de permeabilidade hidráulica.

Estão resumidas na Tabela 7 as eficiências em função da retenção de solutos, das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> e Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub>. Como pode ser observado, quando foi substituído o suporte poroso Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> e Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> a eficiência de retenção dos solutos mantiveram-se iguais, reduzindo o fluxo de permeado para a membrana de ultrafiltração.

Figura 55 – Gráfico da avaliação da permeabilidade hidráulica da membrana composta de Alg-Ca com suporte poroso de PES<sub>Micro</sub>, PES<sub>Ultra</sub> e ACE<sub>Micro</sub>.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da faca de espalhamento = 700 μm, concentração da solução reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 3,0 % (m/v), tempo de reticulação = 24h e pH=7,0.

Fonte: O autor, 2023.

A alteração do suporte de microfiltração para o de ultrafiltração reduziu a capacidade de permeação da solução de alginato através do suporte poroso ainda na etapa de preparo da membrana composta. No entanto, o que se pôde observar com os dados de rejeição de soluto foi que a estrutura formada pela camada de



alginato de cálcio e, conseqüentemente, a membrana composta atingiram um limite de alteração da estrutura formada e que a alteração do suporte não influenciou de forma significativa.

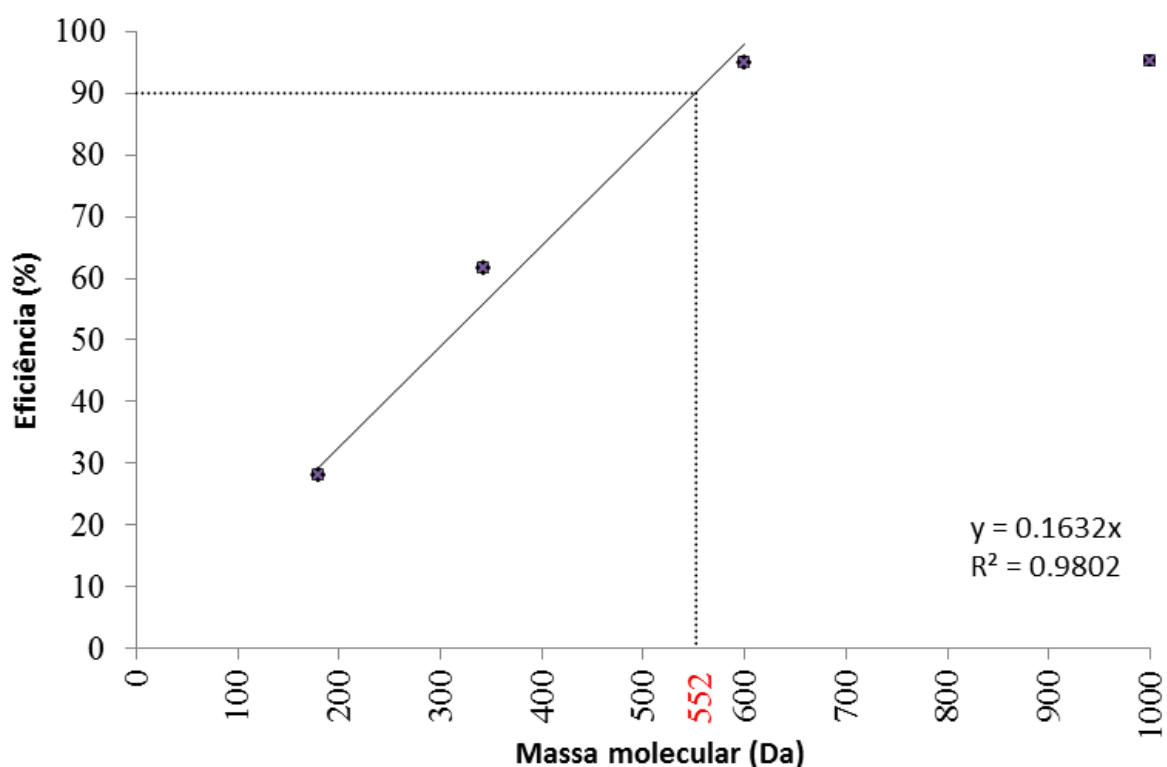
Tabela 12 – Dados do fluxo e da eficiência de retenção de soluto

Suporte poroso	Eficiência de retenção de soluto (%)		Fluxo de permeado (L/h m <sup>2</sup> )	
	PES <sub>Micro</sub>	PES <sub>Ultra</sub>	PES <sub>Micro</sub>	PES <sub>Ultra</sub>
Glicose	28	23	14,3±0,5	8,3±0,1
Sacarose	62	59	14,4±0,1	8,3±0,1
PEG 600	95	93	14,1±0,1	8,1±0,1
PEG 1000	95	94	14,1±0,1	8,1±0,1

Fonte: O autor, 2023.

Os gráficos de rejeição das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> e Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> versus massa molar são mostrados nas Figuras 56 e 57.

Figura 56 – Gráfico da retenção de soluto da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>.



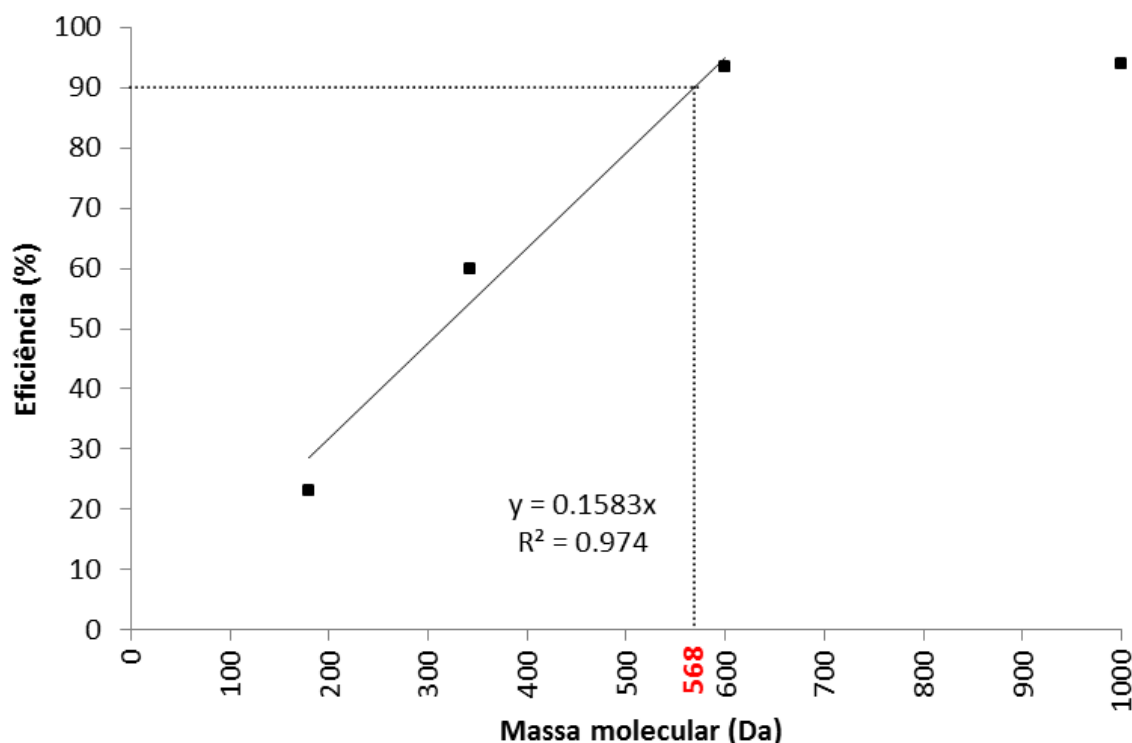
Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da face de espalhamento = 700 μm, concentração da solução reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 3,0 % (m/v), tempo de reticulação = 24h e pH=7,0.

Fonte: O autor, 2023.

A MWCO das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> e Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> foi estudada nas seguintes condições operacionais: pressão operacional de 5,5 bar e temperatura ambiente. Observa-se na Figura 56 que a membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> tem valor de MWCO de 552 Da, e na Figura 57 a membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> tem valor de MWCO de 568 Da indicando que as MWCO estão dentro da faixa das membranas de nanofiltração. Estes resultados estão de acordo com a literatura.

CHEN *et al.*, 2010, 2011 trabalharam com os reticulantes glutaraldeído e epícloridrina, no preparo das membranas composta de alginato e obtiveram MWCO de aproximadamente 625 Da e 700 Da (condições operacionais: soluções aquosas de 1,0 g/L de glicose, sacarose e PEG (MW 600–1000) Da a 25°C sob 10 bar), respectivamente. As MWCO's encontradas por CHEN *et al.*, 2010, 2011 corroboram com a MWCO estudada nesta Tese.

Figura 57 – Gráfico da retenção de soluto da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub>.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da face de espalhamento = 700 μm, concentração da solução reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 3,0 % (m/v), tempo de reticulação = 24h e pH=7,0.

Fonte: O autor, 2023.

As permeabilidades hidráulicas das membranas comerciais encontram-se na faixa de 4 – 19 L/h.m<sup>2</sup>bar em uma ampla faixa de MWCO conforme indica a Tabela 8.

Tabela 13 – Características de membranas de nanofiltração comerciais.

<b>Membrana comercial</b>	<b>Camada ativa</b>	<b>MWCO (Da)</b>	<b>Permeabilidade hidráulica (L/m<sup>2</sup> h bar)</b>	<b>Fabricante</b>
Desal-5 DK	Poliamida	150–300	4.2 – 4.5 (MORTENSEN <i>et al.</i> , 2017) 5.5 (LOH <i>et al.</i> , 2022)	GE osmonics
NF270	Poliamida	150–200	16.2–19 (CAI; SCHÄFER, 2020) 16.6–17.7 (MORTENSEN <i>et al.</i> , 2017) 15.8–18.2(SUEB <i>et al.</i> , 2017) 15.2 (COOPER <i>et al.</i> , 2020)	DOW-Filmtec
NTR7450	polietersulfona sulfonada	600–800	8.1–9.2 (MORTENSEN <i>et al.</i> , 2017) 7.3–10.9 (SUEB <i>et al.</i> , 2017)	Nitto-Denko
NP030	polietersulfona	400–600	~8.1 (MORTENSEN <i>et al.</i> , 2017) 7.0–10.3 (SUEB <i>et al.</i> , 2017) ~4.27 (KÖSE-MUTLU, 2021) >1 (TUNDIS <i>et al.</i> , 2018)	Microdyn-Nadir
NP010	polietersulfona	~1000	15.23 (KÖSE-MUTLU, 2021) 14 (TUNDIS <i>et al.</i> , 2018)	Microdyn-Nadir

Fonte: O autor, 2023.

Quando se compara a permeabilidade hidráulica (Figura 55) e a MWCO (Figuras 56 e 57) das membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> e Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> com as membranas comerciais (Tabela 8), tem-se que as permeabilidades hidráulicas e a MWCO das membranas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> (2,6L/h.m<sup>2</sup>bar/552 Da) e Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> (1,5 L/h.m<sup>2</sup>bar/568 Da) são inferiores às das membranas comerciais, indicando que apesar de serem classificadas como membranas de nanofiltração, o seu

desempenho precisa ser melhorado para alcançar um melhor compromisso entre a permeabilidade e a seletividade. Além disso, o suporte poroso de ultrafiltração não alterou significativamente como esperado, a retenção de soluto.

Altos fluxos de água são desejáveis em processos de separação por membrana por razões econômicas; deste modo, a camada densa de alginato na membrana composta deve ser o mais fina possível. A membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> devido as interações, que podem ser repulsão (discutidas no tópico da análise de NMR) formou uma camada anisotrópica de alginato de cálcio de espessura  $8,24 \pm 0,96 \mu\text{m}$  sobre o suporte poroso de PES. As propriedades de separação e taxas de permeação da membrana são determinadas pela camada superficial (BAKER, 2004).

#### **4.4.3. Avaliação da retenção da eritromicina pela membrana composta**

A fim de se avaliar o desempenho da membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, a eficiência de remoção da eritromicina foi estudada com concentração de 10 mg/L sob pressão operacional de 5,5 bar e fluxo de permeado de  $14,1 \pm 0,1 \text{ L/h.m}^2$  (pH da solução igual 7,0). O resultado da rejeição da eritromicina para a membrana Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> foi de 92%. He *et al.* (2020), Wu *et al.* (2022), Xia *et al.* (2022) e Yao *et al.* (2022) em seus estudos desenvolveram membranas de nanofiltração e estudaram a remoção da eritromicina. A remoção de eritromicina encontrada por He *et al.* (2020) foi de 91% com as seguintes condições operacionais: concentração de 50 mg/L sob pressão operacional de 6 bar e fluxo de permeado de  $115,2 \text{ L/h.m}^2$ . Wu *et al.* (2022) também estudou a remoção da eritromicina, com as seguintes condições operacionais: concentração de 500 mg/L sob pressão operacional de 4,8 bar e fluxo de permeado de  $244,8 \text{ L/h.m}^2$ , e obteve 91,7% de remoção da eritromicina. Já a remoção da eritromicina estudada por Xia *et al.* (2022) foi de 90% ele empregou as seguintes condições operacionais: concentração de 100 mg/L sob pressão operacional de 4 bar e fluxo de permeado de  $57,6 \text{ L/h.m}^2$ . E em seu estudo Yao *et al.* (2022) encontrou 94,8% de remoção da eritromicina (condições operacionais: concentração de 100 mg/L sob pressão operacional de 7 bar e fluxo de permeado de  $98 \text{ L/h.m}^2$ ).

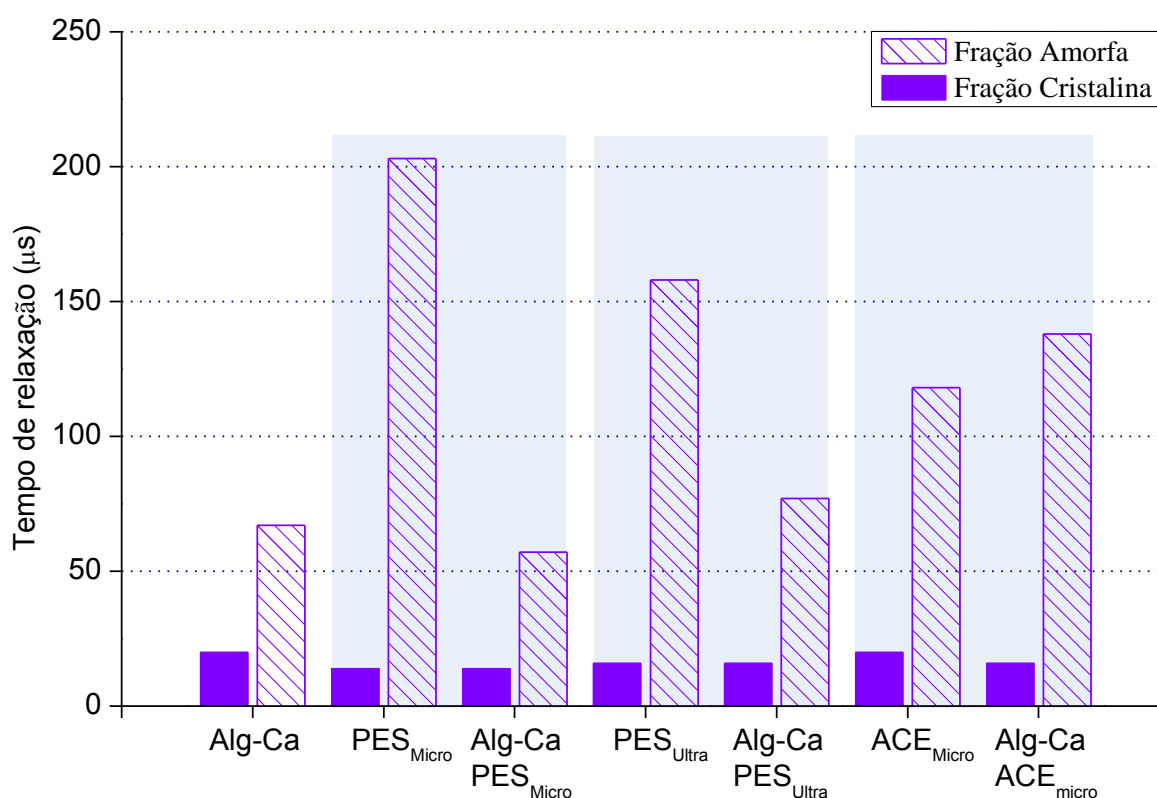
Ressalto, que apesar de utilizadas diferentes condições operacionais, a

remoção da eritromicina encontrada nesta tese, está dentro da faixa de remoção da eritromicina encontrada por He *et al.* (2020), Wu *et al.* (2022), Xia *et al.* (2022) e Yao *et al.* (2022), o que indica que a membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> é eficiente para remoção da eritromicina.

#### **4.4.4. Ressonância magnética nuclear de baixo campo (LF-NMR) das membranas compostas**

A técnica espectrométrica de NMR de campo baixo foi usada para estimar a cristalinidade do polímero (KULAGINA *et al.*, 2011). Os prótons de regiões cristalinas e amorfas possuem mobilidade diferente, estes contribuem para diferentes linhas no espectro de <sup>1</sup>H NMR. A integração de cada linha fornece informações sobre como a porção cristalina e amorfa (CIOICA *et al.*, 2013; FRANZONI *et al.*, 2022). Com a teoria dos sinais de RMN desenvolvida por Kulagina *et al.* (2011) é possível determinar as frações das fases cristalina e amorfa nos polímeros biodegradáveis pelo método de relaxometria de NMR.

Figura 58 – Tempo de relaxamento realizado pela técnica de LF-NMR.

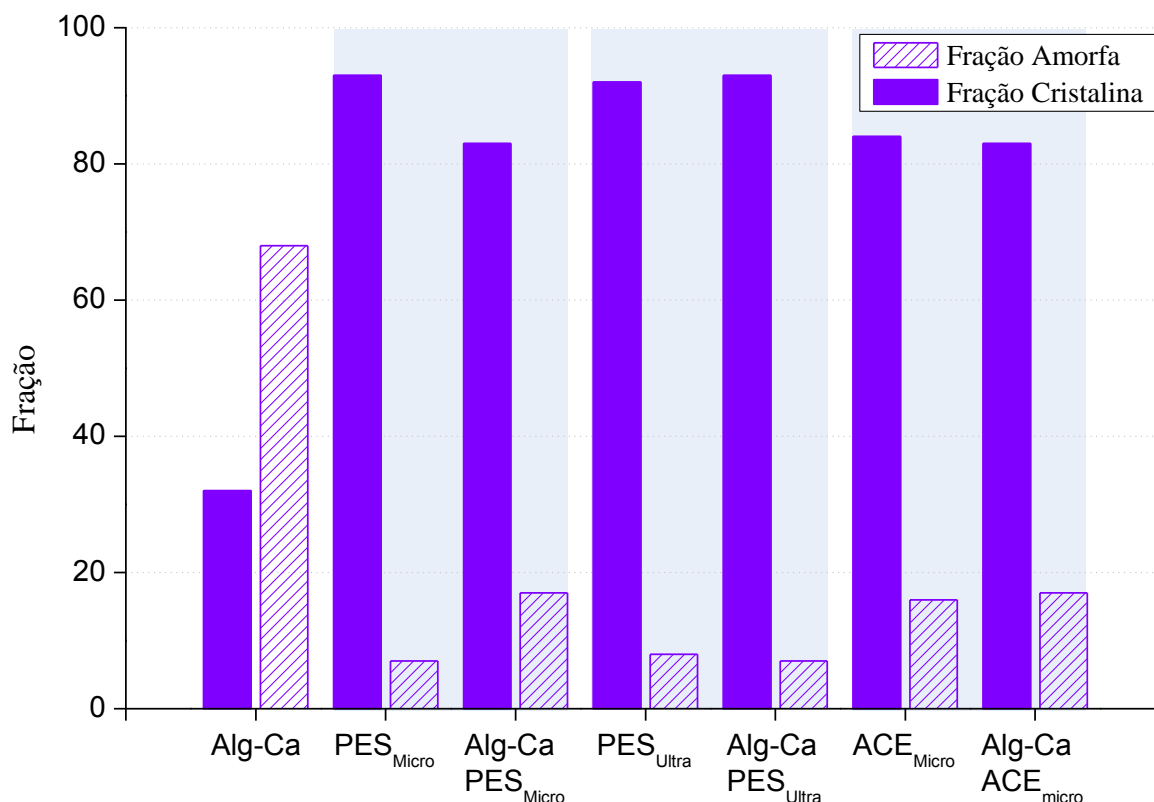


Fonte: O autor, 2023.

A característica específica do método de relaxamento magnético nuclear é que o sinal de relaxamento de RMN em sólidos é causado principalmente por interações diretas spin-spin (dipolo-dipolo), e contém informações integrais sobre a estrutura das unidades monoméricas (relaxamento spin-spin) e organização supramolecular (relaxamento spin-rede, difusão de spin) (CIOICA *et al.*, 2013).

Quando o polímero não possui fase cristalina, como é o caso do alginato de cálcio, mas possuem regiões que limitam a mobilidade das cadeias poliméricas esta técnica pôde ser usada para ajudar a elucidar as interações. Observa-se que a contribuição amorfa reduziu com a mudança dos suportes porosos PES<sub>Ultra</sub> e PES<sub>Micro</sub>, enquanto o comportamento inverso é observado para a contribuição cristalina. Quando comparamos a membrana comercial PES<sub>Micro</sub> e a membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, nota-se que tanto o tempo de relaxamento, quanto as proporções de fração cristalina e fração amorfa alteraram indicando que houve uma interação entre as camadas deste sistema.

Figura 59 – Proporção das frações cristalina e amorfa realizadas pela técnica de LF-NMR.



Fonte: O autor, 2023.

Avaliando a Figura 59 observou-se que os resultados de tempo de relaxação corroboram com o percentual de fração cristalina e fração amorfa. Nota-se também que a interação entre as camadas PES<sub>Micro</sub> e Alg-Ca mostraram-se mais efetiva. A interação entre as camadas de PES<sub>Micro</sub> e Alg-Ca pode ser qualificada como repulsão eletrostática. Assim, elucidando a formação das estruturas esponjosas na camada de alginato de cálcio. Corroborando com as imagens de SEM, que se manteve com uma estrutura esponjosa e constante em todo estudo, com algumas variações devido ao aumento da disponibilidade de cargas negativas na camada de alginato de cálcio. Quando o suporte poroso foi alterado por acetato de celulose, observou-se a formação da camada densa, indicando que não foi o escoamento da solução de alginato de cálcio pela estrutura da PES a responsável pela formação da estrutura porosa, pois em ambas as membranas compostas ocorreram o escoamento da solução do alginato de cálcio através do suporte poroso.

Tabela 14 – Dados do NMR na fase sólida

Membrana	Tempo de relaxamento ( $\mu$ s)		Fração cristalina (%)	Fração Amorfa (%)
	Fração cristalina	Fração Amorfa		
Alg-Cálcio	20	67	32	68
Acetato	14	118	84	16
Acetato/ Alg-Ca	14	138	83	17
PES ultra	16	158	92	8
PES ultra/ Alg-Ca	16	77	93	7
PES Micro	20	203	93	7
PES Micro/ Alg-Ca	16	57	83	17

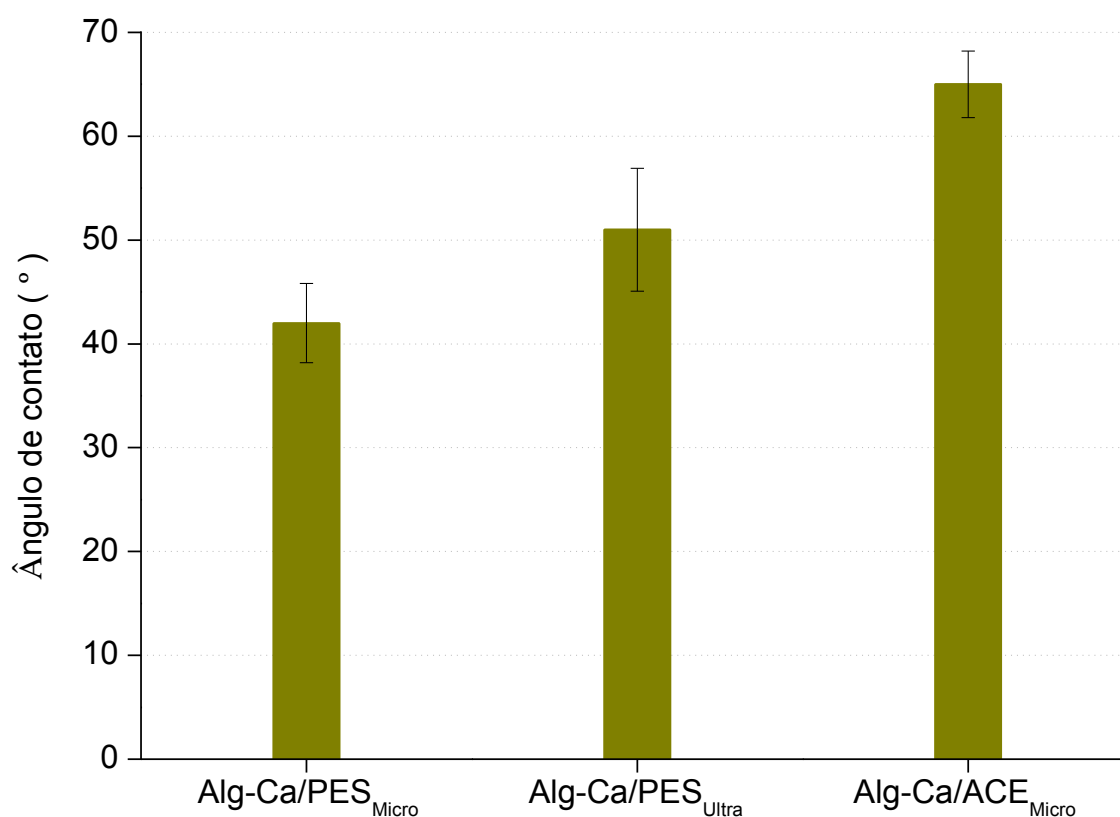
Fonte: O autor, 2023.



#### 4.4.5. Ângulo de contato

O ângulo de contato com a água foi medido para verificar a hidrofiliicidade das membranas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> e Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> (Figura 60).

Figura 60 – Gráfico do ângulo de contato das membranas compostas com suporte poroso microfiltração de PES microfiltração, PES ultrafiltração e acetato de celulose.



Dados: concentração da solução de alginato = 0,7% (m/v); concentração da solução pré-reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 1,0 % (m/v); espessura da face de espalhamento = 700 μm, concentração da solução reticulante (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) = 3,0 % (m/v), tempo de reticulação = 24h e pH=7,0.

Fonte: O autor, 2023.

O desempenho da membrana está intimamente ligado as suas propriedades da superfície, ou seja, a sua natureza hidrofílica e à presença de grupos polares, como carboxila e hidroxila (AMIRI *et al.*, 2020; COLBURN *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2023). Essa propriedade da membrana composta favorece não apenas a sua permeabilidade, mas também a dessorção de sujeiras na superfície (TANG *et al.*, 2020). Conforme apresentado na Figura 60, as membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> e Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> obtiveram ângulos de contato com a

água de  $42 \pm 4^\circ$ ,  $51 \pm 6^\circ$  e  $65 \pm 3^\circ$  consistente com os relatos da literatura (KANG *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2023; LIU *et al.*, 2023), indicando que as membranas compostas apresentam características hidrofílicas. Os resultados apresentados para as membranas compostas Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub>, Alg-Ca/PES<sub>Ultra</sub> e Alg-Ca/ACE<sub>Micro</sub> (Figura 60) corroboram com a teoria do Modelo de Wenzel, que assegura que a rugosidade potencializa as características de hidrofílicidade da superfície da membrana (GHIASI *et al.*, 2019; KOULIVAND *et al.*, 2020b).

## CONCLUSÕES

Nesta Tese foi estudada a formação da camada de alginato da membrana composta de alginato de cálcio/PES<sub>Micro</sub> avaliando: a concentração da solução de cloreto de cálcio e o pH da solução de alginato de sódio, na formação do filme de alginato que foi suportado na membrana comercial. A membrana que apresentou melhores resultados nas micrografias de SEM e comportamento satisfatório de permeabilidade hidráulica e MWCO foi preparada com concentração de alginato de sódio de 0,7% (m/v), concentração de cloreto de cálcio de 3,0 % (m/v), tempo de reticulação de 24 h à 30 °C e pH igual a 7,0.

Concluiu-se também que a MWCO foi de 552 Da e a permeabilidade hidráulica 2,6 L/h.m<sup>2</sup>.bar. Assim, essa membrana composta de Alg/PES<sub>Micro</sub> reticulada com cálcio pode ser utilizada com sucesso para fins de nanofiltração.

A porosidade do suporte (microfiltração e ultrafiltração) de PES não influenciou a formação da camada de alginato de cálcio. Com relação à composição dos suportes (PES e acetato de celulose) na formação da camada de alginato de cálcio sobre o suporte, concluiu-se que a PES<sub>Micro</sub> favoreceu a formação das estruturas esponjosas na camada de alginato de cálcio. No suporte acetato de celulose observou-se a formação da camada densa.

A remoção de eritromicina foi de 92% pela membrana composta Alg-Ca/PES<sub>Micro</sub> que se destacou com a melhor performance nesta Tese, indicando que a membrana composta é eficiente para a remoção da eritromicina.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Analisando as questões apresentadas durante o desenvolvimento desta Tese algumas sugestões podem ser listadas para que trabalhos futuros aprimorem as características morfológicas e de desempenho das membranas compostas desenvolvidas neste estudo:

- Testar outras metodologias de preparo da membrana composta com suporte de acetato de celulose visando a formação de uma pele com menos defeito.
- Testar o agente formador de poros na formação da camada seletiva de alginato de cálcio com suporte poroso de ACE, com o objetivo de aumentar a permeabilidade hidráulica e a rejeição de solutos simultaneamente.
- Investigar o efeito da interação entre o suporte de PES e o Alg-Ca no recobrimento do suporte e na espessura da camada seletiva formada visando uma menor espessura da camada seletiva diminuindo assim a resistência ao transporte e reduzindo o aparecimento de defeitos na pele.
- Investigar a eficiência de remoção de diferentes concentrações de eritromicina pela membrana

## REFERÊNCIAS

- ABURABIE, J. H.; PUSPASARI, T.; PEINEMANN, K.-V. Alginate-based membranes: Paving the way for green organic solvent nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 596, p. 117615, 2020.
- ACERO, J. L. *et al.* Elimination of Selected Emerging Contaminants by the Combination of Membrane Filtration and Chemical Oxidation Processes. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, n. 5, p. 139, 2015.
- ADOOR, S. G. *et al.* Exploration of nanocomposite membranes composed of phosphotungstic acid in sodium alginate for separation of aqueous–organic mixtures by pervaporation. **Separation and Purification Technology**, v. 113, p. 64–74, 2013.
- AGLIO, T. DE C. *et al.* O mercado de óleos essenciais no brasil e no mundo na última década. **Química Nova**, v. 45, n. 8, p. 959–976, 2022.
- AKBARI, A. *et al.* Novel sulfonated polyamide thin-film composite nanofiltration membranes with improved water flux and anti-fouling properties. **Desalination**, v. 377, p. 11–22, 2016.
- ALBORNOS, L. L. *et al.* Degradation and mineralization of erythromycin by heterogeneous photocatalysis using SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> structured catalysts: Activity and stability. **Chemosphere**, v. 268, p. 128858, 2021.
- ALDOSSARY, H. A. *et al.* Wound dressing candidate materials based on casted films of cellulose acetate modified with zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>), and gallium oxide (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). **Materials Today Communications**, v. 34, p. 105299, 2023.
- AMIRI, S. *et al.* Fabrication and characterization of a novel polyvinyl alcohol-graphene oxide-sodium alginate nanocomposite hydrogel blended PES nanofiltration membrane for improved water purification. **Separation and Purification Technology**, v. 250, p. 117216, 2020.
- AMY, G. *et al.* Removal of micropollutants by NF/RO membranes. **Water Supply**, v. 5, n. 5, p. 25–33, 2005.
- AZANU, D. *et al.* Occurrence and risk assessment of antibiotics in water and lettuce in Ghana. **Science of The Total Environment**, v. 622–623, p. 293–305, 2018.
- BADIGER, H. *et al.* Thin film composite sodium alginate membranes for dehydration of acetic acid and isobutanol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 6, p. 40018 (1 of 9), 2014.
- BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2nd. ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- BAKER, R. W.; LOW, B. T. Membrane Separation. In: **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. [S.l.] Elsevier, 2015.
- BANO, S. *et al.* Chlorine resistant binary complexed NaAlg/PVA composite membrane for nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 137, n. 1, p. 21–27, 2014.

BATCHU, S. R. *et al.* Photodegradation of antibiotics under simulated solar radiation: Implications for their environmental fate. **Science of The Total Environment**, v. 470–471, p. 299–310, 2014.

BELTRÁN, F. J.; AGUINACO, A.; GARCÍA-ARAYA, J. F. Application of Ozone Involving Advanced Oxidation Processes to Remove Some Pharmaceutical Compounds from Urban Wastewaters. **Ozone: Science & Engineering**, v. 34, n. 1, p. 3–15, 2012.

BIERHALZ, A. C. K. *et al.* Effect of calcium and/or barium crosslinking on the physical and antimicrobial properties of natamycin-loaded alginate films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, n. 2, p. 494–501, 2014.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e conseqüências. **Quimica Nova**, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.

BIRCH, G. F. *et al.* Emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, a food additive and pesticides) in waters of Sydney estuary, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 97, n. 1–2, p. 56–66, 2015.

CAI, Y.-H.; SCHÄFER, A. I. Renewable energy powered membrane technology: Impact of solar irradiance fluctuation on direct osmotic backwash. **Journal of Membrane Science**, v. 598, p. 117666, 2020.

CAO, X.-L. *et al.* High-permeability and anti-fouling nanofiltration membranes decorated by asymmetric organic phosphate. **Journal of Membrane Science**, v. 617, p. 118667, 2021.

CARVALHO, A. L. *et al.* AFM analysis of the surface of nanoporous membranes: application to the nanofiltration of potassium clavulanate. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 10, p. 3356–3369, 2011.

CHEN, M. *et al.* Removal of heavy metal ions from water by calcium alginate hydrogel nanofiltration membrane with high anti-fouling performance. **Polymer Materials Science & Engineering**, v. 32, n. 8, p. 99–103, 2016.

CHEN, X. *et al.* Study of sodium alginate/polysulfone composite nanofiltration membrane. **Desalination and Water Treatment**, v. 18, n. 1–3, p. 198–205, 2010.

CHEN, X. *et al.* A novel composite nanofiltration (NF) membrane prepared from sodium alginate/polysulfone by epichlorohydrin cross-linking. **Desalination and Water Treatment**, v. 30, n. 1–3, p. 146–153, 2011.

CHEN, Y. *et al.* A tight nanofiltration membrane with multi-charged nanofilms for high rejection to concentrated salts. **Journal of Membrane Science**, v. 537, p. 407–415, 2017.

CHEN, Y. *et al.* Fabrication of high performance nanofiltration membranes based on the interfacial polymerization regulated by the incorporation of dextran nanoparticles. **Desalination**, v. 519, p. 115308 (1–12), 2021.

CIOICA, N. *et al.* NMR relaxation investigation of the native corn starch structure with plasticizers. **Journal of Molecular Structure**, v. 1044, p. 128–133, 2013.

CISNEROS-ZEVALLOS, L.; KROCHTA, J. M. Internal Modified Atmospheres of Coated Fresh Fruits and Vegetables: Understanding Relative Humidity Effects. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 6, p. 1990–1995, 2002.

COLBURN, A. *et al.* Cellulose-graphene quantum dot composite membranes using ionic liquid. **Journal of Membrane Science**, v. 556, p. 293–302, 2018.

COOPER, J. *et al.* High-Value Organic Acid Recovery from First-Generation Bioethanol Dunder Using Nanofiltration. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 26, p. 11940–11952, 2020.

CRUZ, L.; MATEUS, N.; DE FREITAS, V. pH-regulated interaction modes between cyanidin-3-glucoside and phenylboronic acid-modified alginate. **Carbohydrate Polymers**, v. 280, p. 119029, 2022.

CUONG, D. M. *et al.* Review: Source, fate, toxicological effect and removal technology of pharmaceuticals in the environment. **Geosystem Engineering**, v. 14, n. 1, p. 35–42, 2011.

DAEMI, H.; BARIKANI, M. Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles. **Scientia Iranica**, v. 19, n. 6, p. 2023–2028, 2012.

DAI, R. *et al.* Tuning the primary selective nanochannels of MOF thin-film nanocomposite nanofiltration membranes for efficient removal of hydrophobic endocrine disrupting compounds. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 16, n. 4, p. 40 (1–13), 2022.

DARVISHMANESH, S. *et al.* General model for prediction of solvent permeation through organic and inorganic solvent resistant nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 334, n. 1–2, p. 43–49, 2009.

DUTCZAK, S. M. *et al.* Composite capillary membrane for solvent resistant nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 372, n. 1–2, p. 182–190, 2011.

EBELE, A. J.; ABDALLAH, M. A.-E.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, v. 3, n. 1, p. 1–16, 2017.

EL-AASSAR, A. M. Polysulfone/Polyvinyl alcohol thin film nano-composite membranes: synthesis, characterization and application for desalination of saline groundwater. **Journal of Applied Sciences Research**, v. 8, n. 7, p. 3811–3822, 2012.

EPA, U. S. **Fact Sheet: Final Third Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL 3)**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-3-ccl-3#chemical-list>>. Acesso em: 11 set. 2022.

EPA, U. S. **Technical Fact Sheet - N-nitroso-dimethylamine (NDMA)**, 2014. Disponível em: <[https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/ffrrofactsheet\\_contaminant\\_ndma\\_january2014\\_final.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/ffrrofactsheet_contaminant_ndma_january2014_final.pdf)>. Acesso em: 11 set. 2022

ESMAEILI, M. *et al.* Performance and Morphology Evaluation of Thin Film Composite

Polyacrylonitrile/Polyamide Nanofiltration Membranes Considering the Reaction Time. **Journal of Water Chemistry and Technology**, v. 40, n. 4, p. 219–227, 2018.

FARRÉ, M. J. *et al.* Determination of 15 N-nitrosodimethylamine precursors in different water matrices by automated on-line solid-phase extraction ultra-high-performance-liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1458, p. 99–111, 2016.

FRANZONI, M. B. *et al.* NMR characterization of structure and moisture sorption dynamics of damaged starch granules. **Carbohydrate Polymers**, v. 285, p. 119220, 2022.

GAO, J. *et al.* Bioinspired modification of layer-stacked molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) membranes for enhanced nanofiltration performance. **ACS Omega**, v. 4, n. 2, p. 4012–4022, 2019.

GAO, P. *et al.* Impacts of coexisting antibiotics, antibacterial residues, and heavy metals on the occurrence of erythromycin resistance genes in urban wastewater. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 99, n. 9, p. 3971–3980, 2015.

GARCÍA-VAQUERO, N. *et al.* Comparison of drinking water pollutant removal using a nanofiltration pilot plant powered by renewable energy and a conventional treatment facility. **Desalination**, v. 347, p. 94–102, 2014.

GEISE, G. M.; PAUL, D. R.; FREEMAN, B. D. Fundamental water and salt transport properties of polymeric materials. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 1, p. 1–42, 2014.

GHIASI, S. *et al.* Effect of surface charge and roughness on ultrafiltration membranes performance and polyelectrolyte nanofiltration layer assembly. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 580, p. 123753, 2019.

GRACIA-LOR, E.; SANCHO, J. V.; HERNÁNDEZ, F. Multi-class determination of around 50 pharmaceuticals, including 26 antibiotics, in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 16, p. 2264–2275, 2011.

GUO, C.; ZHOU, L.; LV, J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 21, n. 7, p. 449–456, 2013.

GUO, F. *et al.* Occurrence, Distribution, and Risk Assessment of Antibiotics in the Aquatic Environment of the Karst Plateau Wetland of Yangtze River Basin, Southwestern China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 12, p. 7211, 2022.

GUO, H. *et al.* Does hydrophilic polydopamine coating enhance membrane rejection of hydrophobic endocrine-disrupting compounds? **Environmental Science and Technology Letters**, v. 3, n. 9, p. 332–338, 2016a.

GUO, H. *et al.* A highly selective surface coating for enhanced membrane rejection of endocrine disrupting compounds: Mechanistic insights and implications. **Water**



**Research**, v. 121, p. 197–203, 2017.

GUO, J. *et al.* Preparation and dye filtration property of electrospun polyhydroxybutyrate–calcium alginate/carbon nanotubes composite nanofibrous filtration membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 161, p. 69–79, 2016b.

HAMZA, R. A.; IORHEMEN, O. T.; TAY, J. H. Occurrence, impacts and removal of emerging substances of concern from wastewater. **Environmental Technology & Innovation**, v. 5, p. 161–175, 2016.

HE, B. *et al.* High performance polyamide nanofiltration membranes enabled by surface modification of imidazolium ionic liquid. **Journal of Membrane Science**, v. 608, p. 118202, 2020.

HOA, P. T. P. *et al.* Antibiotic contamination and occurrence of antibiotic-resistant bacteria in aquatic environments of northern Vietnam. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 15, p. 2894–2901, 2011.

HOSSEINABADI, S. R. *et al.* Organic solvent nanofiltration with Grignard functionalised ceramic nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 454, p. 496–504, 2014.

HU, M. *et al.* Facile preparation of antifouling nanofiltration membrane by grafting zwitterions for reuse of shale gas wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 276, p. 119310, 2021.

HUANG, R. Y. M.; PAL, R.; MOON, G. Y. Characteristics of sodium alginate membranes for the pervaporation dehydration of ethanol–water and isopropanol–water mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 160, n. 1, p. 101–113, 1999.

HUANG, S. *et al.* Surface modification of nanofiltration membranes to improve the removal of organic micropollutants: Linking membrane characteristics to solute transmission. **Water Research**, v. 203, p. 117520 (1–10), 2021.

JIA, J. *et al.* Occurrence and distribution of antibiotics and antibiotic resistance genes in Ba River, China. **Science of The Total Environment**, v. 642, p. 1136–1144, 2018.

JIANG, W. *et al.* Assessment of source water contamination by estrogenic disrupting compounds in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 2, p. 320–328, 2012.

JUN, B.-M.; LEE, H. K.; KWON, Y.-N. Acid-catalyzed hydrolysis of semi-aromatic polyamide NF membrane and its application to water softening and antibiotics enrichment. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p. 419–430, 2018.

KANG, Y. *et al.* PIP/TMC interfacial polymerization with electrospray: novel loose nanofiltration membrane for dye wastewater treatment. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 32, p. 36148–36158, 2020.

KASHIMA, K.; IMAI, M. Selective diffusion of glucose, maltose, and raffinose through calcium alginate membranes characterized by a mass fraction of guluronate. **Food and Bioproducts Processing**, v. 102, p. 213–221, 2017.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. **Water Research**, v. 42, n. 13, p. 3498–3518, 2008.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water Research**, v. 43, n. 2, p. 363–380, 2009.

KAY, P. *et al.* Widespread, routine occurrence of pharmaceuticals in sewage effluent, combined sewer overflows and receiving waters. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 1447–1455, 2017.

KNAPP, C. W. *et al.* Evidence of increasing antibiotic resistance gene abundances in archived soils since 1940. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 2, p. 580–587, 2010.

KOHN, R. Ion binding on polyuronates - alginate and pectin. **Pure and Applied Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 371–397, 1975.

KONG, F. *et al.* Nanofiltration membrane with substrate incorporated amine-functionalized graphene oxide for enhanced petrochemical wastewater and shale gas produced water desalination. **Desalination**, v. 517, p. 115246 (1–12), 2021.

KÖSE-MUTLU, B. Natural organic matter and sulphate elimination from rainwater with nanofiltration technology and process optimisation using response surface methodology. **Water Science and Technology**, v. 83, n. 3, p. 580–594, 2021.

KOULIVAND, H. *et al.* Development of carbon dot-modified polyethersulfone membranes for enhancement of nanofiltration, permeation and antifouling performance. **Separation and Purification Technology**, v. 230, p. 115895, 2020a.

KOULIVAND, H. *et al.* Novel antifouling and antibacterial polyethersulfone membrane prepared by embedding nitrogen-doped carbon dots for efficient salt and dye rejection. **Materials Science and Engineering: C**, v. 111, p. 110787, 2020b.

KULAGINA, T. P. *et al.* Determination of structural and dynamic characteristics of biodegradable polymers by the NMR relaxation method. **Russian Journal of Physical Chemistry B**, v. 5, n. 4, p. 674–680, 2011.

KWAK, S.-Y. *et al.* Correlations of chemical structure, atomic force microscopy (AFM) morphology, and reverse osmosis (RO) characteristics in aromatic polyester high-flux RO membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 132, n. 2, p. 183–191, 1997.

KWAK, S.-Y.; WOO IHM, D. Use of atomic force microscopy and solid-state NMR spectroscopy to characterize structure-property-performance correlation in high-flux reverse osmosis (RO) membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 158, n. 1–2, p. 143–153, 1999.

LI, F. *et al.* Surface modification of PES ultrafiltration membrane by polydopamine coating and poly(ethylene glycol) grafting: Morphology, stability, and anti-fouling. **Desalination**, v. 344, p. 422–430, 2014.

- LI, H. *et al.* Improving Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> separation performance of polyamide nanofiltration membrane by swelling-embedding-shrinking strategy. **Journal of Membrane Science**, v. 669, p. 121321, 2023.
- LI, J. *et al.* A new insight to the effect of calcium concentration on gelation process and physical properties of alginate films. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 12, p. 5791–5801, 2016.
- LI, X. *et al.* Fouling behavior of polyethersulfone ultrafiltration membranes functionalized with sol–gel formed ZnO nanoparticles. **RSC Advances**, v. 5, n. 63, p. 50711–50719, 2015.
- LIN, Y. C. *et al.* Enhancing the hydrophilicity and biofoulant removal ability of a PVDF ultrafiltration membrane via  $\pi$ - $\pi$  interactions as measured by AFM. **Journal of Membrane Science**, v. 641, p. 119874, 2022.
- LINARES, R. V. *et al.* Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane. **Water Research**, v. 45, n. 20, p. 6737–6744, 2011.
- LIU, L. *et al.* A nanofiltration membrane with outstanding antifouling ability: Exploring the structure-property-performance relationship. **Journal of Membrane Science**, v. 668, p. 121205, 2023.
- LIU, X. *et al.* High-performance nanofiltration membrane for dyes removal: Blending Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-HNTs nanocomposites into poly(vinylidene fluoride) matrix. **Journal of Dispersion Science and Technology**, p. 1–10, 2019.
- LIU, Y. *et al.* Novel sulfonated thin-film composite nanofiltration membranes with improved water flux for treatment of dye solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 394–395, p. 218–229, 2012.
- LOH, C. Y. *et al.* Simultaneous phosphate recovery and sodium removal from brackish aquaculture effluent via diafiltration-nanofiltration process. **Chemosphere**, v. 307, p. 136104, 2022.
- LOW, K. *et al.* Prevalence and risk assessment of antibiotics in riverine estuarine waters of Larut and Sangga Besar River, Perak. **Journal of Oceanology and Limnology**, v. 39, n. 1, p. 122–134, 2021.
- LUO, Y. *et al.* Occurrence and Transport of Tetracycline, Sulfonamide, Quinolone, and Macrolide Antibiotics in the Haihe River Basin, China. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 5, p. 1827–1833, 2011.
- LV, Y. *et al.* Novel nanofiltration membrane with ultrathin zirconia film as selective layer. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p. 265–271, 2016.
- LV, Y. *et al.* Nanocomposite membranes via the codeposition of polydopamine/polyethylenimine with silica nanoparticles for enhanced mechanical strength and high water permeability. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 3, p. 2966–2972, 2017.
- LV, Y. *et al.* Nanocomposite membranes of polydopamine/electropositive nanoparticles/polyethyleneimine for nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 545, p. 99–106, 2018.

MACHADO, M. D.; SOARES, E. V. Sensitivity of freshwater and marine green algae to three compounds of emerging concern. **Journal of Applied Phycology**, v. 31, n. 1, p. 399–408, 2019.

MAMO, J. *et al.* Fate of NDMA precursors through an MBR-NF pilot plant for urban wastewater reclamation and the effect of changing aeration conditions. **Water Research**, v. 102, p. 383–393, 2016.

MARCHETTI, P. *et al.* Molecular separation with organic solvent nanofiltration: a critical review. **Chemical reviews**, v. 114, n. 21, p. 10735–806, 2014.

MATILAINEN, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 80, n. 4, p. 351–365, 2010.

MATONGO, S. *et al.* Pharmaceutical residues in water and sediment of Msunduzi River, KwaZulu-Natal, South Africa. **Chemosphere**, v. 134, p. 133–140, 2015.

MIRALLES-CUEVAS, S. *et al.* Removal of microcontaminants from MWTP effluents by combination of membrane technologies and solar photo-Fenton at neutral pH. **Catalysis Today**, v. 252, p. 78–83, 2015.

MIRALLES-CUEVAS, S. *et al.* Strategies for reducing cost by using solar photo-Fenton treatment combined with nanofiltration to remove microcontaminants in real municipal effluents: Toxicity and economic assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 161–170, 2017a.

MIRALLES-CUEVAS, S. *et al.* Combination of nanofiltration and ozonation for the remediation of real municipal wastewater effluents: Acute and chronic toxicity assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 442–451, 2017b.

MO, Y. *et al.* Improved Antifouling Properties of Polyamide Nanofiltration Membranes by Reducing the Density of Surface Carboxyl Groups. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 24, p. 13253–13261, 2012.

MORTHENSEN, S. T. *et al.* Separation of xylose and glucose using an integrated membrane system for enzymatic cofactor regeneration and downstream purification. **Journal of Membrane Science**, v. 523, p. 327–335, 2017.

MOTTA, A. R. P. DA *et al.* Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: Revisão. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 15–26, 2013.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996.

NASROLLAHI, N. *et al.* Preparation and characterization of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane modified with a CuO/ZnO nanocomposite to improve permeability and antifouling properties. **Separation and Purification Technology**, v. 192, p. 369–382, 2018.

NGHIEM, L. D. *et al.* Effects of organic and colloidal fouling on the rejection of two pharmaceutically active compounds (PhACs) by nanofiltration processes: role of membrane foulants. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 4–6, p. 633–642,

2013.

NGHIEM, L.; SCHÄFER, A.; ELIMELECH, M. Nanofiltration of hormone mimicking trace organic contaminants. **Separation Science and Technology**, v. 40, n. 13, p. 2633–2649, 2005.

NIESTĘPSKI, S. *et al.* The emergence of antimicrobial resistance in environmental strains of the *Bacteroides fragilis* group. **Environment International**, v. 124, p. 408–419, 2019.

NIGIZ, F. U.; DOGAN, H.; HILMIOGLU, N. D. Pervaporation of ethanol/water mixtures using clinoptilolite and 4A filled sodium alginate membranes. **Desalination**, v. 300, p. 24–31, 2012.

OLIVAS, G. I.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Alginate–calcium films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 2, p. 359–366, 2008.

OPREA, M. *et al.* Crown ether-functionalized cellulose acetate membranes with potential applications in osseointegration. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 230, p. 123162, 2023.

ORDÓÑEZ, R. *et al.* Application of multi-barrier membrane filtration technologies to reclaim municipal wastewater for industrial use. **Separation & Purification Reviews**, v. 43, n. 4, p. 263–310, 2014.

PAN, C.; BAO, Y.; XU, B. Seasonal variation of antibiotics in surface water of Pudong New Area of Shanghai, China and the occurrence in typical wastewater sources. **Chemosphere**, v. 239, p. 124816, 2020.

PATHAK, T. S. *et al.* Effect of calcium ion (cross-linker) concentration on porosity, surface morphology and thermal behavior of calcium alginates prepared from algae (*Undaria pinnatifida*). **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 3, p. 633–639, 2010.

PÉREZ, R. A. *et al.* Analysis of macrolide antibiotics in water by magnetic solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 146, p. 79–85, 2017.

PETERSEN, R. J. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 83, n. 1, p. 81–150, 1993.

PIELESZ, A.; BINIAŚ, W. Cellulose acetate membrane electrophoresis and FTIR spectroscopy as methods of identifying a fucoidan in *Fucus vesiculosus* Linnaeus. **Carbohydrate Research**, v. 345, n. 18, p. 2676–2682, 2010.

POLISSETTI, V.; RAY, P. Thin film composite nanofiltration membranes with polystyrene sodium sulfonate-polypiperazinetrimesamide semi-interpenetrating polymer network active layer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 44, p. 49351, 2020.

QIU, W. *et al.* Codeposition of catechol – polyethyleneimine followed by interfacial polymerization for nanofiltration membranes with enhanced stability. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 42, p. 1–9, 2017.

RAMOS, L. F.; SILVA, D. W. S.; BERNARDES, A. M. Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação de eritromicina. **Congresso ABES/FENASAN-2017**, p. 1–9, 2017.

REHM, B. H. A. (ED.). **Alginates: Biology and Applications**. Berlin, Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2009. v. 13

REMUÑÁN-LÓPEZ, C.; BODMEIER, R. Mechanical, water uptake and permeability properties of crosslinked chitosan glutamate and alginate films. **Journal of Controlled Release**, v. 44, n. 2–3, p. 215–225, 1997.

REN, D. *et al.* Phenanthroline-based polyarylate porous membranes with rapid water transport for metal cation separation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 6, p. 7605–7616, 2020.

ROMO, I.; ABUGOCH, L.; TAPIA, C. Soluble complexes between chenopodins and alginate/chitosan: Intermolecular interactions and structural-physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 227, p. 115334, 2020.

SABRI, F. *et al.* Sodium alginate-grafted submicrometer particles display enhanced reversible aggregation/disaggregation properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 194, p. 61–68, 2018.

SADMANI, A. H. M. A.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, D. M. Rejection of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds by nanofiltration as a function of source water humic substances. **Journal of Water Process Engineering**, v. 2, p. 63–70, 2014.

SALVATERRA, A. F. *et al.* Nanofiltration of surface water for the removal of endocrine disruptors. **Desalination and Water Treatment**, v. 35, n. 1–3, p. 54–61, 2011.

SANTANA, A. A.; KIECKBUSCH, T. G. Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 4, p. 835–845, 2013.

SCHAEP, J. *et al.* Influence of ion size and charge in nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 14, n. 1–3, p. 155–162, 1998.

SCHAEP, J.; VANDECASTEELE, C. Evaluating the charge of nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 188, n. 1, p. 129–136, 2001.

SCHAFHAUSER, B. H. *et al.* Global review and analysis of erythromycin in the environment: Occurrence, bioaccumulation and antibiotic resistance hazards. **Environmental Pollution**, v. 238, p. 440–451, 2018.

SEIFRTOVÁ, M. *et al.* An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 649, n. 2, p. 158–179, 2009.

SHI, X. *et al.* Application of passive sampling in assessing the occurrence and risk of antibiotics and endocrine disrupting chemicals in the Yangtze Estuary, China. **Chemosphere**, v. 111, p. 344–351, 2014.

SHOAEI, F. *et al.* The assessment of microencapsulated *Lactobacillus plantarum* survivability in rose petal jam and the changes in physicochemical, textural and sensorial characteristics of the product during storage. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 6200, 2022.

SILVA, M. A. DA; BIERHALZ, A. C. K.; KIECKBUSCH, T. G. Influence of drying conditions on physical properties of alginate films. **Drying Technology**, v. 30, n. 1, p. 72–79, 2012.

SILVERSTEIN, R. M. *et al.* **Spectrometric identification of organic compounds**. Eighth ed. United States: Wiley, 2015.

SUEB, M. S. M. *et al.* High-performance removal of acids and furans from wheat straw pretreatment liquid by dnanofiltration. **Separation Science and Technology**, v. 52, n. 11, p. 1901–1912, 2017.

SYED, G. P. I. *et al.* Integration of zwitterionic polymer Nanoparticles in interfacial polymerization for ion separation. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 2, n. 4, p. 1508–1517, 2020.

TANG, Y. *et al.* Enhancing the permeance and antifouling properties of thin-film composite nanofiltration membranes modified with hydrophilic capsaicin-mimic moieties. **Journal of Membrane Science**, v. 610, p. 118233, 2020.

TIAN, B. *et al.* Nanofiltration membrane combining environmental-friendly polycarboxylic interlayer prepared from catechol for enhanced desalination performance. **Desalination**, v. 512, p. 115118 (1–9), 2021.

TOKAREV, I.; GOPISHETTY, V.; MINKO, S. Highly porous 3D fibrous nanostructured biopolymer films with stimuli-responsive porosity via phase separation in polymer blend. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 23, p. 12463–12469, 2015.

TONG, L. *et al.* Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of Jiangnan Plain, central China. **Science of The Total Environment**, v. 497–498, p. 180–187, 2014.

TRIVEDI, J. S. *et al.* In situ amphiphilic modification of thin film composite membrane for application in aqueous and organic solvents. **Journal of Membrane Science**, v. 626, p. 119155, 2021.

TUNDIS, R. *et al.* Concentration of bioactive compounds from elderberry (*Sambucus nigra* L.) juice by nanofiltration membranes. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 73, n. 4, p. 336–343, 2018.

TURBIANI, F. R. B.; KIECKBUSCH, T. G. Propriedades mecânicas e de barreira de filmes de alginato de sódio reticulados com benzoato de cálcio e/ou cloreto de cálcio. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 14, n. 2, p. 82–90, 2011.

TURBIANI, F. R. B.; KIECKBUSCH, T. G.; GIMENES, M. L. Liberação de benzoato de cálcio de filmes de alginato de sódio reticulados com íons cálcio. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 175–181, 2011.

TYLKOWSKI, B.; TSIBRANSKA, I. Overview of main techniques used for membrane

characterization. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 50, n. 1, p. 3–12, 2015.

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

USLU, M. O. *et al.* A survey of occurrence and risk assessment of pharmaceutical substances in the great lakes basin. **Ozone: Science & Engineering**, v. 35, n. 4, p. 249–262, 2013.

UYAK, V. *et al.* Removal of trihalomethanes from drinking water by nanofiltration membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 2, p. 789–794, 2008.

VALCÁRCEL, Y. *et al.* Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk. **Chemosphere**, v. 84, n. 10, p. 1336–1348, 2011.

VELLA, K. Lista de substâncias para monitorização a nível a União no domínio da política da água. **Jornal Oficial da União Europeia**, 2015. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015D0495&from=EN>>. Acesso em: 11 set. 2022

VERGILI, I. Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources. **Journal of Environmental Management**, v. 127, p. 177–187, 2013.

VIEIRA, G. S. *et al.* Influence of nanofiltration membrane features on enrichment of jussara ethanolic extract (*Euterpe edulis*) in anthocyanins. **Journal of Food Engineering**, v. 226, p. 31–41, 2018.

VINODHINI, P. A. *et al.* FTIR, XRD and DSC studies of nanochitosan, cellulose acetate and polyethylene glycol blend ultrafiltration membranes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 1721–1729, 2017.

VISVANATHAN, C.; MARSONO, B. D.; BASU, B. Removal of THMP by nanofiltration: Effects of interference parameters. **Water Research**, v. 32, n. 12, p. 3527–3538, 1998.

WANG, D. *et al.* Preparation of 4-deoxy-L-erythro-5-hexoseulose uronic acid (DEH) and guluronic acid rich alginate using a unique exo-alginate lyase from *Thalassotalea crassostreae*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 6, p. 1435–1443, 2018a.

WANG, J.; ZHUAN, R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. **Science of the Total Environment**, v. 701, p. 135023, 2020.

WANG, M. *et al.* Novel macrocyclic polyamines regulated nanofiltration membranes: Towards efficient micropollutants removal and molecular separation. **Journal of Membrane Science**, v. 668, p. 121180, 2023a.

WANG, W. *et al.* Occurrence and distribution of antibiotics in surface water impacted by crab culturing: a case study of Lake Guchenghu, China. **Environmental Science**



**and Pollution Research**, v. 25, n. 23, p. 22619–22628, 2018b.

WANG, X. *et al.* Preparation of composite nanofiltration membrane with interlayer for pharmaceutical rejection. **Separation and Purification Technology**, v. 312, n. 399, p. 123411, 2023b.

WARSINGER, D. M. *et al.* A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. **Progress in Polymer Science**, v. 81, p. 209–237, 2018.

WEN, P. *et al.* Polyamide thin film composite nanofiltration membrane modified with acyl chlorided graphene oxide. **Journal of Membrane Science**, v. 535, p. 208–220, 2017.

WENG, X.-D. *et al.* Superhydrophilic and antibacterial zwitterionic polyamide nanofiltration membranes for antibiotics separation. **Journal of Membrane Science**, v. 510, p. 122–130, 2016.

WIECZOREK, J.; ULBRICHT, M. Amphiphilic poly(arylene ether sulfone) multiblock copolymers with quaternary ammonium groups for novel thin-film composite nanofiltration membranes. **Polymer**, v. 217, p. 123446, 2021.

WU, B. *et al.* Intensification of mass transfer for zwitterionic amine monomers in interfacial polymerization to fabricate monovalent salt/antibiotics separation membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 643, p. 120050, 2022.

WU, B. *et al.* Inorganic salt regulated zwitterionic nanofiltration membranes for antibiotic/monovalent salt separation. **Journal of Membrane Science**, v. 666, p. 121144, 2023.

XIA, D. *et al.* In-situ incorporating zwitterionic nanocellulose into polyamide nanofiltration membrane towards excellent perm-selectivity and antifouling performances. **Desalination**, v. 521, p. 115397, 2022.

XIONG, S. *et al.* High-performance loose nanofiltration membrane prepared with assembly of covalently cross-linked polyethyleneimine-based polyelectrolytes for textile wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 274, p. 119105, 2021.

XU, S. *et al.* Silica nanotubes-doped alginate gel for yeast alcohol dehydrogenase immobilization. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 43, n. 1–4, p. 68–73, 2006.

YAO, A. *et al.* Fabrication of organic solvent nanofiltration membrane using commercial PVDF substrate via interfacial polymerization on top of metal-organic frameworks interlayer. **Journal of Membrane Science**, v. 652, p. 120465, 2022.

YAO, L. *et al.* Occurrence and risk assessment of antibiotics in surface water and groundwater from different depths of aquifers: A case study at Jiangnan Plain, central China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 135, p. 236–242, 2017.

YEOM, C. . K. *et al.* Recovery of anionic surfactant by RO process. Part II. Fabrication of thin film composite membranes by interfacial reaction. **Journal of Membrane Science**, v. 156, n. 2, p. 197–210, 1999.

YEOM, C. K.; LEE, K. Characterization of sodium alginate membrane crosslinked with glutaraldehyde in pervaporation separation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, n. 2, p. 209–219, 1998.

ZACTITI, E. M.; KIECKBUSCH, T. G. Release of potassium sorbate from active films of sodium alginate crosslinked with calcium chloride. **Packaging Technology and Science**, v. 22, n. 6, p. 349–358, 2009.

ZEIDLER, S. *et al.* Preparation and characterization of new low MWCO ceramic nanofiltration membranes for organic solvents. **Journal of Membrane Science**, v. 470, p. 421–430, 2014.

ZHAI, H. *et al.* A dually charged membrane for seawater utilization: Combining marine pollution remediation and desalination by simultaneous removal of polluted dispersed oil, surfactants, and ions. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 40, p. 48171–48178, 2021.

ZHANG, H. *et al.* Sharpening nanofiltration: Strategies for enhanced membrane selectivity. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 36, p. 39948–39966, 2020.

ZHANG, X. *et al.* A free-standing calcium alginate/polyacrylamide hydrogel nanofiltration membrane with high anti-fouling performance: Preparation and characterization. **Desalination**, v. 365, p. 234–241, 2015.

ZHANG, X. *et al.* Structure adjustment for enhancing the water permeability and separation selectivity of the thin film composite nanofiltration membrane based on a dendritic hyperbranched polymer. **Journal of Membrane Science**, v. 618, p. 118455, 2021.

ZHAO, D.; YU, S. A review of recent advance in fouling mitigation of NF/RO membranes in water treatment: pretreatment, membrane modification, and chemical cleaning. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 4, p. 870–891, 2015.

ZHAO, H. *et al.* Seasonal variation, flux estimation, and source analysis of dissolved emerging organic contaminants in the Yangtze Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 125, n. 1–2, p. 208–215, 2017a.

ZHAO, S. *et al.* Rapid in-situ covalent crosslinking to construct a novel azo-based interlayer for high-performance nanofiltration membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 258, p. 118029, 2021.

ZHAO, Y. *et al.* Role of membrane and compound properties in affecting the rejection of pharmaceuticals by different RO/NF membranes. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 11, n. 6, p. 20, 2017b.

ZHIJIANG, C. *et al.* Calcium alginate-coated electrospun polyhydroxybutyrate/carbon nanotubes composite nanofibers as nanofiltration membrane for dye removal. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 20, p. 14801–14820, 2018.

ZHOU, L.-J. *et al.* Simultaneous determination of human and veterinary antibiotics in various environmental matrices by rapid resolution liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**,

v. 1244, p. 123–138, 2012.

ZUCCATO, E. *et al.* Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 1042–1048, 2010.