

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

MARIANA PERAZZOLI SCHMOELLER

**AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE MICROCISTINAS EM SOLUÇÃO
AQUOSA ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE MEMBRANAS DE
ULTRAFILTRAÇÃO**

**CURITIBA
2018**

MARIANA PERAZZOLI SCHMOELLER

**AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE MICROCISTINAS EM SOLUÇÃO
AQUOSA ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE MEMBRANAS DE
ULTRAFILTRAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – PPGCTA – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental – Área de Concentração: Controle e Monitoramento Ambiental.

Orientadora: Profa Dra. Fatima de Jesus Bassetti
Coorientadora: Profa. Dra. Lucila Adriani Coral

**CURITIBA
2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S356a Schmoeller, Mariana Perazzoli
2018 Avaliação da retenção de microcistinas em solução
aquosa através da aplicação de membranas de ultrafiltração
/ Mariana Perazzoli Schmoeller.-- 2018.
1 arquivo de texto : PDF ; 1,67 MB

Disponível via World Wide Web

Texto em português, com resumo em inglês

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência
e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2018

Bibliografia: p. 94-104

1. Tecnologia ambiental - Dissertações. 2. Microcistinas.
3. Política ambiental. 4. Ultrafiltração. 5. Água
- Análise. 6. Água - Tratamento. I. Bassetti, Fátima
de Jesus, orient. II. Coral, Lucila Adriani, coorient.
III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de
Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, inst.
IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 363.7

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba
Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 104

A Dissertação de Mestrado intitulada AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE MICROCISTINAS EM SOLUÇÃO AQUOSA ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Mariana Perazzoli Schmoeller**, no dia 26 de abril de 2018, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, área de concentração Tecnologias E Processos Ambientais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Fatima de Jesus Bassetti - Presidente - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Marcelo Kaminski Lenzi – UFPR

Prof(a). Dr(a). Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues – UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 26 de abril de 2018.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

Aos meus pais, Márcia e Salézio, por quem tenho profundo amor, respeito e gratidão, dedico.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Márcia e Salézio, sou infinitamente grata por todo seu amor, zelo, compreensão e apoio. Seu carinho e suas palavras de incentivo foram essenciais durante todas as etapas de realização deste trabalho, tornando todas as dificuldades mais fáceis de serem transpostas. Vocês são minhas inspirações para que eu busque me tornar uma pessoa melhor. Ao meu irmão Guilherme, obrigada por seu amor e amizade.

Ao meu namorado Bruno de Freitas Oenning, sou grata por seu amor e apoio para que eu alcance meus objetivos. Sua dedicação e determinação foram inspiradores para mim durante a realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Fatima de Jesus Bassetti e Profa. Dra. Lucila Adriani Coral, obrigada pela orientação, incentivo, disponibilidade e por pacientemente dividir seus conhecimentos comigo. Serei sempre grata por ter sido acolhida por vocês, ainda durante minha graduação em Química, no Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água (LTPA), onde obtive muitos aprendizados e iniciei minha trajetória profissional.

À Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig, Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues e Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi, agradeço pelas contribuições que foram gentilmente oferecidas durante as etapas de qualificação e defesa. Suas observações e contribuições foram primordiais para o aperfeiçoamento deste trabalho.

A todos do LTPA, especialmente Ana, Bruno, Camila, Daniela, Gabrielle, Jonas, Lucicleide, Rafael e Raquel, obrigada pela amizade e momentos agradáveis durante o trabalho em laboratório.

À Rubia Bottini, do Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ), agradeço a disponibilidade e prontidão sempre que seu auxílio foi necessário.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA), obrigada por contribuir com o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e corpo docente, por contribuírem com a minha formação acadêmica desde os estudos na graduação, muito obrigada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), agradeço pelo financiamento da pesquisa retratada neste trabalho.

Enfim, muito obrigada a todos que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

SCHMOELLER, Mariana Perazzoli. **Avaliação da retenção de microcistinas em solução aquosa através da aplicação de membranas de ultrafiltração.** 112 f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

A remoção de microcistinas dissolvidas em água é um desafio devido a sua elevada estabilidade, resistência ao calor, hidrólise e oxidação. O uso de tecnologias avançadas de tratamento, como a ultrafiltração, constitui-se como uma alternativa para a retenção dessas substâncias. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a retenção de microcistinas dissolvidas em água através da aplicação de membranas de ultrafiltração sintetizadas em laboratório e comerciais. Ensaio preliminares foram realizados visando a retenção do corante preto reativo 5 (20 mg L⁻¹, 120 min, 0,2 MPa) com membranas poliméricas produzidas em laboratório através da técnica de inversão de fases, sendo estas compostas por diferentes proporções de polietersulfona (PES), cloreto de lítio (LiCl) e N,N-dimetilformamida (DMF), denominadas M1, M2, M3 e M4.. Concluiu-se que a membrana M3 (20% PES / 0% LiCl / 80% DMF) seria a mais apropriada para reter microcistina-LR, uma vez que foram alcançados fluxo permeado de $115 \pm 5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e retenção de $89 \pm 4\%$ nos experimentos com o corante preto reativo 5. A partir desses resultados, avaliou-se fluxos permeados e retenções de microcistina-LR pela membrana M3 nas pressões 0,2, 0,4 e 0,6 MPa. Todos os testes de retenção de microcistina-LR dissolvidas foram realizados na concentração inicial de 50 µg L⁻¹ durante 150 minutos de ultrafiltração. As retenções de microcistina-LR, diferentemente do esperado para a membrana M3, foram inferiores às do corante preto reativo 5, tendo-se obtido as melhores remoções próximas a 40% apenas para as pressões 0,2 e 0,4 MPa. Objetivando a melhoria da retenção da membrana M3, a mesma foi submetida a tratamentos térmicos nas temperaturas de 60, 120 e 180 °C por 15 min. Na pressão 0,2 MPa, em que foram obtidos os melhores resultados, nas membranas tratadas a 60 °C, o fluxo obtido foi igual a $51 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e retenção de 80,1%, enquanto que nas membranas tratadas a 180 °C, esses valores corresponderam a $74 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e 70,3%. Foram observadas alterações morfológicas nos materiais filtrantes, ocasionadas pelo tratamento térmico, que levaram às diferenças de fluxo e retenção em relação às membranas não-tratadas. A partir dos melhores resultados obtidos de retenção de microcistina-LR, comparou-se o seu desempenho ao de duas membranas comerciais de ultrafiltração, compostas por poliamida e polietersulfona, modelos GH e GK. Com a membrana GH, foram obtidos fluxo permeado de $98 \pm 5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e retenção de 87,2%, ao passo que com a membrana GK foram obtidos fluxo de $210 \pm 8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e retenção de 48,2%, ambas na pressão 0,9 MPa. Além disso, notou-se que, mesmo com a utilização de uma pressão elevada com a membrana GK, os fluxos e as retenções de microcistinas dissolvidas foram próximos aos das membranas M3 na pressão 0,4 MPa. Isso se constitui como uma vantagem em processos de separação por membranas, que promove a redução do consumo energético. Dessa forma, conclui-se que as membranas sintetizadas em laboratório apresentam potencial uso para o tratamento de águas contendo microcistinas dissolvidas.

Palavras-chave: Inversão de fases. Preto reativo 5. Microcistinas. Tratamento térmico.

ABSTRACT

SCHMOELLER, Mariana Perazzoli. **Evaluation of microcystins retention in aqueous solution by ultrafiltration membranes.** 112 sh. Thesis. Postgraduate Program in Environmental Science and Technology. Federal University of Technology - Paraná. Curitiba, 2018.

Removal of dissolved microcystins in water is a challenge due to their high stability, heat resistance, hydrolysis and oxidation. The use of advanced treatment technologies, such as ultrafiltration, is an alternative for the retention of these substances. In this sense, the objective of this work was to evaluate the retention of dissolved microcystins in water through the application of laboratory synthesized and commercial ultrafiltration membranes. Preliminary tests were performed aiming at the retention of the reactive black 5 dye (20 mg L^{-1} , 120 min, 0.2 MPa) with polymeric membranes produced in the laboratory by the phase inversion technique and composed of different proportions of polyethersulfone (PES), lithium chloride (LiCl) and N, N-dimethylformamide (DMF), referred to as M1, M2, M3 and M4. It was concluded that the membrane M3 (20% PES / 0% LiCl / 80% DMF) would be the most appropriate to retain microcystin-LR, since permeate flow of $115 \pm 5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ and retention of $89 \pm 4 \%$ were obtained. Then, permeate fluxes and retention of microcystin-LR by M3 membrane at pressures 0.2, 0.4 and 0.6 MPa were evaluated. All the dissolved microcystin-LR retention tests were performed at the initial concentration of $50 \mu\text{g L}^{-1}$ for 150 minutes of ultrafiltration. The retention of microcystin-LR, differently from that expected for the M3 membrane, was lower than that of the reactive black 5 dye, obtaining the best removals close to 40% only at pressures of 0.2 and 0.4 MPa. With the objective of improving the retention of M3 membrane, it was subjected to thermal treatments at temperatures of 60, 120 and 180 °C for 15 min. At the pressure 0.2 MPa, where the best results were obtained, in the membranes treated at 60 °C, the obtained flux was $51 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ and retention, 80.1%, while in the membranes treated at 180 °C, these values corresponded to $74 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ and 70.3%. Morphological changes were observed in the filter materials, caused by the heat treatment, which led to differences in flow and retention in relation to untreated membranes. From the best microcystin-LR retention results, its performance was compared to that of two commercial ultrafiltration membranes, composed of polyamide and polyether sulfone, of the GH and GK models. With the GH membrane, permeate flow of $98 \pm 5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ and retentions of 87.2% were obtained, whereas with the GK membrane flow of $210 \pm 8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ and retentions of 48.2%, both at 0.9 MPa pressure. In addition, it was noted that, even with the use of high pressure with the GK membrane, the flows and retention of dissolved microcystins were close to those of the M3 membranes at 0.4 MPa pressure. This constitutes an advantage in membrane separation processes, which promotes the reduction of energy consumption. Thus, it is concluded that the membranes synthesized in the laboratory have potential use for the treatment of water containing dissolved microcystins.

Keywords: Phase inversion. Reactive black 5. Microcystin. Heat treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação de cianotoxinas e respectivos gêneros de cianobactérias produtoras.	21
Figura 2 - Fórmula estrutural geral das microcistinas.	22
Figura 3 - Filtração em membranas em função do sentido de alimentação: (a) Filtração frontal; (b) Filtração tangencial.	25
Figura 4 - Classificação dos processos de separação por membranas em função do diâmetro médio de poros.	26
Figura 5 - Representação de distintas morfologias em membranas.	27
Figura 6 - Etapas relacionadas ao procedimento utilizado no preparo de membranas em laboratório.	37
Figura 7 - Configuração do sistema de filtração por membranas: (1) cilindro de gás nitrogênio; (2) manômetro; (3) termômetro; (4) célula de filtração; (5) agitador magnético e placa metálica de aquecimento; (6) orifício de saída de permeado.	39
Figura 8 - Fórmula química estrutural da molécula de preto reativo 5.	40
Figura 9 - Procedimento utilizado para a extração de microcistinas a partir de células de <i>Microcystis aeruginosa</i>	41
Figura 10 - Fotomicrografias das membranas de polietersulfona produzidas em laboratório.	51
Figura 11 - Fluxos à água ultrapura obtidos com as membranas M1, M2, M3 e M4 na pressão 0,2 MPa.	53
Figura 12 - Fluxos permeados observados durante a filtração de solução aquosa de preto reativo 5, na concentração de 20 mg L ⁻¹ , em membranas de polietersulfona produzidas em laboratório, através da aplicação da pressão de operação 0,2 MPa.	53
Figura 13 - Retenções de corante preto reativo 5 em membranas de polietersulfona produzidas em laboratório durante o processo de ultrafiltração na pressão 0,2 MPa.	55
Figura 14 - Fluxos permeados à água ultrapura obtidos antes e após a filtração de solução aquosa de preto reativo 5, avaliados na pressão 0,2 MPa, com as membranas M1, M2, M3 e M4.	58
Figura 15 - Fluxo à água ultrapura em membrana M3 (20% PES / 0% LiCl / 80% DMF) obtido através da aplicação das pressões 0,2, 0,4 e 0,6 MPa.	60
Figura 16 - Fluxos permeados em função do tempo de filtração de solução de microcistina-LR 50 µg L ⁻¹ em membrana M3 (20% PES / 0% LiCl / 80% DMF), com aplicação de três pressões de operação: 0,2, 0,4 e 0,6 MPa.	61
Figura 17 - Retenções de microcistina-LR obtidas durante ultrafiltração com membrana de polietersulfona M3 (20% PES / 0% LiCl / 80% DMF) em função da aplicação nas pressões de operação 0,2, 0,4 e 0,6 MPa.	64
Figura 18 - Avaliação da ocorrência de fouling devido a filtração de solução aquosa de microcistina-LR 50 µg L ⁻¹ em membrana M3 (20% PES / 0% LiCl / 80% DMF), em função da aplicação das pressões 0,2, 0,4 e 0,6 MPa.	67
Figura 19 - Fotomicrografias das membranas M3 (20% PES / 0% LiCl / 80% PES) tratadas termicamente a 60 °C, 120 °C e 180 °C, e não-tratada (Ampliações feitas em 1000 vezes).	69
Figura 20 - Fluxos à água ultrapura da membrana M3 tratada termicamente a 60, 120 e 180 °C, e não-tratada, nas pressões 0,2, 0,4 e 0,6 MPa.	72
Figura 21 - Fluxos permeados obtidos durante a ultrafiltração de solução aquosa de microcistina-LR 50 µg L ⁻¹ nas pressões de 0,2, 0,4 e 0,6 MPa, em função de	

tratamentos térmicos aplicados às membranas M3 (produzidas a partir do gel polimérico composto por 20% PES / 0% LiCl / 80% DMF).....	74
Figura 21 - Fluxos permeados obtidos durante a ultrafiltração de solução aquosa de microcistina-LR 50 µg L ⁻¹ nas pressões de 0,2, 0,4 e 0,6 MPa, em função de tratamentos térmicos aplicados às membranas M3 (produzidas a partir do gel polimérico composto por 20% PES / 0% LiCl / 80% DMF).....	75
Figura 22 - Gráfico de contorno da resposta fluxo permeado em função das variáveis temperatura e pressão.	76
Figura 23 - Retenções de microcistina-LR em membranas M3 submetidas a tratamento térmico em diferentes temperaturas e pressões de operação ao longo do tempo de ultrafiltração.	78
Figura 24 - Gráfico de contorno da resposta retenção de microcistina-LR em função das variáveis temperatura e pressão.	79
Figura 25 - Avaliação do fouling ocasionado pela filtração de solução aquosa de microcistina-LR em membranas M3 tratadas ou não termicamente nas temperaturas de 60, 120 e 180 °C em relação às membranas não-tratadas, nas pressões de operação 0,2, 0,4 e 0,6 MPa.	81
Figura 26 - Fotomicrografias das membranas comerciais de ultrafiltração, dos modelos GH e GK, e membrana tratada termicamente a 60 °C (Ampliação de 1000 vezes).....	83
Figura 27 - Fluxo de água ultrapura obtido com as membranas comerciais GH e GK com aplicação da pressão 0,9 MPa, e da membrana M3 tratada termicamente a 60 °C, com aplicação da pressão 0,2 MPa.	85
Figura 28 - Fluxo permeado obtido durante a filtração de solução aquosa de microcistina-LR com a aplicação das membranas de ultrafiltração comerciais GH e GK e membrana M3 tratada termicamente a 60 °C.	86
Figura 29 - Retenções de microcistina-LR obtidas com a aplicação das membranas GH e GK na pressão 0,9 MPa, e membrana M3 tratada termicamente a 60 °C, na pressão 0,2 MPa.	87
Figura 30 - Avaliação do fouling ocasionado pela filtração de solução aquosa de microcistina-LR em membranas comerciais de ultrafiltração GH e GK em relação à membrana M3 tratada termicamente a 60 °C.	90
Figura 31 - Fotografia do sistema de filtração por membranas utilizado nos ensaios de ultrafiltração e suas partes constituintes. (1) Cilindro de gás nitrogênio; (2) Válvula reguladora de pressão; (3) Manômetro; (4) Termômetro; (5) Célula de filtração; (6) Agitador magnético; (7) orifício de saída de permeado.	105
Figura 32 - Curva analítica utilizada na quantificação do corante preto reativo 5 presente nas amostras iniciais e coletadas de permeado durante os ensaios de ultrafiltração utilizando membranas de polietersulfona produzidas em laboratório.	106

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Materiais empregados na produção de membranas cerâmicas e poliméricas.	27
Quadro 2 – Relação de trabalhos encontrados na literatura envolvendo remoção de microcistinas através de processos de separação por membranas.	33
Quadro 3 - Especificação das etapas de trabalho seguidas na execução dos testes de ultrafiltração e seus respectivos objetivos.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições químicas dos géis utilizados no preparo das membranas de polietersulfona.	36
Tabela 2 - Condições experimentais adotadas no Planejamento Experimental 2 ² com ponto central em testes com membranas de ultrafiltração submetidas a tratamento térmico.	46
Tabela 3 - Valores de concentração e absorbância utilizados na construção da curva analítica do corante preto reativo 5.	106
Tabela 4 - Concentrações iniciais e remanescentes de preto reativo 5 referentes aos ensaios realizados com membranas de polietersulfona produzidas em laboratório, com aplicação da pressão 0,2 MPa.	107
Tabela 5 - Concentrações iniciais e remanescentes de microcistina-LR relacionadas aos ensaios de ultrafiltração com a membrana M3 (20% PES / 80% DMF) em diferentes pressões de operação.	108
Tabela 6 - Estatística da regressão referente às variáveis pressão e temperatura em relação ao fluxo permeado.	109
Tabela 7 - Análise ANOVA referente ao efeito da pressão e temperatura em relação ao fluxo permeado.	109
Tabela 8 - Coeficientes da regressão referente ao efeito da pressão e temperatura em relação ao fluxo permeado.	109
Tabela 9 - Concentrações iniciais e remanescentes do processo de ultrafiltração com membranas sintetizadas em laboratório M3 (20% PES / 80% DMF) submetidas a tratamento térmico com diferentes temperaturas e diferentes pressões de operação na remoção de microcistinas.	110
Tabela 10 - Estatística da regressão referente às variáveis pressão e temperatura em relação a retenção de microcistina-LR.	111
Tabela 11 - Análise ANOVA referente ao efeito da pressão e temperatura em relação a retenção de microcistina-LR.	111
Tabela 12 - Coeficientes da regressão referente ao efeito da pressão e temperatura em relação a retenção de microcistina-LR.	111
Tabela 13 - Concentrações iniciais e remanescentes de microcistina-LR dos ensaios de ultrafiltração com as membranas GH e GK na pressão de 0,9 MPa.	112

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos específicos	19
3 CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA	20
3.1 Cianotoxinas em água	20
3.2 Tecnologias avançadas de tratamento de água visando à remoção de microcistinas	23
3.3 Processos de separação por membranas	25
3.3.1 <i>Composição e morfologia de membranas filtrantes</i>	26
3.3.2 <i>Mecanismos de retenção</i>	27
3.3.3 <i>Técnicas de produção de membranas</i>	29
3.4 Aplicação de membranas filtrantes na remoção de microcistinas	30
Nesse sentido, a utilização de membranas de ultrafiltração pode ser uma alternativa interessante no tratamento de águas que contêm microcistinas dissolvidas, de modo que podem ser alcançados elevados níveis de retenção dessas substâncias com a aplicação de pressões de operação mais baixas em comparação às utilizadas nos processos de nanofiltração e osmose reversa, assim contribuindo para o caráter sustentável do processo.....	35
4 METODOLOGIA	36
4.1 Materiais	36
4.1.1 <i>Membranas sintetizadas em laboratório</i>	36
4.1.2 <i>Membranas comerciais</i>	38
4.1.3 <i>Sistema de filtração por membranas</i>	38
4.1.4 <i>Preto reativo 5</i>	39
4.1.5 <i>Extrato purificado de microcistinas</i>	40
4.2 Desenvolvimento experimental	41
4.2.1 <i>Avaliação da retenção do corante preto reativo 5 em membranas sintetizadas em laboratório</i>	43
4.2.2 <i>Avaliação da retenção de microcistina-LR em membranas de ultrafiltração</i>	44
4.2.2.1 <i>Avaliação da retenção de microcistina-LR em membrana de polietersulfona sintetizada em laboratório</i>	44
4.2.2.2 <i>Avaliação da retenção de microcistina-LR em membrana de polietersulfona sintetizada em laboratório submetida a tratamento térmico</i>	45
4.2.2.3 <i>Estudo comparativo entre o desempenho de duas membranas comerciais e membrana sintetizada em laboratório na retenção de microcistina-LR</i>	46
4.3 Procedimentos analíticos	47
4.3.1 <i>Quantificação do corante preto reativo 5</i>	47
4.3.2 <i>Quantificação de microcistinas</i>	47
4.4 Caracterização dos materiais filtrantes	48
4.4.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1 Aplicação de membranas de polietersulfona sintetizadas em laboratório na retenção do corante preto reativo 5	49
5.1.1 <i>Avaliação das características morfológicas de membranas de polietersulfona compostas por diferentes proporções de polímero e aditivo</i>	49

5.1.2 Avaliação do desempenho de membranas sintetizadas em laboratório na retenção do corante preto reativo 5.....	52
5.1.3 Avaliação do comportamento das membranas após a filtração de solução aquosa contendo corante preto reativo 5.....	57
5.2 Avaliação da influência da pressão no desempenho da membrana M3 na remoção de microcistina-LR.....	59
5.2.1 Avaliação da influência da pressão no fluxo permeado obtido com a membrana M3 em diferentes pressões.....	59
5.2.2 Avaliação da influência da pressão na retenção de microcistina-LR na membrana M3.....	63
5.2.3 Avaliação do comportamento das membranas M3 após a filtração de solução de microcistina-LR em diferentes pressões de operação.....	66
5.3 Avaliação do efeito do tratamento térmico na membrana M3.....	68
5.3.1 Avaliação do tratamento térmico nas características morfológicas da membrana M3.....	68
5.3.2 Avaliação do tratamento térmico na membrana M3 quanto ao fluxo à água ultrapura.....	70
5.3.3 Avaliação do tratamento térmico na membrana M3 quanto ao fluxo permeado e retenção de microcistina-LR.....	74
5.3.4 Avaliação do comportamento da membrana M3 tratada termicamente após filtração de solução aquosa contendo microcistina-LR.....	80
5.4 Comparativo do desempenho de membranas comerciais e membrana sintetizada em laboratório na remoção de microcistina-LR.....	82
5.4.1 Avaliação das características morfológicas das membranas comerciais GH e GK em relação à membrana M3 tratada termicamente a 60°C.....	83
5.4.2 Avaliação de fluxos e retenções de microcistina-LR em membranas comerciais e membrana sintetizada em laboratório.....	84
5.4.3 Avaliação do comportamento das membranas comerciais e membrana sintetizada em laboratório após a filtração de solução aquosa de microcistina-LR...89	89
6 CONCLUSÕES.....	92
7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
APÊNDICES.....	105
APÊNDICE A – FOTOGRAFIA DO SISTEMA DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS UTILIZADO NOS TESTES DE ULTRAFILTRAÇÃO.....	105
APÊNDICE B – CURVA ANALÍTICA UTILIZADA NA QUANTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS CONTENDO O CORANTE PRETO REATIVO 5.....	106
APÊNDICE C – CONCENTRAÇÕES INICIAIS E REMANESCENTES DO CORANTE PRETO REATIVO 5 REFERENTES AOS ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO COM MEMBRANAS SINTETIZADAS EM LABORATÓRIO.....	107
APÊNDICE D – CONCENTRAÇÕES INICIAIS E REMANESCENTES DE MICROCISTINA-LR REFERENTES AOS ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO COM MEMBRANA M3.....	108
APÊNDICE E – DADOS ESTATÍSTICOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA A RESPOSTA FLUXO PERMEADO.....	109
APÊNDICE F – CONCENTRAÇÕES DE MICROCISTINA-LR NAS AMOSTRAS INICIAIS E COLETADAS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE MEMBRANA M3 TRATADA TERMICAMENTE.....	110
APÊNDICE G - DADOS ESTATÍSTICOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA A RESPOSTA RETENÇÃO DE MICROCISTINA-LR.....	111

<i>APENDICE H – CONCENTRAÇÕES DE MICROCISTINA-LR NAS AMOSTRAS INICIAIS E COLETADAS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DAS MEMBRANAS COMERCIAIS GH E GK.....</i>	<i>112</i>
---	------------

1 INTRODUÇÃO

A presença de substâncias contaminantes dissolvidas em águas captadas para tratamento e abastecimento humano é conhecida e reportada na literatura (SOUSA et al., 2018). Dentre essas substâncias, podem ser destacados fertilizantes, agrotóxicos, corantes, metais pesados, medicamentos, interferentes endócrinos, substâncias nutrientes, toxinas, entre outros (CHORMEY et al., 2017; LAHTI et al., 1997; ROBINSON et al., 2001; STACKELBERG et al., 2007; UENO et al., 1996; VIJVER et al., 2008). Tais compostos são conhecidos como microcontaminantes e advêm do crescimento econômico e industrial, aumento populacional, falta de políticas de fiscalização ambiental, dentre outros.

A presença dessas substâncias em águas é preocupante, uma vez que seus efeitos no ambiente e em organismos vivos ainda não são completamente conhecidos. No entanto, existem estudos que relacionam o desenvolvimento de algumas doenças ao contato direto com essas substâncias, mesmo quando estão presentes em baixas concentrações no ambiente (CARMICHAEL et al., 2009; GORELL et al., 1998; POURIA et al., 1998; UENO et al., 1996; WU et al., 1989).

Recentemente, tem-se observado a proliferação exacerbada de cianobactérias no ambiente aquático. Este fenômeno é resultado da eutrofização, que é favorecida quando há aumento da disponibilidade de nutrientes, especialmente fósforo, nitrogênio e carbono no ambiente aquático. A presença massiva de cianobactérias em água promove aumento de sua turbidez e restrição na penetração de luz, o que afeta diretamente os ecossistemas (COUTO et al., 2015; FIGUEIREDO et al., 2004; PAERL; PAUL, 2012).

As cianobactérias, em seu metabolismo, produzem metabólitos e compostos bioativos. Algumas destas substâncias possuem efeitos tóxicos à maioria dos vertebrados, e são conhecidas como cianotoxinas (BORTOLI et al., 2014; EL-SHEHAWY et al., 2012). A presença dessas substâncias em água acaba por torná-la inapropriada para consumo e fins recreativos (DÖRR et al., 2010).

Dentre as cianotoxinas, as microcistinas são as mais comumente encontradas no meio ambiente (GUPTA et al., 2003). As microcistinas possuem efeito tóxico sobre o sistema hepático de vertebrados, e é principalmente produzida pela espécie de cianobactéria *Microcystis aeruginosa* (LEAL; SOARES, 2004).

A remoção de microcistinas por meio de processos convencionais de tratamento de água é um desafio devido a diversos fatores, podendo ser destacadas sua baixa concentração, elevada resistência à temperatura, hidrólise e oxidação, e também devido a essas substâncias se encontrarem solubilizadas (SOLANO et al., 2015). Nesse sentido, os processos convencionais de tratamento de água não são eficientes na retenção de substâncias dessa natureza (BODZEK; DUDZIAK, 2006; YU et al., 2018) e, portanto, há a necessidade de estudos de tecnologias avançadas de tratamento para esta finalidade (CHOWDHURY et al., 2016; PALMA et al., 2016; ROBINSON et al., 2001).

Nos últimos anos, há países que têm implantado tecnologias avançadas de tratamento de água em suas estações de tratamento (OLVERA et al., 2017; RIBEIRO et al., 2015; ZENG; PLEWA; MITCH, 2016). Dessa forma, água de alta qualidade pode ser distribuída à população. Dentre as tecnologias mais estudadas e reportadas na literatura, podem ser destacados processos adsortivos, oxidativos e de separação com membranas filtrantes (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

Os processos de separação por membranas possuem vasta aplicabilidade no setor industrial (JALALI et al., 2016). As membranas filtrantes podem apresentar diferentes composições químicas e diâmetros médios de poros, o que permite a retenção de diferentes classes de substâncias, desde microrganismos, como vírus e bactérias, até sais dissolvidos (HABERT; NOBREGA; BORGES, 2006; SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001). Nesse sentido, os processos de separação por membranas são uma alternativa viável para remoção de microcistinas dissolvidas (LEE; WALKER, 2008; WESTRICK et al., 2010).

No tratamento de água, com a filtração em membranas são obtidas elevadas retenções de uma vasta gama de contaminantes, incluindo partículas sólidas, coloides, microrganismos e substâncias dissolvidas (CHEW et al., 2015; QU et al., 2014). Dependendo da seletividade necessária para reter o contaminante de interesse, podem ser utilizadas membranas filtrantes específicas para este fim (BOTTINO et al., 2009; JACANGELO et al., 1997).

Na literatura, são reportadas retenções superiores a 80% de microcistinas através de processos de separação por membranas (DIXON et al., 2011a; TEIXEIRA; ROSA, 2005; TEIXEIRA; ROSA, 2006). No entanto, há escassez de estudos relacionados à retenção de microcistinas dissolvidas especificamente através do processo de ultrafiltração, processo que permite a obtenção de elevados

fluxos de água filtrada com a aplicação de baixas pressões de operação (GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE et al., 2006; LEE; WALKER, 2008; SORLINI et al., 2013).

Com a utilização do processo de ultrafiltração, é possível que sejam alcançados elevados níveis de retenção de substâncias dissolvidas, de modo que o consumo energético inerente ao processo seja inferior em vista dos processos de separação mais seletivos, como a nanofiltração e a osmose reversa. Com este trabalho, buscou-se estudar o desempenho de membranas de ultrafiltração na retenção de microcistinas dissolvidas, visando à obtenção de elevados fluxos de água filtrada e remoções do microcontaminante.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a retenção de microcistina-LR dissolvida em água através da aplicação de membranas de ultrafiltração sintetizadas em laboratório e comerciais.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da concentração de polímero e do aditivo no preparo de membranas através da técnica de inversão de fases, em função de suas características morfológicas e de desempenho quanto ao fluxo permeado e retenção do corante preto reativo 5;
- Avaliar a influência da pressão de operação do sistema de filtração por membranas em relação ao fluxo permeado e retenção de microcistina-LR dissolvida em água em membrana sintetizada em laboratório;
- Avaliar o efeito de tratamento térmico na eficiência de membrana sintetizada em laboratório em função das suas características morfológicas, de fluxo permeado e de retenção de microcistina-LR;
- Avaliar o fluxo permeado e retenção de microcistina-LR em duas membranas comerciais de ultrafiltração com relação às suas diferentes características morfológicas;
- Comparar os parâmetros fluxo permeado e retenção de microcistina-LR dissolvida em água ultrapura entre duas membranas comerciais e da membrana sintetizada em laboratório.

3 CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA

3.1 Cianotoxinas em água

O desenvolvimento do setor industrial, aliado à expansão dos centros urbanos e crescimento da população, são fatores que têm contribuído com o aparecimento de diversas substâncias dissolvidas em águas destinadas ao abastecimento humano. A origem de tais substâncias está intimamente relacionada à atividade antrópica sobre o ambiente, e constitui-se como uma forma de contaminação das águas (SOUSA et al., 2018).

As cianotoxinas são substâncias produzidas por determinadas espécies de cianobactérias. Tais microrganismos são procarióticos, aeróbios e fototróficos, presentes no fitoplâncton do ambiente aquático (BORTOLI et al., 2014; O' NEIL et al., 2012). Em ambientes incididos pela luz solar, com temperaturas próximas ou superiores a 25 °C e na presença de nutrientes primários, nitrogênio, fósforo e carbono, a proliferação de cianobactérias é favorecida (MEREL et al., 2013).

Em casos em que a taxa de crescimento de cianobactérias é alta, isto é, há elevada produção de biomassa durante curtos intervalos de tempo, advém o fenômeno denominado floração. A incorporação de nutrientes no ambiente aquático e o transporte de células de cianobactérias através da atividade antrópica, beneficiam a ocorrência desse fenômeno. Durante as florações a água perde sua transparência, tornando-se esverdeada ou azulada e ocorre redução dos níveis de oxigênio e da diversidade fitoplanctônica local, provocando a morte de peixes (COUTO et al., 2015; HUANG et al., 2015).

Além das cianotoxinas, as cianobactérias produzem substâncias odoríferas e compostos bioativos, caracterizados por possuírem propriedades antimicrobianas e citotóxicas, que são de interesse farmacêutico e de pesquisa (CAMPINAS; ROSA, 2010a; PANTELIC et al., 2013; SORLINI et al., 2013).

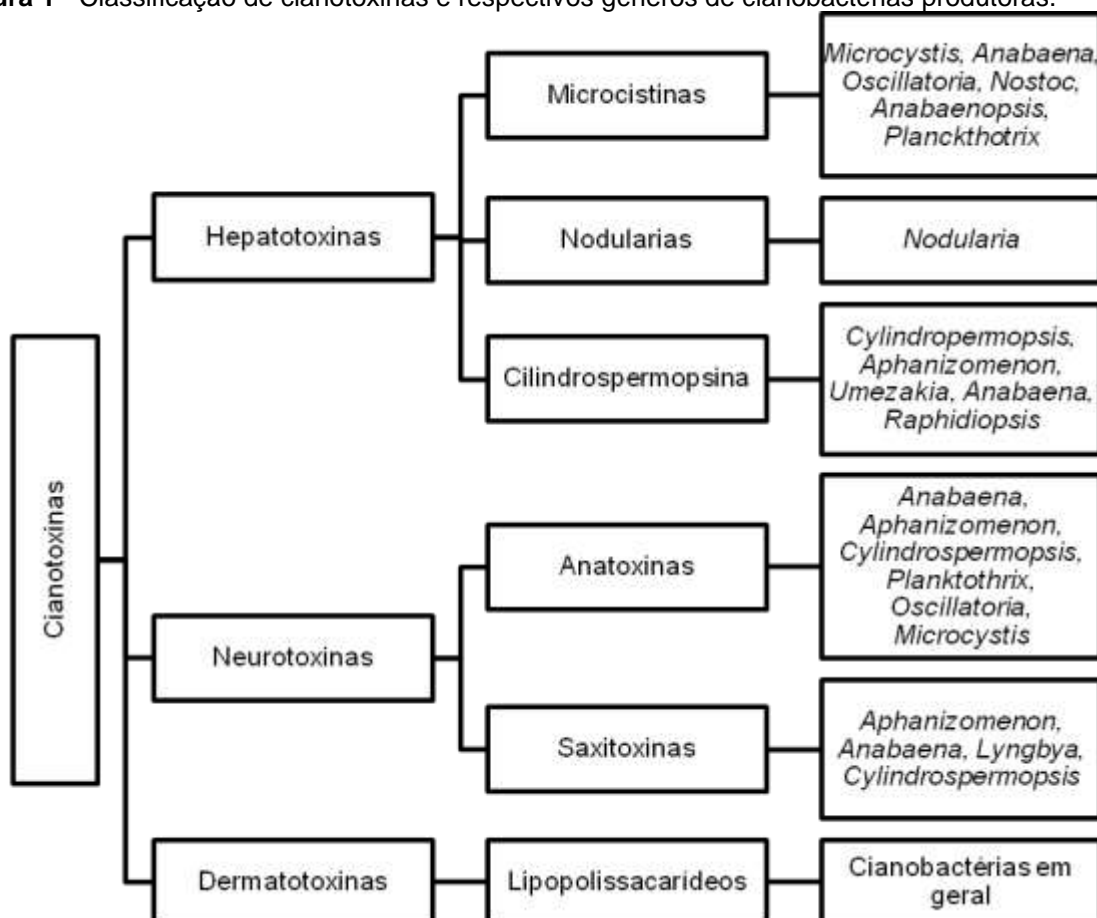
As cianotoxinas são substâncias produzidas por espécies de cianobactérias que contém genes específicos para este fim (MEREL et al., 2013) e desde que existam condições ambientais e de crescimento favoráveis (TEIXEIRA; ROSA, 2005). Logo, a produção de toxinas é dependente das condições as quais as cianobactérias estão inseridas, tais como intensidade de luz e tempo de exposição,

movimento e fluxo de água, salinidade, concentração de nutrientes, taxa de crescimento e divisão celular, entre outros fatores (MEREL et al., 2013).

O grupo de substâncias denominadas cianotoxinas abrange mais de 100 compostos que diferem entre si em suas estruturas químicas, propriedades toxicológicas e órgão-alvo no organismo (PANTELIC et al., 2013). Neste sentido, pode-se destacar as hepatotoxinas, cujo mecanismo de ação é hepático, as neurotoxinas, que atuam no sistema nervoso, e as dermatotoxinas, que agem na superfície corpórea dos organismos expostos a tais substâncias, causando-lhes alergias (MEREL et al., 2013). Apesar do efeito tóxico que as cianotoxinas possuem já ser bastante conhecido, seus impactos e efeitos em longo prazo ainda são desconhecidos (O'NEIL et al., 2012).

Na Figura 1 são apresentadas as classificações das cianotoxinas de acordo com seu efeito toxicológico, exemplos de cianotoxinas de cada classe e respectivas espécies de cianobactérias produtoras.

Figura 1 - Classificação de cianotoxinas e respectivos gêneros de cianobactérias produtoras.



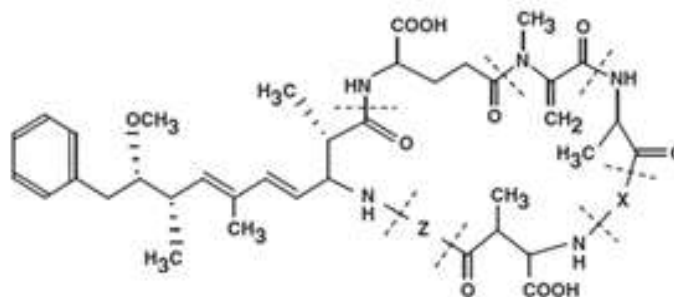
Fontes: Adaptado de Merel et al. (2013) e Wiegand e Pflugmacher (2004).

No ambiente aquático, as hepatotoxinas são as cianotoxinas mais comumente encontradas, seguidas pelas neurotoxinas (O'NEIL et al., 2012; TEIXEIRA; ROSA, 2006). As dermatotoxinas, por sua vez, usualmente estão presentes no ambiente marinho (MEREL et al., 2013).

No grupo das hepatotoxinas, pode-se destacar as microcistinas. Estas cianotoxinas são produzidas pelos gêneros de cianobactérias *Microcystis*, *Oscillatoria*, *Nostoc*, *Planckthrix*, *Anabaena* e *Anabaenopsis* (SORLINI et al., 2013; WIEGAND; PFLUGMACHER, 2004).

Quimicamente, as microcistinas são substâncias compostas por cadeias peptídicas cíclicas, carregadas negativamente, estáveis e solúveis em água. Elas possuem diâmetro aproximado de 3 nm e massa molar entre 909 e 1115 g mol⁻¹ (LEE; WALKER, 2008; MEREL et al., 2013; TEIXEIRA; ROSA, 2006; TEIXEIRA; SOUSA, 2013). A estrutura química geral das microcistinas encontra-se representada na Figura 2.

Figura 2 - Fórmula estrutural geral das microcistinas.



X e Z são aminoácidos variáveis

Fonte: Adaptado de Merel et al. (2013).

De acordo com o apresentado na Figura 2, as microcistinas são compostas por sete aminoácidos distintos, sendo que os representados pelas letras X e Z dizem respeito a aminoácidos variáveis, dentre os quais estão incluídos leucina, arginina, tirina e alanina (MEREL et al., 2013). Desta forma, há possibilidade da combinação de diferentes aminoácidos, permitindo a existência de mais de 90 variantes de microcistinas. O aminoácido ADDA (ácido 3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10-fenil-deca-4,6-dienóico), por sua vez, é associado aos efeitos tóxicos inerentes às microcistinas, devido à presença dos dienos conjugados (MEREL et al., 2013; TEIXEIRA; ROSA, 2006).

As microcistinas apresentam potencial tóxico elevado, e são reportadas como causadoras de intoxicação em seres humanos e animais (AZEVEDO et al., 2002; DING; SHEN; ONG, 2002; MIURA et al., 1991; POURIA et al., 1998). No organismo, as microcistinas se concentram no tecido hepático e se ligam à proteína fosfatase, inibindo-a. Consequentemente, ocorre concentração de proteínas fosforilases no fígado, necrose celular, hemorragia, potencial surgimento de tumores e em casos extremos, morte. A dose letal, DL_{50} , desta substância encontra-se entre 25 e 150 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (MEREL et al., 2013).

No sentido de restringir a sua presença em águas destinadas ao abastecimento humano, órgãos regulamentadores estabelecem limites máximos permitidos quanto à presença de microcistinas na água tratada. Nesse sentido, a Organização Mundial da Saúde recomenda que a concentração máxima de todas as variantes de microcistinas não ultrapasse o limite de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas destinadas ao consumo humano (WHO, 1998). Analogamente, no Brasil, na Portaria de Consolidação Nº 5, de 28 de setembro de 2017, do Ministério da Saúde, é estabelecida a mesma restrição referente à concentração máxima de microcistinas permitida em águas destinadas ao abastecimento da população (BRASIL, 2017).

3.2 Tecnologias avançadas de tratamento de água visando à remoção de microcistinas

As microcistinas são moléculas estáveis e resistentes ao calor, hidrólise e oxidação química. Devido a isso, o tratamento convencional, adotado por estações de tratamento, não as remove eficientemente, de modo que a concentração remanescente destas substâncias após o processo de tratamento de água é superior ao recomendado pela legislação vigente (PANTELIC et al., 2013; TEIXEIRA; ROSA, 2005). Desta maneira, a adoção de processos de tratamento alternativos, de alta eficácia, é necessária.

Atualmente, estudos reportados na literatura relacionados à remoção de microcistinas presentes em água, abrangem técnicas de tratamento que incluem processos físicos, químicos e biológicos (WESTRICK et al., 2010). Os tratamentos biológicos são efetivos no sentido de que determinadas proteases bacterianas e plantas aquáticas são capazes de degradar microcistinas. Todavia, tais processos

são altamente dependentes de condições ambientais e sazonais, que podem dificultar sua aplicação em determinadas épocas do ano (PANTELIC et al., 2013).

Os tratamentos químicos envolvem processos oxidativos avançados, tais como ozonização, fotólise através da aplicação de radiação ultravioleta, oxidação fenton e sonólise. No entanto, durante a oxidação das moléculas de microcistina podem ser gerados subprodutos nocivos caso a oxidação não ocorra por completo (GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE et al., 2006; PANTELIC et al., 2013).

Os tratamentos físicos envolvem, principalmente, processos de adsorção e separação por membranas, os quais objetivam retenção de substâncias dissolvidas no meio (MEREL et al., 2013).

Em processos de adsorção, a remoção de cianotoxinas é dependente do tipo de adsorvente empregado. Dessa maneira, diferentes cianotoxinas requerem adsorventes distintos para sua efetiva retirada do meio (MEREL et al., 2013). Para o emprego dessa técnica também são necessárias determinações quanto à dosagem e tempo de contato apropriados, visando assegurar a eficiência do processo. Dosagens elevadas de adsorvente, necessidade de ajuste de pH e elevados tempos de contato são fatores que podem prejudicar a aplicação desse processo em larga escala (WESTRICK et al., 2010).

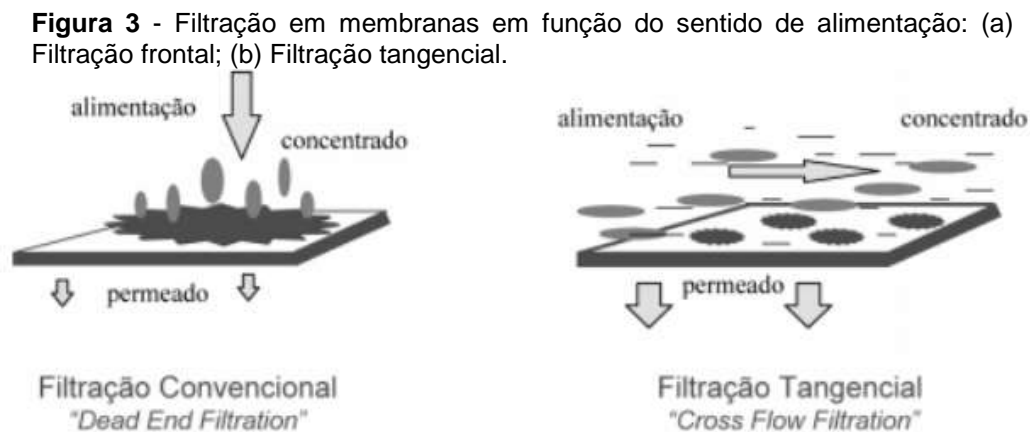
Nos processos de separação por membranas é possível remover tanto células intactas de cianobactérias quanto cianotoxinas dissolvida (HUANG et al., 2015). Os processos de separação por membranas são versáteis para remoção de uma vasta gama de substâncias, devido às diferentes características químicas e morfológicas que possuem (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Merel et al. (2013) relatam que células intactas de cianobactérias podem ser eficientemente removidas através dos processos de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF), uma vez que as membranas utilizadas nesses processos são menos seletivas, devido ao seu diâmetro médio de poros ser maior em relação aos demais. Já as cianotoxinas, por sua vez, podem ser retidas por membranas de nanofiltração (NF) e osmose reversa (RO). Na seção seguinte, características do processo de separação por membranas e a utilização de membranas filtrantes na remoção de microcistinas será explicada detalhadamente, com exemplos de trabalhos reportados na literatura.

3.3 Processos de separação por membranas

A tecnologia de separação por membranas é baseada no emprego de uma fonte externa de energia, como gradiente de pressão ou potencial elétrico, visando à filtração de uma solução, separando-a em duas fases: o concentrado e o permeado. O concentrado diz respeito à fração da solução retida pela membrana, e o permeado, à fração transportada através dela. Com o emprego desta tecnologia é possível obter concentração, fracionamento ou purificação de soluções (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; SCHNEIDER; TSUTYIA, 2001).

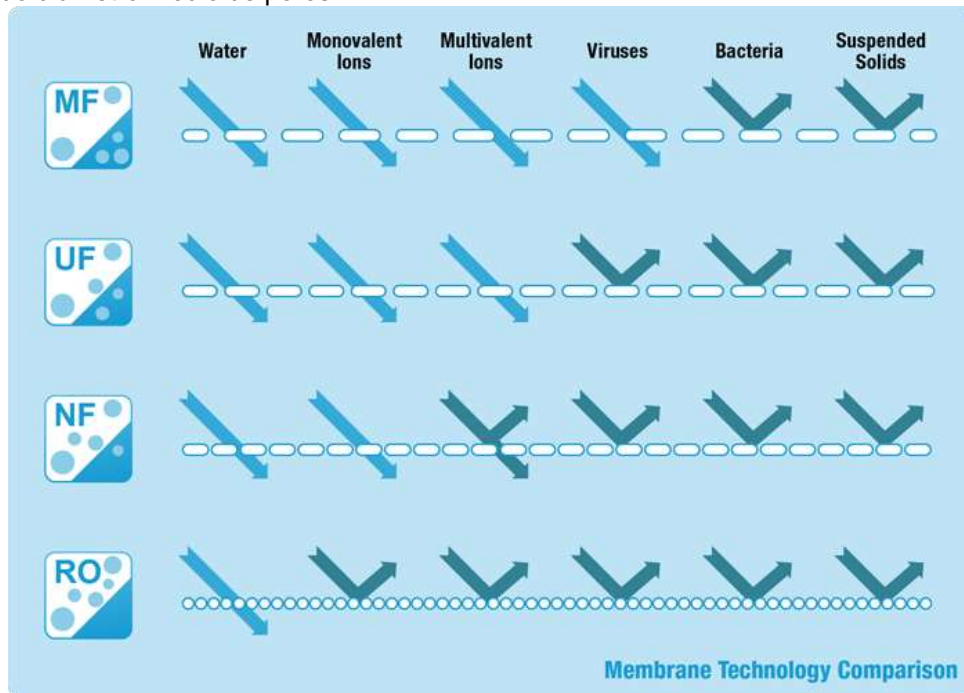
Em processos de separação por membranas, a filtração pode ocorrer tanto na direção paralela quanto perpendicular à superfície da membrana. Nos casos em que a direção da alimentação é perpendicular, diz-se que a filtração é frontal. Porém, quando a alimentação ocorre paralelamente à superfície da membrana, o processo constitui-se em filtração tangencial (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Na Figura 3 estão representadas, esquematicamente, as operações de filtração frontal e tangencial, em função da direção da alimentação.



Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006).

Nos processos em que se emprega gradiente de pressão como força motriz necessária para promover a filtração, os processos de separação por membranas podem ser classificados em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (BOTTINO et al., 2009). Na Figura 4 são apresentadas as classificações dos processos de separação por membranas em função das classes de substâncias passíveis de serem retidas através da aplicação dos diferentes processos.

Figura 4 - Classificação dos processos de separação por membranas em função do diâmetro médio de poros.



Fonte: Koch Membrane Systems (2018).

À medida que o diâmetro médio de poros decresce, é necessária a aplicação de maior força, isto é, pressões mais elevadas, para promover o processo de separação. Neste sentido, os processos de microfiltração e ultrafiltração operam em mais baixas pressões (entre 10 e 100 kPa) em relação aos processos de nanofiltração e osmose reversa (entre 80 e 8000 kPa) (BOTTINO et al., 2009).

3.3.1 Composição e morfologia de membranas filtrantes

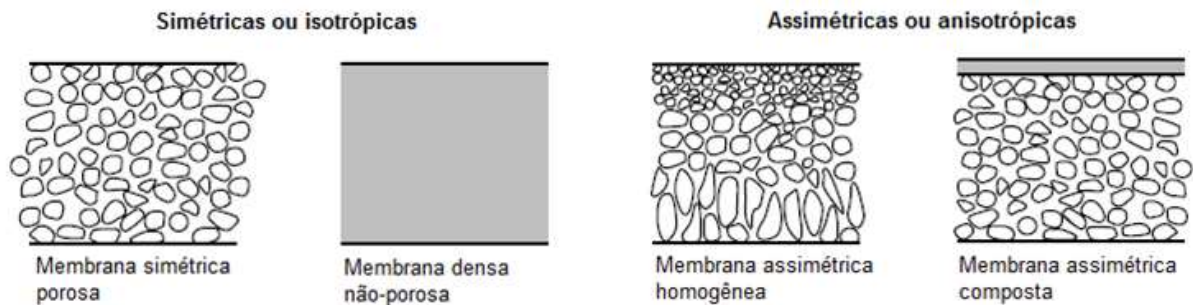
Quanto à composição química de membranas filtrantes, atualmente, há membranas inorgânicas, que são produzidas a partir de materiais cerâmicos ou metálicos; e membranas orgânicas, preparadas a partir de polímeros (BOTTINO et al., 2009; LE; NUNES, 2016). No Quadro 1 estão relacionados os materiais mais comumente empregados na produção de membranas filtrantes.

Quadro 1 - Materiais empregados na produção de membranas cerâmicas e poliméricas.

Materiais	Microfiltração	Ultrafiltração	Nanofiltração	Osmose Reversa
Acetato de celulose	•	•	•	•
Nitrato de celulose	•			
Poliacrilonitrila		•		
Poliamida aromática			•	•
Policarbonato	•			
Poliétersulfona	•	•		
Polipropileno	•			
Polisulfona	•	•		
Politetrafluoretileno	•			
Polivinilideno fluoreto	•	•		
α -Al ₂ O ₃	•	•		
γ -Al ₂ O ₃ /TiO ₂ /ZrO ₂	•	•		

Fonte: Adaptado de Bottino et al. (2009).

Em função do volume, densidade e distribuição dos poros, as membranas acabam por apresentar diferentes morfologias. Na Figura 5 estão ilustradas diferentes morfologias observadas em membranas filtrantes.

Figura 5 - Representação de distintas morfologias em membranas.

Fonte: Adaptado de Baker (2004).

Conforme apresentado na Figura 4, as membranas podem ser classificadas em densas e porosas. Tal classificação está relacionada ao volume e densidade dos poros. Ainda, as membranas podem ser distinguidas entre simétricas (ou isotrópicas) e assimétricas (ou anisotrópicas). Membranas que possuem constituição uniforme ao longo de sua estrutura são ditas simétricas ou isotrópicas, ao passo que membranas assimétricas ou anisotrópicas apresentam gradiente de porosidade (BAKER, 2004).

3.3.2 Mecanismos de retenção

A composição química das membranas filtrantes é essencial na determinação da sua seletividade. Em especial, é possível destacar os polímeros localizados nas

camadas superficiais, que são os que interagirão de modo mais ativo com a solução que se deseja filtrar (LE; NUNES, 2016).

As membranas filtrantes podem ser compostas por diferentes materiais, e produzidas por diferentes técnicas. Devido a isso, cada membrana apresenta diferentes propriedades morfológicas e físico-químicas, que influenciam ativamente nas interações entre a membrana e o soluto que se deseja separar (MEHTA; ZYDNEY, 2005).

Quando se deseja separar solutos com carga elétrica líquida nula, o mecanismo de rejeição dominante é a exclusão por tamanho. Nesses casos, a rejeição aumenta à medida que também aumenta a massa molar do soluto. A exclusão por tamanho está diretamente relacionada às dimensões dos poros das membranas e diâmetro das partículas que se deseja reter. As substâncias serão mais facilmente retidas quando suas dimensões forem próximas ou superiores às dos poros da membrana (CAPANNELI et al., 1983; JONSSON, 1985; TRAGARDH, 1985).

A determinação da massa molar de corte de uma membrana é um exemplo prático de aplicação do mecanismo de exclusão por tamanho. A massa molar de corte é uma forma de caracterização da membrana, que está relacionada às dimensões de seus poros, e ao menor limite de massas molares de moléculas neutras que podem ser retidas com eficiências superiores a 90% (LI et al., 2008; POLYAKOV; ZYDNEY, 2013). Nessas situações, as substâncias não interagirão com a superfície da membrana devido a diferenças de cargas elétricas ou polaridade (CLEVELAND et al., 2002).

No entanto, geralmente, as substâncias que se deseja separar através dos processos de separação por membranas apresentam diferentes cargas, no caso de íons, e polaridades, no caso de substâncias orgânicas. Isso acarreta na ocorrência de diferentes interações entre o soluto e as membranas (DIXON et al., 2011a).

Quando uma substância é carregada negativamente, sua retenção será favorecida por membranas hidrofóbicas. Nessas situações, é pode ocorrer adsorção do soluto na superfície da membrana, o que contribui para sua remoção da solução de alimentação. Dessa maneira, a adsorção de solutos da estrutura das membranas constitui-se como um mecanismo de retenção (GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE et al., 2006; TEIXEIRA; ROSA, 2005; TEIXEIRA; SOUSA, 2013).

Porém, a hidrofobicidade não é o único fator responsável por favorecer processos de adsorção. Características morfológicas de membranas filtrantes, como porosidade e rugosidade influenciam a retenção de solutos através do mecanismo de adsorção (LEE; WALKER, 2008).

Em membranas hidrofóbicas, além de adsorção, pode ocorrer repulsão eletrostática entre o soluto e a membrana, inibindo seu contato e favorecendo sua rejeição. Em contrapartida, no caso em que se deseja separar substâncias hidrofílicas, cuja carga é positiva, o mecanismo de exclusão por tamanho geralmente é favorecido. Nessas situações, ocorre solvatação das moléculas hidrofílicas, aumentando seu diâmetro efetivo. Dessa forma, a exclusão por tamanho é beneficiada frente à possibilidade de ocorrência de adsorção (VERLIEFDE et al., 2006).

Além das características das membranas e soluto, outros fatores podem afetar o processo de separação por membranas, incluindo características da solução que será filtrada. De acordo com Yeh et al. (2000), o pH da solução que está em contato com a membrana pode mudar sua carga superficial, e também a do soluto, fazendo com que a rejeição seja superior ou inferior ao esperado.

3.3.3 Técnicas de produção de membranas

As características químicas e morfológicas de uma membrana estão diretamente relacionadas com a forma com que ela é produzida (BOTTINO et al., 2009). Quanto às técnicas existentes para produção de membranas filtrantes, podem ser destacadas: sinterização; polimerização interfacial e inversão de fases.

Geralmente, os processos de sinterização são destinados à produção de membranas de micro e ultrafiltração cerâmicas ou metálicas. Nesta técnica, os componentes constituintes da membrana são prensados e aquecidos até que sua temperatura de fusão seja atingida. Em alguns casos, este processo pode ocorrer em temperaturas inferiores ao ponto de fusão do material. Dessa maneira, são geradas membranas morfológicamente simétricas (BOTTINO et al., 2009).

Já a técnica de polimerização interfacial é empregada no preparo de membranas poliméricas de nanofiltração e osmose reversa. Nesta técnica, são utilizados dois monômeros dissolvidos em líquidos imiscíveis, formando uma fase

aquosa e outra orgânica, cada uma contendo um dos monômeros. A fase aquosa deve ser inicialmente depositada sobre uma membrana de ultrafiltração. Posteriormente, a fase orgânica é colocada em contato com a membrana e solução aquosa. Então, ocorre a reação de polimerização na interface solução aquosa – solução orgânica, gerando um filme polimérico (BOTTINO et al., 2009; KAMADA et al., 2014).

Dentre as técnicas de produção de membranas mencionadas, a mais difundida e empregada na produção de membranas poliméricas assimétricas é a inversão de fases. Para formação da membrana filtrante, um polímero é dissolvido em solvente orgânico sob aquecimento e agitação constantes, seguido pela sua deposição sobre um suporte. Então, o solvente deve ser removido do sistema para promover a formação da estrutura porosa das membranas (STRATHMANN; KOCK, 1977).

A retirada do solvente pode ser feita através de duas formas: evaporação do solvente ou por meio de um banho de coagulação, que deve ser constituído por solução não-solvente (BOTTINO et al., 2009; LI et al., 2008; SHEN et al., 2015). Nesse último caso, ocorre a difusão do solvente para o não-solvente, favorecendo a ocorrência de separação de fases e formação da estrutura porosa das membranas (HE et al., 2011).

O processo de inversão de fases pode ser afetado por várias condições experimentais, pois é diretamente relacionado a fatores termodinâmicos e cinéticos (LI et al., 2008). Além disso, Shen et al. (2015) destacam que a massa molar do polímero empregado afeta significativamente a resistência, porosidade e diâmetro médio de poros das membranas produzidas.

3.4 Aplicação de membranas filtrantes na remoção de microcistinas

Os processos de separação por membranas são uma barreira efetiva para a remoção tanto de microcistinas intracelulares quanto dissolvidas (HUANG et al., 2015). As microcistinas intracelulares dizem respeito àquelas que se encontram no interior das células dos microrganismos que a produzem enquanto as dissolvidas são aquelas que já foram liberadas para o meio aquoso (GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE et al., 2006).

Em processos de filtração em membranas, a remoção de contaminantes, incluindo microcistinas, ocorre devido aos mecanismos de exclusão por tamanho e diferença de carga entre a superfície da membrana e o soluto que se deseja reter. O mecanismo de remoção dominante depende das características físico-químicas das membranas utilizadas (PANTELIC et al., 2013; SORLINI et al., 2013; WESTRICK et al., 2010).

As microcistinas intracelulares podem ser eficientemente removidas através dos processos de microfiltração e ultrafiltração (MEREL et al., 2013). Gijsbertsen-Abrahamse et al. (2006) relatam que em membranas de ultrafiltração é possível obter remoções de até 99,99% de células de cianobactérias presentes em água. Campinas e Rosa (2010a) reportam eficácia no emprego de ultrafiltração na remoção de células da espécie de cianobactéria *Microcystis aeruginosa*, indicando a não ocorrência de lise celular, e conseqüente não liberação de microcistinas para o permeado através deste processo de tratamento.

As microcistinas dissolvidas, por sua vez, podem ser retidas por membranas de nanofiltração e osmose reversa. O diâmetro médio de poros observado em membranas de nanofiltração e osmose reversa é compatível para a retenção de microcistinas dissolvidas, através do mecanismo de exclusão por tamanho (DIXON et al., 2011a; LEE; WALKER, 2008). No entanto, devido à hidrofobicidade dessas substâncias, é possível a ocorrência de *fouling*¹ nessas membranas, uma vez que pode ocorrer adsorção de microcistinas ou então sua deposição sobre a superfície e poros das membranas (QU et al., 2012). Membranas de nanofiltração e osmose reversa não são indicadas para a retenção de células de cianobactérias, uma vez que a deposição dessas na membrana irá obstruir seus poros e assim, prejudicar seu desempenho (WESTRICK et al., 2010).

Teixeira e Rosa (2005) estudaram a remoção de microcistinas em membranas de nanofiltração, e obtiveram coeficientes de retenção acima de 97%. Dixon et al. (2011a) avaliaram a remoção de metabólitos produzidos por cianobactérias, incluindo microcistinas, através do processo de nanofiltração. Os autores concluíram que microcistinas podem ser eficientemente removidas em membranas de nanofiltração cuja estrutura porosa seja fechada. Em membranas abertas, no entanto, a retenção de microcistinas é dependente de características relacionadas à hidrofobicidade, interações eletrostáticas e efeitos estéricos (DIXON et al., 2011a; TEIXEIRA; ROSA, 2006).

Na literatura, há escassez de trabalhos em que é avaliada a retenção de microcistinas dissolvidas em membranas de ultrafiltração. Gijsbertsen-Abrahamse et al. (2006) sugerem a possibilidade de adsorção de microcistinas em membranas de ultrafiltração, devido a diferença de hidrofobicidade das microcistinas e do material que compõe as membranas. Dessa forma, membranas com características hidrofóbicas retêm substâncias de características hidrofóbicas devido à adsorção. Dixon et al. (2011a), ao avaliarem a retenção de microcistinas em membranas abertas de nanofiltração, as quais se assemelham a membranas fechadas de ultrafiltração, corroboram a probabilidade de adsorção de moléculas de microcistinas na estrutura das membranas filtrantes.

Lee e Walker (2008) estudaram mecanismos e fatores que influenciam a remoção de microcistinas dissolvidas em membranas de ultrafiltração. Em seu estudo, observaram que, especialmente em momentos iniciais do processo de filtração, a adsorção é o mecanismo de rejeição prevalente. Os autores atribuem interações hidrofóbicas, possibilidade de formação de ligações de hidrogênio e propriedades morfológicas da superfície das membranas (tais como rugosidade e porosidade), como fatores que favorecem o processo de adsorção de microcistinas em membranas de ultrafiltração. Teixeira e Souza (2013) confirmam a possibilidade de adsorção de microcistinas devido a sua hidrofobicidade.

Em membranas de ultrafiltração, não apenas as características químicas e morfológicas das membranas filtrantes, mas também parâmetros operacionais do sistema de filtração são fatores que influenciam ativamente no desempenho das membranas quanto à retenção de microcistinas dissolvidas (LEE; WALKER, 2008).

No Quadro 2 estão relacionados trabalhos encontrados na literatura envolvendo a remoção de microcistinas através de processos de separação por membranas.

Quadro 2 – Relação de trabalhos encontrados na literatura envolvendo remoção de microcistinas através de processos de separação por membranas.
(Continua)

Autores e ano de publicação	Objetivo do estudo	Principais conclusões
Teixeira; Rosa (2005)	Avaliar a influência das características químicas (eletrólitos, pH e matéria orgânica) da água na performance de membranas de nanofiltração para remoção de microcistinas.	<ul style="list-style-type: none"> - A nanofiltração é uma barreira efetiva contra microcistinas; - Microcistinas têm habilidade em ocasionar <i>fouling</i> nas membranas; - Os principais mecanismos de rejeição foram exclusão por tamanho devido a elevada massa molar das microcistinas em relação ao diâmetro de poros da membrana e sua carga líquida global, que é fracamente negativa.
Gijsbertsen-Abrahamse et al. (2006)	Determinar a eficiência de remoção de microcistinas intracelulares através de ultrafiltração e microcistinas dissolvidas por nanofiltração.	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa quantidade de células de cianobactérias são rompidas durante a ultrafiltração; - Em membranas de nanofiltração, a adsorção de microcistinas tende a se estabilizar ao longo do tempo de filtração; - Recomenda-se utilizar os processos em conjunto: ultrafiltração para remoção de microcistinas intracelulares e nanofiltração para as microcistinas dissolvidas.
Lee, Walker (2008)	Avaliar a aplicabilidade da ultrafiltração para remoção de microcistinas e determinar os mecanismos dominantes de remoção	<ul style="list-style-type: none"> - O mecanismo dominante de rejeição de microcistinas, especialmente nos primeiros momentos de filtração é adsorção, que é devida a interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio; - Características morfológicas da superfície das membranas, como porosidade, rugosidade e espessura também contribuem para a adsorção; - Em membranas com baixa massa molar de corte, a exclusão por tamanho é o mecanismo dominante a partir do momento em que adsorção atinge o equilíbrio; - Aumento da pressão do sistema (consequente aumento de fluxo permeado) promove adsorção.
Ianeli et al. (2010)	Avaliar a retenção de microcistina-LR intra e extra-celular através de ultrafiltração	<ul style="list-style-type: none"> - Há possibilidade de remover microcistina-LR em membranas de ultrafiltração através dos mecanismos de adsorção e exclusão por tamanho; - Após atingir o equilíbrio, pode ocorrer dessorção das microcistinas, reduzindo as retenções; - Membranas de polisulfona permitiram retenções significativas de microcistina-LR devido a sua hidrofobicidade.
Campinas; Rosa (2010a)	Avaliar a remoção de microcistinas através dos processos integrados de adsorção com carvão ativado e ultrafiltração	<ul style="list-style-type: none"> - A utilização dos processos combinados permitiu a obtenção de elevadas concentrações de microcistinas, atingindo os limites recomendados pela Organização Mundial da Saúde.
Campinas; Rosa (2010b)	Avaliar a remoção de células de cianobactérias e ocorrência de lise celular durante ultrafiltração	<ul style="list-style-type: none"> - A ultrafiltração permitiu a remoção completa de células de <i>Microcystis aeruginosa</i>; - A lise celular ocorreu mais intensamente em meios de cultivos de cianobactérias mais antigos; - A utilização de membranas hidrofílicas no processo indicou baixa adsorção de microcistinas.
Dixon et al. (2011a)	Avaliar a remoção de metabólitos de cianobactérias em função das características da água	<ul style="list-style-type: none"> - Diferentes características físicas, como hidrofobicidade e carga global podem influenciar a rejeição das substâncias estudadas pelas membranas.

Quadro 2 – Relação de trabalhos encontrados na literatura envolvendo remoção de microcistinas através de processos de separação por membranas. (Conclusão)

Autores e ano de publicação	Objetivo do estudo	Principais conclusões
Dixon et al. (2011b)	Avaliar a aplicação de coagulação, carvão ativado em pó e membrana de ultrafiltração na remoção de toxinas intracelulares e extracelulares.	<ul style="list-style-type: none"> - Células de cianobactérias foram totalmente removidas pelas membranas de ultrafiltração; - Toxinas extracelulares foram removidas em diferentes graus pela aplicação de carvão ativado; - O fluxo foi prejudicado quando a concentração de células era alta, porém foi melhorado com aplicação de tratamento prévio com coagulação e adsorção.
Zhang et al. (2011)	Avaliar o efeito do carvão ativado em pó no tratamento de água enriquecida com cianobactérias no processo de ultrafiltração	<ul style="list-style-type: none"> - Houve completa remoção de células em termos de clorofila-a tanto nos processos combinados de adsorção e ultrafiltração, quanto apenas com a ultrafiltração; - O processo de adsorção com carvão ativado promoveu a mitigação de <i>fouling</i> nas membranas.
Teixeira, Sousa (2013)	Avaliar o <i>fouling</i> em membranas de nanofiltração causado por moléculas de microcistinas e matéria orgânica	<ul style="list-style-type: none"> - A nanofiltração é capaz de remover frações de baixa massa molar de matéria orgânica; sendo que essas substâncias são responsáveis pela diminuição de fluxo e <i>fouling</i>; - A adsorção de matéria orgânica pelas membranas é reduzida na presença de microcistinas devido a sua hidrofobicidade ser superior às das moléculas de matéria orgânica; - As microcistinas contribuem para rejeição de frações menores de matéria orgânica por bloquearem os poros e reduzirem a ocorrência de adsorção da matéria orgânica.
Camacho et al. (2013)	Avaliar a remoção de <i>Microcystis aeruginosa</i> e microcistina em água eutrofizada através dos processos combinados de coagulação, floculação e nanofiltração	<ul style="list-style-type: none"> - Ocorre redução de fluxo devido a deposição de células de cianobactérias sobre a superfície das membranas ou no interior de seus poros; - A utilização dos processos combinados permitiu remoção completa de células de <i>Microcystis aeruginosa</i> e microcistinas.
Sorlini et al. (2013)	Avaliar a remoção de células de cianobactérias e microcistina-LR através de microfiltração	<ul style="list-style-type: none"> - A microfiltração permitiu remover 98% de células de cianobactérias, não sendo observada lise celular durante o processo, e fazendo com que não houvesse moléculas de microcistina-LR em amostras de água bruta, solução de alimentação e permeado.
Liu et al. (2017)	Avaliar o tratamento de águas contendo <i>Microcystis aeruginosa</i> através de ultrafiltração em relação ao <i>fouling</i> , integridade das células e rejeição de matéria orgânica	<ul style="list-style-type: none"> - Houve acúmulo de células de <i>Microcystis aeruginosa</i> e matéria orgânica, causando <i>fouling</i> reversível nas membranas; - Pode ocorrer, em níveis baixos, rompimento das células de cianobactérias durante a ultrafiltração, ocasionando liberação de microcistinas ao meio extracelular, e comprometendo a retenção dessas substâncias pelas membranas de ultrafiltração.
Şengul; Ersan; Tüfekci (2018)	Avaliar a remoção de microcistinas intra e extracelulares em processos combinados de coagulação, floculação, adsorção com carvão ativado e ultrafiltração	<ul style="list-style-type: none"> - A utilização dos processos combinados de tratamento promoveu aumento da retenção de microcistinas, sendo promissora para o tratamento de águas contendo microcistinas; - As membranas de ultrafiltração utilizadas no estudo são eficientes apenas na separação de flocos, células de cianobactérias e grânulos de carvão ativado.

Fonte: Autoria própria.

A partir do levantamento bibliográfico, observa-se que há variedade de trabalhos na literatura que reportam processos de separação por membranas aplicados na retenção de microcistinas, sejam elas intracelulares ou não. No entanto, há escassez de estudos em que é estudada a remoção dessa cianotoxina quando dissolvida em solução aquosa, através do processo de ultrafiltração. Além disso, não há estudos em que são produzidas membranas de ultrafiltração para esse fim.

Nesse sentido, a utilização de membranas de ultrafiltração pode ser uma alternativa interessante no tratamento de águas que contêm microcistinas dissolvidas, de modo que podem ser alcançados elevados níveis de retenção dessas substâncias com a aplicação de pressões de operação mais baixas em comparação às utilizadas nos processos de nanofiltração e osmose reversa, assim contribuindo para o caráter sustentável do processo.

4 METODOLOGIA

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água (LTPA), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Os estudos apresentados neste trabalho estão incluídos na linha de pesquisa do laboratório, juntamente com outros estudos já realizados e relacionados à remoção de metabólitos produzidos por cianobactérias através da aplicação de diferentes processos avançados de tratamento de água.

4.1 Materiais

4.1.1 Membranas sintetizadas em laboratório

Membranas de ultrafiltração foram preparadas em laboratório através da técnica de inversão de fases, de acordo com o método de separação de fases induzido por não solventes (*“Nonsolvent induced phase separation method – NIPS”*) (SUSANTO; ULBRICHT, 2009; YI et al., 2012; ZHOW et al., 2010).

Foram produzidas membranas de ultrafiltração com géis poliméricos compostos por diferentes proporções do polímero polietersulfona (PES) (GoodFellow, nº CAS 25608-63-3), de massa molar de 58000 g mol^{-1} , aditivo cloreto de lítio (LiCl) P.A. (Neon, pureza $\geq 98\%$, nº CAS 7447-41-8) e solvente N,N-dimetilformamida (DMF) P.A. (Vetec, pureza $\geq 99,8\%$, nº CAS 68-12-2). Na Tabela 1 estão especificadas as composições dos géis poliméricos utilizados no preparo das membranas.

Tabela 1 - Composições químicas dos géis utilizados no preparo das membranas de polietersulfona.

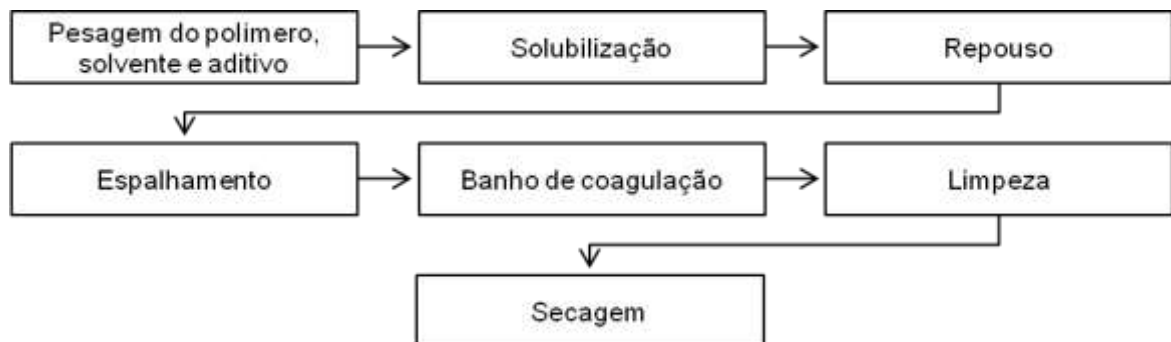
Membrana	PES (%) ^a	LiCl (%) ^b	DMF (%) ^c
Membrana 1 – M1	15	0	85
Membrana 2 – M2	15	4	81
Membrana 3 – M3	20	0	80
Membrana 4 – M4	20	4	76

^aPES: Polietersulfona; ^bLiCl: Cloreto de lítio; ^cDMF: N,N-Dimetilformamida
Fonte: Autoria própria.

As diferentes proporções de polímero, aditivo e solvente foram responsáveis por conferir às membranas diferentes características morfológicas e de desempenho quanto ao fluxo permeado e retenção das substâncias dissolvidas, conforme será apresentado na seção Resultados e Discussões. Inicialmente, as proporções de polímero, aditivo e solvente foram determinadas de acordo com dados da literatura reportados por Barth et al. (2000), Chaturvedi et al. (2001), Idris et al. (2010) e Zhou et al. (2010). Posteriormente, tais proporções foram ajustadas visando melhoria no desempenho das membranas quanto ao seu fluxo permeado e retenção de substâncias dissolvidas.

Na Figura 6 estão especificadas as etapas executadas para a produção das membranas filtrantes.

Figura 6 - Etapas relacionadas ao procedimento utilizado no preparo de membranas em laboratório.



Fonte: Autoria própria.

Previamente à produção das membranas, os materiais utilizados, assim como o polímero (PES), foram secos em estufa de secagem e esterilização de convecção natural (New Lab, modelo NL 80-81) a 120 °C durante 12 horas (HAN et al., 2010; SUSANTO; ULBRICHT, 2009). O solvente, por sua vez, foi utilizado no preparo das membranas como recebido. Então, cada solução polimérica foi produzida através da dissolução de PES em grânulos em DMF juntamente ou não com LiCl. Idris et al. (2010) reportam que a utilização de haletos de lítio em géis poliméricos destinados à produção de membranas filtrantes pode promover melhoria no fluxo permeado. Devido a isso, optou-se por avaliar também a influência da utilização desse aditivo no preparo das membranas quanto a sua performance de fluxo permeado e retenção de substâncias dissolvidas.

Cada solução polimérica resultante foi completamente homogeneizada, sob agitação constante em uma incubadora com agitação orbital temporizada (Tecnal, modelo TE-4200) a temperatura de 45 °C (SUSANTO; ULBRICHT, 2009), e então, deixada em repouso para sua completa desaeração, durante 48 horas (JALALI et al., 2016; JASIEWICS; PIETRZAK, 2013). Em seguida, cada solução polimérica foi espalhada sobre suportes de poliéster-propileno colocados sobre uma placa de vidro, controlando-se a espessura com o auxílio de um fio de nylon com diâmetro de 400 µm (GREENWOOD et al., 2000).

Posteriormente, o sistema formado pela solução polimérica e suporte foi colocado em banho de coagulação com água ultrapura durante 4 horas, a temperatura de 20 °C (BASSETTI, 2002). Transcorrido esse intervalo de tempo, a membrana resultante foi retirada do banho, lavada com água ultrapura, e então seca e armazenada em temperatura ambiente até sua utilização.

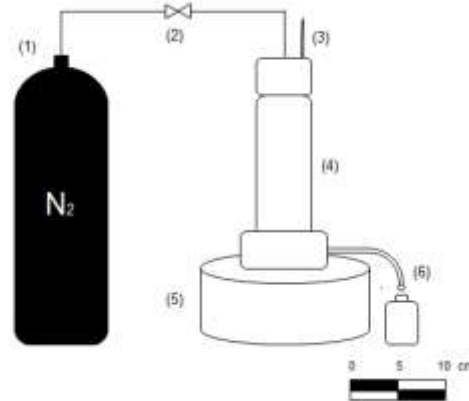
4.1.2 Membranas comerciais

Foram utilizadas membranas planas comerciais GE Water[®], dos modelos GH e GK. De acordo com o fabricante, essas membranas são compostas por poliamida e polietersulfona, e possuem massas molares de corte na faixa de 2,5 e 3,5 kDa, respectivamente. Optou-se pela utilização dessas membranas por serem as membranas de ultrafiltração com menores diâmetros médios de poros disponíveis no mercado, e que poderiam ser as mais adequadas para a remoção de microcistina-LR.

4.1.3 Sistema de filtração por membranas

Foi utilizado um sistema de filtração frontal, em escala de laboratório, para a realização dos experimentos de ultrafiltração. A configuração do sistema e suas partes constituintes estão representadas da Figura 7. No Apêndice A está disponível uma fotografia do sistema de filtração por membranas que foi utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

Figura 7 - Configuração do sistema de filtração por membranas: (1) cilindro de gás nitrogênio; (2) manômetro; (3) termômetro; (4) célula de filtração; (5) agitador magnético e placa metálica de aquecimento; (6) orifício de saída de permeado.



Fonte: Autoria própria.

O sistema de filtração por membranas foi operado sob fluxo perpendicular e pressão constante, a qual foi obtida através de um cilindro de gás nitrogênio (1) conectado ao dispositivo por um tubo de cobre. A pressão exercida pelo gás foi controlada por um manômetro (2), e a temperatura, por um termômetro químico (3) inserido no interior da célula de filtração (4).

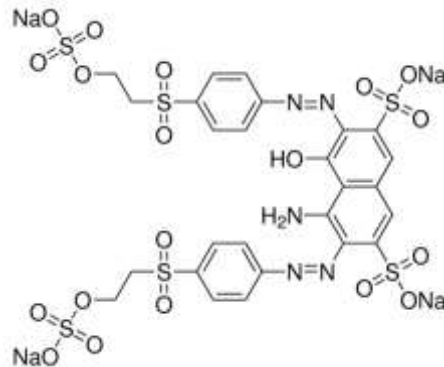
A célula de filtração, que corresponde a um tubo cilíndrico confeccionado em aço inoxidável, com capacidade volumétrica de 300 mL, foi utilizada para acondicionar a solução de alimentação que se desejava filtrar. As membranas filtrantes foram dispostas entre duas telas metálicas no interior da célula.

Um agitador magnético (5) foi operado de forma constante, a fim de reduzir a ocorrência do fenômeno de polarização por concentração. O permeado foi recolhido através de um orifício localizado na parte inferior da célula (6).

4.1.4 Preto reativo 5

Foi utilizado o corante preto reativo 5, com pureza superior a 50% (Sigma-Aldrich) em testes de retenção com membranas sintetizadas em laboratório em testes preliminares. Na Figura 8 é apresentada a fórmula estrutural dessa substância.

Figura 8 - Fórmula química estrutural da molécula de preto reativo 5.



Fonte: Adaptado de Patel e Nath (2013).

O corante preto reativo 5 é uma substância inorgânica aniônica, cuja fórmula química e massa molar são, respectivamente, $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ e $991,82 \text{ g mol}^{-1}$. Optou-se por realizar testes preliminares de retenção com essa substância devido ao seu fácil acesso e manuseio, baixo custo de quantificação e ao fato de sua massa molar ser similar à de moléculas de microcistinas.

4.1.5 Extrato purificado de microcistinas

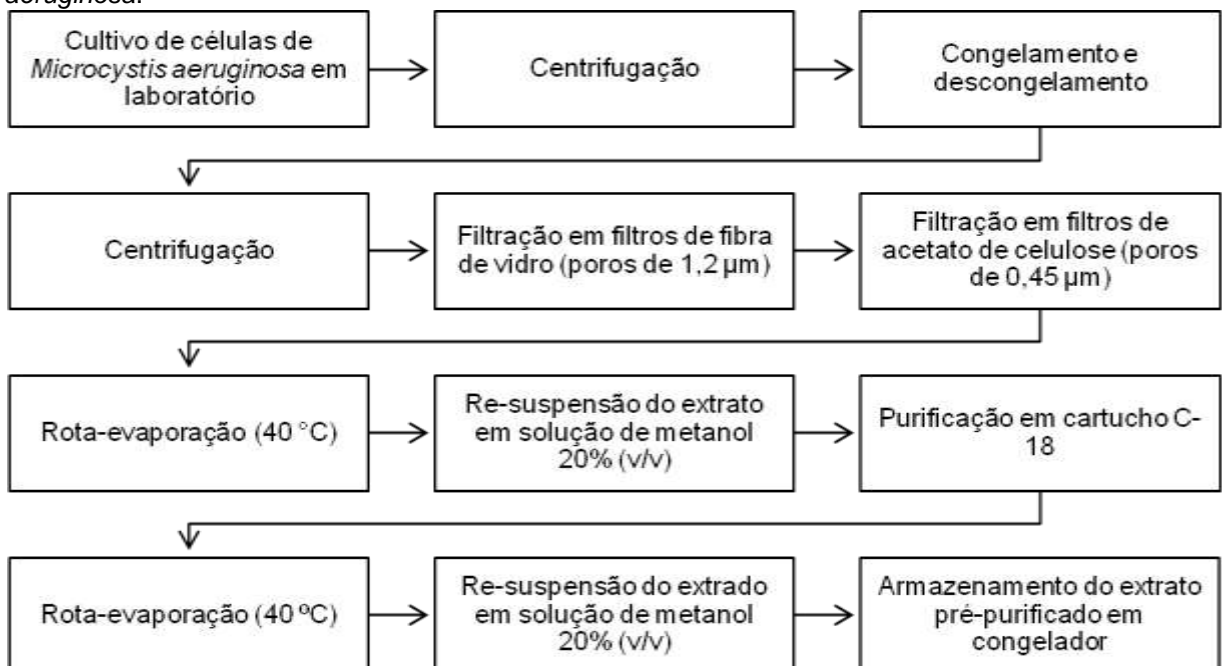
Foi produzido um extrato purificado de microcistinas para a realização de testes de retenção de microcistina-LR por membranas filtrantes comerciais e sintetizadas em laboratório. Para a obtenção do extrato, foi necessário realizar o cultivo laboratorial da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* (BCCUSP232), cepa tóxica cedida pelo Departamento de Ciências Biológicas - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo (Prof.^a Dr.^a Maria do Carmo Bittencourt de Oliveira - Coleção Brasileira de Cianobactérias da Universidade de São Paulo (BCCUSP)).

A cepa foi inoculada e cultivada em meio de cultivo ASM-1 (GORHAM et al., 1964), que é um meio de cultura líquido, composto apenas por substâncias nutrientes de origem inorgânica, na concentração adequada para o desenvolvimento das células de *Microcystis aeruginosa* (BORTOLI et al., 2014). Os cultivos foram mantidos em ambiente climatizado a temperatura média de $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, aeração constante e regime de foto-período de 16 horas (16 horas claro/8 horas escuro).

Após o crescimento das células e geração da biomassa adequada, foi realizado procedimento visando à extração de microcistinas para a produção do extrato pré-purificado. De acordo com metodologia proposta por Meriluoto e Codd (2005), as células foram inicialmente submetidas a procedimento de congelamento e descongelamento, com subsequente extração com solução de metanol e purificação através de extração em fase sólida com cartucho C18 (Agilent Technologies), cuja utilização é reportada na literatura visando o isolamento de variantes de microcistinas (ARANDA-RODRIGUEZ; KUBWABO; BENOIT, 2003; LAWTON; EDWARD, 2001; SAITO et al., 2002).

O procedimento adotado para a extração e purificação do extrato encontra-se detalhado na Figura 9.

Figura 9 - Procedimento utilizado para a extração de microcistinas a partir de células de *Microcystis aeruginosa*.



Fonte: Adaptado de Meriluoto e Codd (2005).

4.2 Desenvolvimento experimental

No Quadro 3 tem-se uma representação esquemática do desenvolvimento experimental deste trabalho, no qual estão especificadas as etapas de trabalho seguidas, ressaltando os principais objetivos de cada uma delas. Nas subseções

seguintes, cada etapa de trabalho será descrita detalhadamente, ressaltando as condições experimentais adotadas.

Quadro 3 - Especificação das etapas de trabalho seguidas na execução dos testes de ultrafiltração e seus respectivos objetivos.

Etapas de trabalho	Objetivos
1ª etapa	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Avaliação da retenção do corante preto reativo 5 por membranas sintetizadas em laboratório, produzidas com diferentes proporções de polímero, aditivo e solvente; ▪ Seleção do melhor resultado para aplicação de uma das membranas na remoção de microcistina-LR.
2ª etapa	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Avaliação da retenção de microcistina-LR através da aplicação da membrana selecionada na 1ª etapa, em função de diferentes pressões de operação.
3ª etapa	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Avaliação da retenção de microcistina-LR pela membrana selecionada na 1ª etapa após sua submissão a tratamentos térmicos com diferentes temperaturas.
4ª etapa	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Comparação entre os melhores resultados obtidos na 3ª etapa com duas membranas comerciais, dos modelos GH e GK.

Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento experimental deste trabalho foram avaliados em função do fluxo permeado e retenção de substâncias microcontaminantes dissolvidas. Dessa forma, o fluxo permeado foi calculado de acordo com a Equação 1:

$$J (L m^{-2} h^{-1}) = \frac{V (L)}{t (h) \cdot A (m^2)} \quad (1)$$

em que: J é o fluxo permeado; V é o volume coletado de permeado; t é o tempo de coleta de permeado e A é a área efetiva de filtração, que foi calculada a partir das áreas dos orifícios localizados na tela metálica que protege a superfície das membranas no sistema de filtração utilizado neste trabalho, e corresponde a $5,8119 \times 10^{-4} m^2$.

A retenção de substâncias contaminantes, por sua vez, foi calculada de acordo com a Equação 2:

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_P}{C_A}\right) \cdot 100\% \quad (2)$$

em que: R é a retenção do soluto; C_A é a concentração da solução de alimentação e C_P é a concentração da amostra coletada de permeado.

Previamente a todos os testes de ultrafiltração, as membranas foram imersas em água ultrapura durante 12 horas para eliminação de sujidades e substâncias remanescentes do seu processo de produção. Todos os testes de ultrafiltração foram executados na temperatura de ± 25 °C e com um pedaço diferente de membrana, a fim de se evitar contaminações cruzadas de amostras.

Cabe ressaltar que todas as membranas sintetizadas em laboratório foram compactadas através da aplicação progressiva das pressões 0,2, 0,4 e 0,6 MPa durante filtração de água ultrapura, para que todas as filtrações pudessem ser executadas em membranas com fluxo permeado já estabilizado. Já as membranas comerciais apenas foram compactadas na pressão 0,9 MPa devido a capacidade do equipamento utilizado nos ensaios de filtração por membranas, que não permite o uso de pressões de trabalho superiores a essa.

Em todas as membranas, foi avaliado o fluxo à água ultrapura durante 1 hora antecedente e subsequente à filtração da solução que continha o soluto de interesse. Cada teste foi realizado em uma pressão específica de trabalho, correspondente àquela utilizada no teste de retenção. Dessa forma, foi possível avaliar o efeito do soluto sobre o desempenho da membrana quanto ao seu fluxo à água ultrapura, permitindo a avaliação da ocorrência de *fouling* ou não.

Nas subseções seguintes, as metodologias específicas relacionadas às diferentes etapas do trabalho serão descritas detalhadamente.

4.2.1 Avaliação da retenção do corante preto reativo 5 em membranas sintetizadas em laboratório

Foram realizados testes com o objetivo de avaliar o comportamento das membranas sintetizadas em laboratório, correspondentes às membranas M1, M2, M3 e M4, quanto ao seu fluxo permeado e retenção do corante preto reativo 5 na pressão de 0,2 MPa. A definição dessa pressão de trabalho deveu-se ao fato de, em

testes preliminares, terem sido obtidos fluxos permeados muito elevados com a aplicação de pressões superiores a essa, incompatíveis com a capacidade volumétrica do sistema de filtração utilizado neste trabalho.

Inicialmente, foi preparada uma solução aquosa, com água ultrapura, do corante preto reativo 5 na concentração de 20 mg L^{-1} (ZANELLA et al., 2010). Então, a solução foi acondicionada no sistema de filtração, e foram avaliados o fluxo permeado e a retenção através da coleta de amostras a cada 10 minutos desde o momento em que houve liberação da primeira gota de permeado. No total, foram coletadas 12 amostras, o que corresponde a um tempo de 120 minutos de filtração. Essa primeira etapa do trabalho foi realizada em triplicata e correspondeu a testes que visavam à seleção da membrana com melhor desempenho para que fosse aplicada nos testes subsequentes com microcistinas.

4.2.2 Avaliação da retenção de microcistina-LR em membranas de ultrafiltração

Os testes de avaliação da retenção de microcistina-LR foram realizados com soluções aquosas, produzidas com água ultrapura, na concentração inicial de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (LEE; WALKER, 2008). Em cada um dos testes executados, a solução de alimentação foi acondicionada no sistema de filtração por membranas, e a retenção de microcistina-LR foi avaliada ao longo de 150 minutos de filtração, com coletas de permeado a cada 10 minutos para verificação do fluxo permeado ao longo da filtração. Para avaliação da retenção de microcistina-LR pelas membranas estudadas, todas as amostras de cada uma das soluções iniciais, e também dos tempos de 30, 60 e 150 minutos foram quantificadas.

4.2.2.1 Avaliação da retenção de microcistina-LR em membrana de polietersulfona sintetizada em laboratório

Com relação às membranas sintetizadas em laboratório, optou-se por avaliar a retenção de microcistina-LR naquela em que foram obtidos os melhores resultados quanto à retenção do corante preto reativo 5 (Seção 4.2.1). Dessa forma, avaliou-se

a retenção de microcistina-LR nas pressões de operação 0,2, 0,4 e 0,6 MPa, sendo todos os experimentos realizados em triplicata.

4.2.2.2 Avaliação da retenção de microcistina-LR em membrana de polietersulfona sintetizada em laboratório submetida a tratamento térmico

Avaliou-se o efeito de tratamento térmico sobre o comportamento da membrana sintetizada em laboratório que foi selecionada após os testes preliminares com o corante preto reativo 5, visando avaliar o efeito desse tratamento no fluxo permeado e na retenção de microcistina-LR. Para isso, as membranas foram dispostas entre duas placas de vidro e levadas à estufa na temperatura desejada durante o intervalo de tempo de 20 minutos (RAHIMPOUR et al., 2009). Então, aguardou-se o seu resfriamento à temperatura ambiente para que fossem imersas em água ultrapura para seu posterior uso.

Esses testes foram executados seguindo um planejamento experimental 2² com triplicata no ponto central. Nesse sentido, duas variáveis, correspondentes à temperatura utilizada no tratamento térmico (60, 120 e 180 °C) e à pressão de operação do sistema de ultrafiltração - que corresponde à pressão manométrica - (0,2, 0,4 e 0,6 MPa), foram avaliadas em três níveis, totalizando 7 (sete) experimentos. As temperaturas adotadas no tratamento térmico foram determinadas através de dados reportados na literatura por Gholami et al. (2003) e Zhao et al. (2006). Quanto às pressões utilizadas na ultrafiltração, cabe ressaltar que foram as mesmas utilizadas nos testes de avaliação da retenção de microcistina-LR na membrana M3.

Na Tabela 2 estão especificados os níveis correspondentes a cada variável analisada nos testes de ultrafiltração, bem como as condições experimentais adotadas nesses testes.

Tabela 2 - Condições experimentais adotadas no Planejamento Experimental 2² com ponto central em testes com membranas de ultrafiltração submetidas a tratamento térmico.

	Fatores		Níveis		
			-1	0	+1
	Temperatura (°C)		60	120	180
	Pressão (MPa)		0,2	0,4	0,6
Experimento	Temperatura		Pressão		
1	-1		-1		
2	-1		+1		
3	+1		-1		
4	+1		+1		
5	0		0		
6	0		0		
7	0		0		

Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados experimentais obtidos com o Planejamento Experimental, foram construídas equações de regressão para o fluxo permeado e retenção de microcistina-LR, e com isso, foi possível realizar a análise dos respectivos gráficos de contorno.

Os resultados obtidos nos experimentos realizados com base no planejamento experimental foram comparados aos da membrana sintetizada em laboratório que não foi submetida ao tratamento térmico.

4.2.2.3 Estudo comparativo entre o desempenho de duas membranas comerciais e membrana sintetizada em laboratório na retenção de microcistina-LR

Avaliou-se a retenção de microcistina-LR através da aplicação das duas membranas comerciais utilizadas neste trabalho, na pressão de 0,9 MPa. Essa pressão foi escolhida devido a resultados obtidos em testes preliminares, que indicaram que essa pressão de trabalho seria a menor pressão possível de ser utilizada com essas membranas no sistema de filtração empregado nos experimentos. As demais condições operacionais foram as mesmas utilizadas nos experimentos descritos anteriormente.

Os resultados obtidos foram comparados ao melhor resultado alcançado com a membrana sintetizada em laboratório que foi utilizada nas etapas anteriores em testes de retenção de microcistina-LR.

4.3 Procedimentos analíticos

4.3.1 Quantificação do corante preto reativo 5

As amostras iniciais e finais referentes à etapa de avaliação e retenção do corante preto reativo 5 em membranas sintetizadas em laboratório foram quantificadas por meio de Espectrofotometria UV-Vis, utilizando-se de Espectrofotômetro UV-Vis Global Trade Technology[®], modelo UV5100, no comprimento de onda de 595 nm (PATEL; NATH, 2013; SRIVASTAVA et al., 2011). No Apêndice B tem-se representada a curva analítica utilizada na quantificação das amostras, juntamente com a equação de reta correspondente.

4.3.2 Quantificação de microcistinas

A quantificação de microcistinas nas amostras foi realizada por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography* - HPLC). As análises foram realizadas no Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR) e a concentração de microcistina-LR foi determinada em um sistema LC-ESI-MS/MS, que consiste em um cromatógrafo líquido (Agilent 1100 Series, Palo Alto, CA) acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolos API 4000 (Applied Biosystems, Foster City, CA) com fonte de ionização *eletrospray* (ESI) operando no modo positivo.

Anteriormente às análises, as amostras foram filtradas em filtros de fluoreto de polivinilideno (PVDF), com diâmetro de 13 mm e diâmetro médio de poros de 0,22 μm , e recolhidas diretamente em *vial* para HPLC. A separação cromatográfica foi realizada em coluna Kromasil C-18 5 μm , 150 mm x 4,6 mm (Akzo Nobel) aquecida a 40 °C com duas fases móveis compostas por acetonitrila (ACN) e água (H₂O): (A) 10% ACN / 90% H₂O e (B) 90% ACN / 10% H₂O; ambas contendo 5 mM de NH₄CH₃CO₂ (acetato de amônio) e 0,1% de CH₂O₂ (ácido fórmico), com eluição em modo gradiente (0 min 65% A; 0,5 min 65% A; 5 min 10% A; 5,5 min 10% A; 5,6 min 65% A; 11 min 65% A), fluxo de 0,8 mL min⁻¹ e volume de injeção de 50 μL .

A microcistina-LR presente nas amostras iniciais e de permeado foi detectada em modo de monitoramento de reações múltiplas (MRM), utilizando-se a transição de 995,6-135,0 para quantificação e 995,6-213,1 para confirmação, com os seguintes parâmetros instrumentais: *DP* (potencial de degradação) = 126 V, *CE* (energia de colisão) = 75 V, *CXP* (potencial da célula de saída) = 12 V, *EP* (potencial de entrada) = 10 V, *IS* (voltagem do ESI – ionização por *electrospray*) = 4500 V, *TEM* (temperatura da fonte) = 550 °C, *CAD* (gás de colisão), *CUR* (gás de interface), *GS1* (gás de nebulização) e *GS2* (gás secante) = 5, 15, 50 e 50 unidades arbitrárias, respectivamente. O limite de quantificação do método foi de 0,5 ng mL⁻¹ nos extratos em tampão.

4.4 Caracterização dos materiais filtrantes

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME), da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Nessas análises, as membranas foram fraturadas com nitrogênio líquido para permitir a visualização da estrutura porosa na seção transversal. Foi utilizado Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA3 LMU. As micrografias obtidas permitiram a análise da estrutura porosa das membranas com ampliação de 1000 e 3000 vezes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Aplicação de membranas de polietersulfona sintetizadas em laboratório na retenção do corante preto reativo 5

5.1.1 Avaliação das características morfológicas de membranas de polietersulfona compostas por diferentes proporções de polímero e aditivo

O processo de inversão de fases é comumente utilizado na fabricação de membranas poliméricas e está associado a fatores termodinâmicos relacionados à velocidade de difusão do solvente durante a formação da estrutura porosa das membranas filtrantes. Dessa forma, a inversão de fases é altamente dependente tanto de condições experimentais, quanto da atuação de fatores ambientais externos durante a síntese das membranas (LI et al., 2008).

Um parâmetro que afeta significativamente o processo de inversão de fases é a viscosidade dos géis poliméricos utilizados no preparo das membranas. Apesar de medidas de viscosidade não terem sido realizadas neste estudo, foi possível perceber diferenças visuais de viscosidade dos géis utilizados no preparo das membranas filtrantes. Nesse sentido, percebeu-se que todos os géis, referentes às membranas M1 (15% PES / 0% LiCl / 85% DMF), M2 (15% PES / 4% LiCl / 81% DMF), M3 (20% PES / 80% DMF) e M4 (20% PES / 4% LiCl / 76% DMF), possuíam baixa viscosidade. Isso pode estar associado à baixa massa molar do polímero utilizado no preparo dessas membranas, uma vez que, quando um polímero que possui essa característica está em solução, a dimensão de seus glóbulos é menor, o que acarreta na redução da viscosidade do gel (MIYANO et al., 1990).

A viscosidade da solução polimérica exerce grande influência sobre a formação da estrutura porosa das membranas, uma vez que esta é formada quando o gel espalhado é colocado em contato com o não solvente, no banho de coagulação. Quanto menos viscoso for o gel, maior será a velocidade de difusão do solvente em que o polímero está solubilizado para o não solvente. Dessa maneira, a solidificação da estrutura porosa ocorre mais rapidamente, acarretando na formação

de poros com diâmetros médios maiores e canais porosos mais abertos (ZHOU et al., 2010).

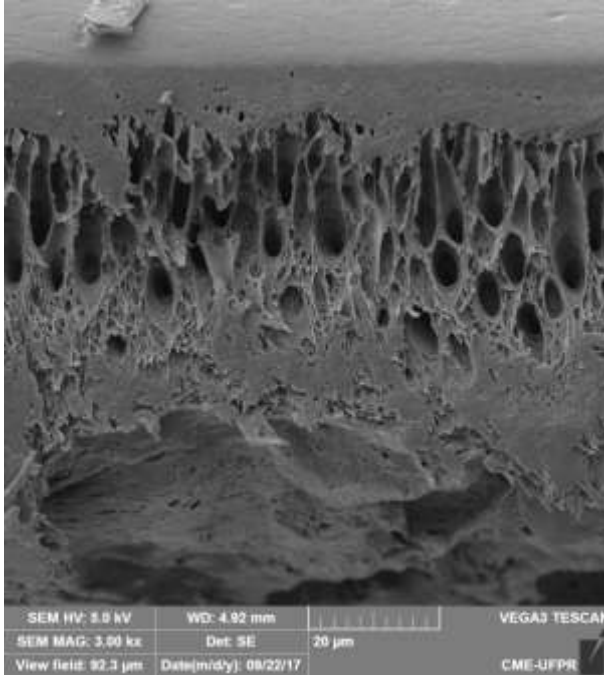
Com a adição de cloreto de lítio, foi promovido aumento da viscosidade dos géis em relação àqueles compostos exclusivamente por PES e DMF. Esse comportamento está associado à característica nucleofílica e baixa massa molar do LiCl, que fazem com que esse sal interaja fortemente com o solvente, promovendo o aumento da viscosidade do gel (BOTTINO et al., 1988; HOLDA; IDRIS et al., 2010; VANKELECOM, 2015). Assim, sua presença no gel polimérico influencia ativamente aspectos cinéticos e termodinâmicos durante a inversão de fases, pois sua difusão ocorre rapidamente da solução polimérica para o banho de coagulação. Dessa maneira, o LiCl atua como não solvente no sistema PES/DMF/LiCl, reduzindo a estabilidade termodinâmica do gel polimérico e facilitando a formação de poros durante o processo de inversão de fases (HUANG; FENG, 1995; IDRIS et al., 2010).

Portanto, as diferentes proporções de PES, LiCl e DMF utilizadas no preparo dos géis poliméricos acarretaram em diferentes viscosidades dessas soluções, influenciando ativamente o processo de formação da estrutura porosa das membranas filtrantes, e fazendo com que as mesmas apresentassem diferentes comportamentos com relação ao fluxo permeado e retenção de substâncias dissolvidas presentes em soluções aquosas. Isso está relacionado à estrutura morfológica que essas membranas possuem.

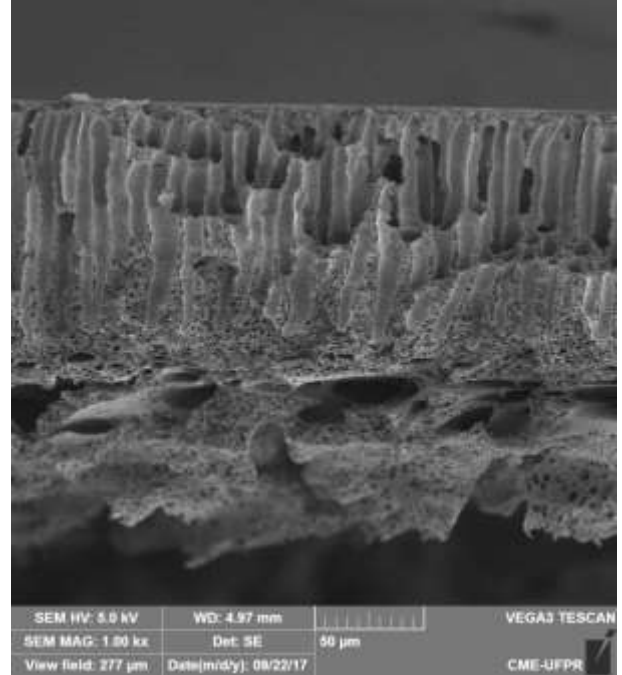
Como pode ser observado nas fotomicrografias apresentadas na Figura 10, há diferenças estruturais nas membranas de polietersulfona produzidas em laboratório. As membranas M1 e M2 apresentaram espessura inferior à das membranas M3 e M4. Isso pode estar associado à menor proporção de polímero (15% m/m) na solução polimérica utilizada no preparo dessas membranas, que foi responsável por promover a ocorrência do processo de inversão de fases mais rapidamente do que na formação das membranas M3 e M4, que possuem maior proporção de polímero (20% m/m). Dessa maneira, a maior viscosidade dos géis referentes às membranas M3 e M4 promoveu redução da velocidade de difusão do solvente para o não solvente, influenciando ativamente na formação da sua estrutura porosa (ZHOU et al., 2010).

Figura 10 - Fotomicrografias das membranas de polietersulfona produzidas em laboratório.

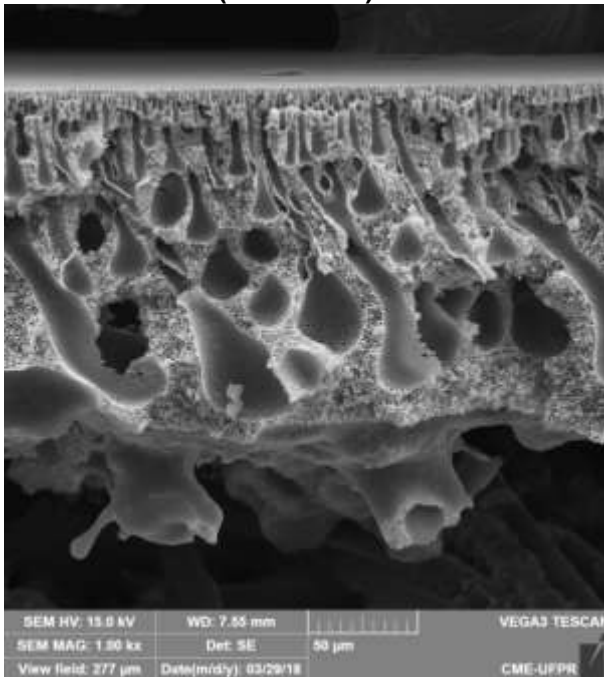
**Membrana M1 – 15% PES / 0% LiCl / 85% DMF
(3000 vezes)**



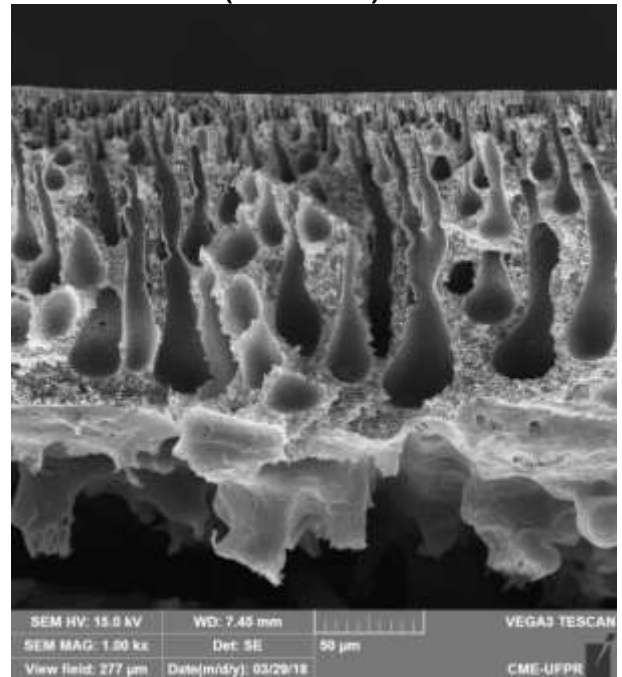
**Membrana M2 – 15% PES / 4% LiCl / 81% DMF
(1000 vezes)**



**Membrana M3 – 20% PES / 0% LiCl / 80% DMF
(1000 vezes)**



**Membrana M4 – 20% PES / 4% LiCl / 76% DMF
(1000 vezes)**



Fonte: Autoria própria.

A membrana M2, composta por 15% PES / 4% LiCl / 81% DMF, apresentou uma estrutura porosa relativamente uniforme ao longo de sua estrutura vertical. A membrana M1, por sua vez, composta apenas por 15% de PES, apresentou uma camada densa em suas camadas mais superficiais, seguida por uma região porosa.

Cabe ressaltar que a espessura da membrana M1 é cerca de 3 (três) vezes menor que a da membrana M2, e isso pode ser comprovado pela ampliação fornecida pelas fotomicrografias referentes a essas membranas.

As membranas M3 e M4, por sua vez, apesar de possuírem composições distintas, apresentam estruturas morfológicas semelhantes, não sendo possível, apenas através desta técnica de análise, observar diferenças significativas que acarretem em comportamentos diferentes entre tais membranas. Possivelmente, a estrutura porosa da camada superficial da membrana M4 possui diâmetro médio de poros levemente superior ao da membrana M3. Isso pode ser comprovado pelos valores de fluxo permeado e retenção do corante preto reativo 5 observados nessas membranas, e que serão explicitados a seguir.

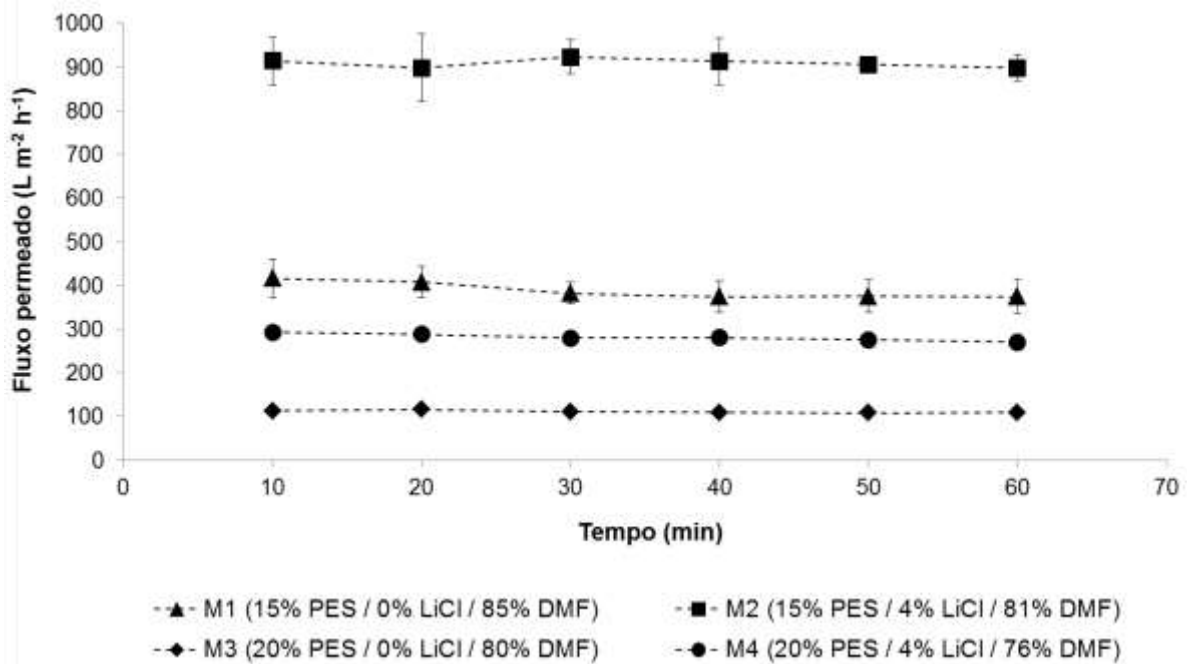
5.1.2 Avaliação do desempenho de membranas sintetizadas em laboratório na retenção do corante preto reativo 5

Após o procedimento de compactação das membranas e avaliação do fluxo à água ultrapura, foram realizados testes de retenção do corante preto reativo 5 em todas as membranas produzidas em laboratório na pressão de 0,2 MPa. A escolha dessa pressão de trabalho foi feita em função de resultados obtidos em testes preliminares, que indicaram que a utilização de pressões superiores a esta seria dificultada pela baixa capacidade volumétrica do equipamento utilizado nos ensaios.

Na Figura 11 é apresentado o gráfico de fluxos à água ultrapura obtidos com as membranas M1, M2, M3 e M4.

É possível observar diferenças entre os fluxos permeados obtidos com as membranas M1, M2, M3 e M4. Esse comportamento deve-se às diferentes composições químicas das soluções poliméricas que deram origem às membranas filtrantes, que são responsáveis por lhes conferir diferentes características morfológicas e de desempenho (IDRIS et al., 2010).

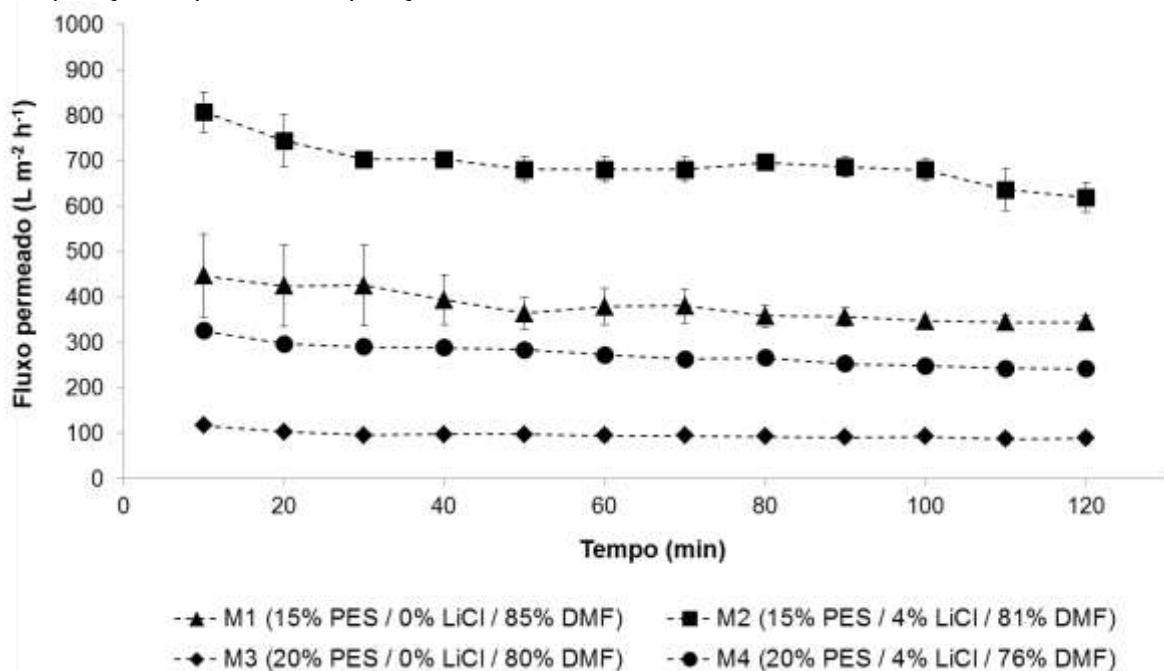
Figura 11 - Fluxos à água ultrapura obtidos com as membranas M1, M2, M3 e M4 na pressão 0,2 MPa.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 12 tem-se apresentado o comportamento dos fluxos permeados obtidos durante a filtração da solução aquosa de preto reativo 5 na concentração de 20 mg L⁻¹, com as quatro membranas produzidas em laboratório.

Figura 12 - Fluxos permeados observados durante a filtração de solução aquosa de preto reativo 5, na concentração de 20 mg L⁻¹, em membranas de polietersulfona produzidas em laboratório, através da aplicação da pressão de operação 0,2 MPa.



Fonte: Autoria própria.

É possível notar que, nas membranas M1, M3 e M4, o fluxo se manteve estável durante a filtração da solução contendo corante. Na membrana M2, no entanto, observa-se que houve maior variação de fluxo durante o processo de ultrafiltração. Isso pode estar associado ao fato de que, com essa membrana, foram obtidos os fluxos mais elevados, o que acarretou em dificuldade operacional do sistema de filtração durante a realização dos experimentos devido a sua capacidade volumétrica limitada e consequente necessidade de reabastecimento periódico.

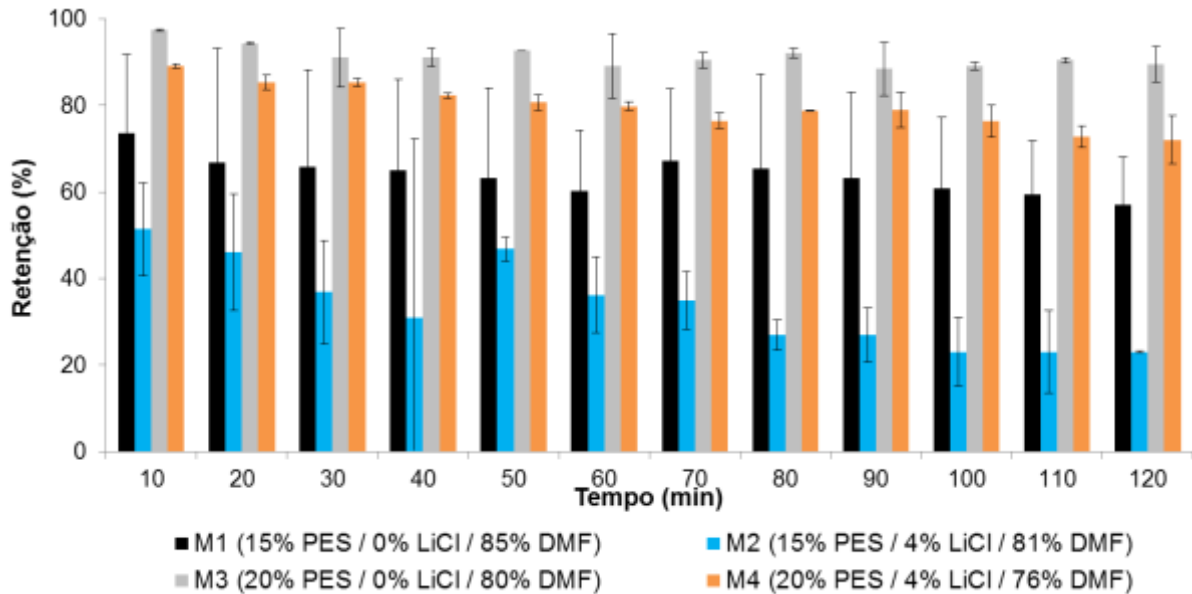
Em relação à concentração de polímero utilizada no preparo das membranas, observou-se que houve aumento de fluxo nas membranas produzidas a partir dos géis cuja concentração de polímero era mais baixa. Isso ocorreu tanto nas membranas produzidas sem a presença de cloreto de lítio quanto naquelas em que o sal foi utilizado no seu preparo. Dessa forma, tanto o fluxo da membrana M1 ($388 \pm 39 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) em relação à M3 ($115 \pm 35 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), quanto da M2 ($766 \pm 129 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) em relação à M4 ($259 \pm 24 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), triplicaram.

Ao avaliar o efeito do cloreto de lítio através da comparação dos valores de fluxo permeado obtidos com a membrana M1 em relação à M2, e M3 em relação à M4, observa-se que em ambos os casos o fluxo duplicou. A presença desse sal nos géis utilizados no preparo das membranas M2 e M4 promoveu a formação de poros mais abertos nessas membranas (IDRIS et al., 2010), o que ocasionou aumento de fluxo permeado durante a filtração da solução de corante.

Na análise dos resultados, cabe ressaltar os valores de desvio-padrão obtidos durante os testes. Observou-se elevado desvio-padrão nos testes com a membrana M2, cujo valor corresponde a 30,4% dos valores observados de fluxo permeado. Isso pode ter ocorrido devido ao elevado fluxo permeado obtido e dificuldades operacionais, conforme já mencionado. Nas membranas M1, M3 e M4, os valores de desvio-padrão correspondem a 10,1, 16,8 e 9,2%, respectivamente, do fluxo permeado.

As características da estrutura morfológica das membranas filtrantes, que influenciaram ativamente os valores de fluxos permeados obtidos durante a filtração da solução aquosa de corante preto reativo 5, se refletem também nos resultados referentes à retenção dessa substância. Na Figura 13 são apresentadas as retenções ao longo do tempo de filtração da solução de corante preto reativo 5 nas quatro membranas produzidas em laboratório. As concentrações remanescentes de preto reativo 5 nas amostras analisadas podem ser consultadas no Apêndice C.

Figura 13 - Retenções de corante preto reativo 5 em membranas de polietersulfona produzidas em laboratório durante o processo de ultrafiltração na pressão 0,2 MPa.



Fonte: Autoria própria.

Com as membranas M1 e M2 foram obtidas as menores retenções do corante preto reativo 5, $64,0 \pm 18 \%$ e $33,8 \pm 10 \%$, respectivamente. Maiores retenções do corante foram obtidas com a filtração nas membranas que continham maiores proporções de polímero (membranas M3 e M4). A membrana M4, mesmo apresentando fluxo superior ao da membrana M3 (cerca de 2,8 vezes superior), proporcionou elevadas retenções do corante. As retenções obtidas com as membranas M3 e M4 foram, respectivamente, $91,3 \pm 2,6 \%$ e $79,8 \pm 2,0 \%$.

Possivelmente, o diâmetro médio de poros das membranas M3 e M4 são menores em relação às membranas M1 e M2, devido ao gel polimérico utilizado no preparo das membranas M3 e M4 ter sido composto por maiores proporções de polímero (20%). Esse pode ter sido o fator que contribuiu para que fossem obtidas melhores retenções com essas membranas. Ismail e Hassan (2006) relatam que o aumento na concentração de polímero promove melhoria da seletividade das membranas produzidas. Isso ocorre, pois maiores concentrações de polímero resultam em membranas mais densas e uniformes na estrutura de suas camadas superficiais.

Contudo, nota-se que tanto a variação da proporção de polímero utilizada no preparo das membranas, quanto o uso de cloreto de lítio, influenciaram o comportamento das membranas na retenção do corante preto reativo 5. De acordo com os resultados apresentados, observou-se que o uso de cloreto de lítio nos géis

poliméricos foi também responsável por redução na retenção do corante preto reativo 5 ao comparar os valores obtidos com os pares de membranas M1 e M2, e M3 e M4. O uso de LiCl no preparo das membranas promove a formação de estruturas mais porosas, resultando na obtenção de fluxos mais elevados e retenções mais baixas. O aumento da porosidade das membranas promove redução da resistência ao fluxo (HUANG; ZHANG, 2011).

Em solução aquosa, o corante preto reativo 5 apresenta-se em sua forma dissociada, conforme a Equação 3 (MUNAGAPATI et al., 2018).



Devido a sua dissociação em solução aquosa e presença de grupos hidrofóbicos em sua estrutura, a carga da molécula do corante preto reativo 5 acaba por ser majoritariamente negativa (MUNAGAPATI et al., 2018). Tais características podem ter contribuído para a retenção do corante pelas membranas de ultrafiltração produzidas em laboratório, uma vez que o polímero utilizado apresenta características hidrofóbicas. Nesse sentido, a remoção de corante pode ter ocorrido tanto devido à exclusão por tamanho, quanto à ocorrência de interações eletrostáticas e formação de ligações de hidrogênio entre o corante e a membrana (AKBARI et al., 2002).

Lee et al. (2006) relatam que a adoção de processos integrados de tratamento, como coagulação-adsorção-separação por membranas, podem ser eficientes na retenção de corantes reativos. Nesse sentido, a adoção de tecnologias adicionais de tratamento, como a aplicação de membranas de nanofiltração ou osmose reversa, e/ou materiais adsorventes, associados às membranas de ultrafiltração, poderiam prover uma melhor retenção do corante preto reativo 5 nas membranas estudadas neste trabalho.

A escolha do corante preto reativo 5 na realização dessa primeira etapa do trabalho não foi ao acaso. Sua massa molar é semelhante à de moléculas de microcistinas. Enquanto o preto reativo 5 possui massa molar equivalente a 991,789 g mol⁻¹, a microcistina-LR, que é a variante avaliada neste trabalho, possui massa molar de 995,189 g mol⁻¹. Nesse sentido, buscou-se transpor os resultados obtidos com o corante nessa primeira etapa do trabalho aos testes subsequentes que foram

realizados com microcistinas, de modo a minimizar custos relacionados à sua obtenção e quantificação.

De acordo com os resultados apresentados nessa subseção, o fluxo permeado aumentou à medida que a proporção de polímero utilizada no preparo das membranas foi maior e também quando se utilizou cloreto de lítio, resultando em um decréscimo na retenção do corante preto reativo 5. Contudo, com a membrana M3, cuja composição é de 20% PES / 0% LiCl / 80% DMF, foram obtidas as melhores retenções de corante preto reativo 5. Devido a isso, optou-se por utilizar esta membrana para a realização dos testes de avaliação da retenção de microcistinas, cujos resultados e discussões serão apresentados na subseção 5.2.

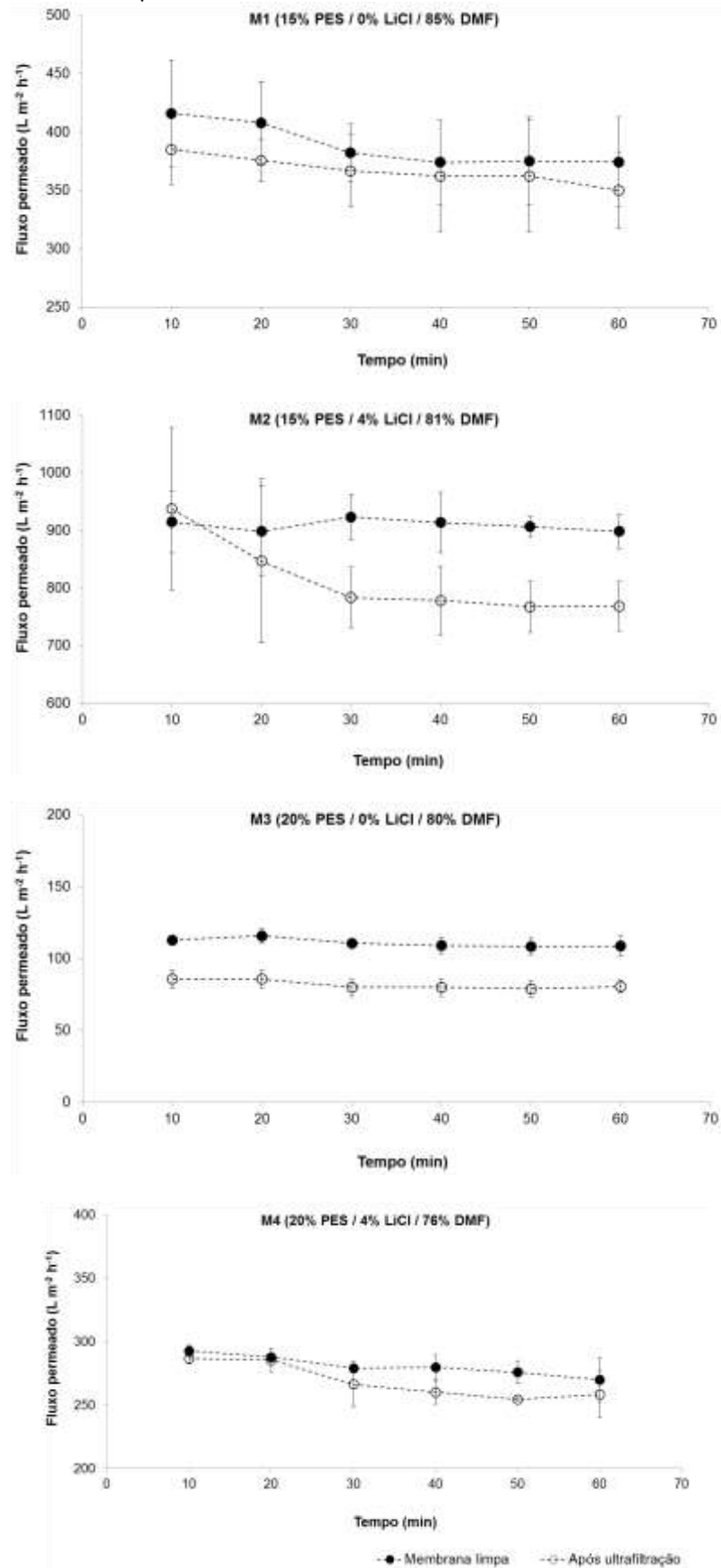
5.1.3 Avaliação do comportamento das membranas após a filtração de solução aquosa contendo corante preto reativo 5

Em todos os testes realizados, após a compactação das membranas, avaliou-se o fluxo permeado à água ultrapura durante uma hora antecedente aos ensaios de filtração do corante preto reativo 5. Após a filtração da solução contendo o corante, foi retomada a filtração de água ultrapura, objetivando a avaliação da ocorrência ou não de *fouling* nas membranas. Na Figura 14 estão representados os fluxos à água ultrapura obtidos anteriormente e após a filtração de solução de preto reativo 5 a 20 mg L⁻¹.

De acordo com o gráfico apresentado na Figura 14, foi observado que todos os fluxos obtidos anteriormente à filtração da solução de corante preto reativo 5 foram superiores aos observados após o processo de ultrafiltração nas membranas avaliadas. Nesse sentido, constatou-se que houve *fouling* nas membranas filtrantes, indicando que a filtração da solução corante pode ter provocado a obstrução dos poros das membranas avaliadas.

Nos gráficos apresentados na Figura 14, pode-se perceber que maiores desvios-padrão foram obtidos com as membranas M1 e M2. Isso está relacionado à dificuldade operacional durante os procedimentos experimentais devido ao elevado fluxo permeado obtido com essas membranas.

Figura 14 - Fluxos permeados à água ultrapura obtidos antes e após a filtração de solução aquosa de preto reativo 5, avaliados na pressão 0,2 MPa, com as membranas M1, M2, M3 e M4.



Fonte: Autoria própria.

Em membranas de nanofiltração, Akbari et al. (2002) observaram *fouling* após o tratamento de efluentes têxteis que continham corante. Os autores atribuem a isso a baixa porosidade da membrana utilizada, bem como sua carga, que é parcialmente positiva. Dessa forma, devido a interações eletrostáticas entre a superfície da membrana e o corante, ocorre o fenômeno de *fouling*.

Van der Bruggen et al. (2005) relatam que o *fouling* ocorre de modo similar tanto em membranas de nanofiltração quanto de ultrafiltração. Durante a filtração de soluções corantes, os autores atribuem à ocorrência de *fouling* a adsorção de moléculas orgânicas no material filtrante, ressaltando que, se o tamanho dessas substâncias for superior em relação aos poros da membrana, o *fouling* pode ser agravado, acarretando em reduções drásticas de fluxo permeado. Esse mesmo tipo de fenômeno pode ter ocorrido com as membranas M1, M2, M3 e M4.

5.2 Avaliação da influência da pressão no desempenho da membrana M3 na remoção de microcistina-LR

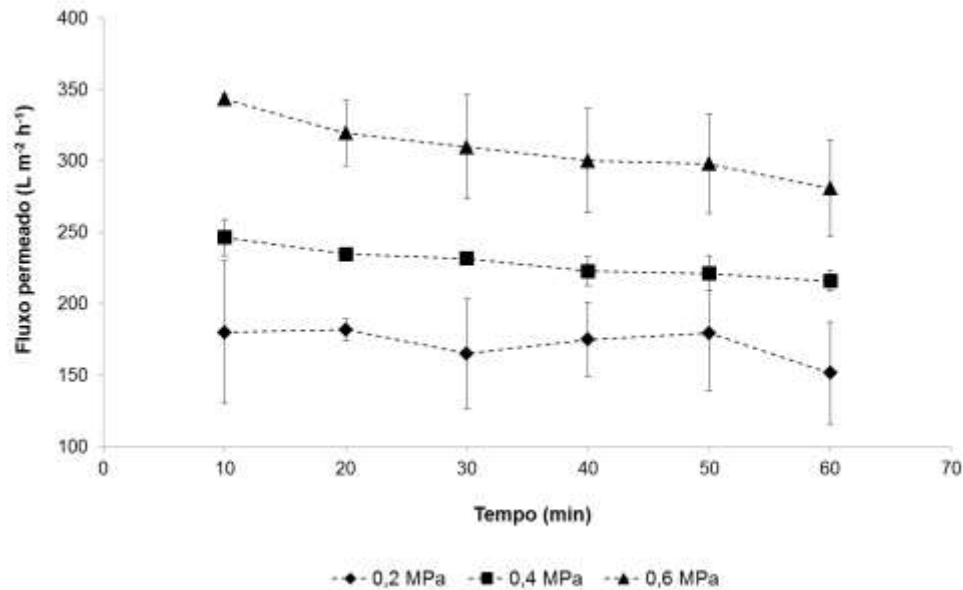
5.2.1 Avaliação da influência da pressão no fluxo permeado obtido com a membrana M3 em diferentes pressões

Na Figura 15 são apresentados os resultados de fluxos à água ultrapura obtidos em função da aplicação das pressões 0,2, 0,4 e 0,6 MPa em membrana M3 de polietersulfona sintetizada em laboratório.

Nos resultados apresentados na Figura 15, pode ser observado que, à medida que a pressão de operação é superior para promover a filtração, mais elevado é o fluxo à água ultrapura. Isso era esperado, uma vez que o emprego de pressões superiores resulta em maior força aplicada sobre a superfície das membranas filtrantes, fazendo com que maiores volumes de água consigam passar através de seus poros.

É notável a tendência que a membrana M3 apresentou em manter o fluxo à água ultrapura estável ao longo do período de ultrafiltração. Isso indica que o fluxo permeado já havia sido estabilizado, e seria possível dar prosseguimento aos ensaios de ultrafiltração com solução aquosa de microcistina-LR.

Figura 15 - Fluxo à água ultrapura em membrana M3 (20% PES / 0% LiCl / 80% DMF) obtido através da aplicação das pressões 0,2, 0,4 e 0,6 MPa.

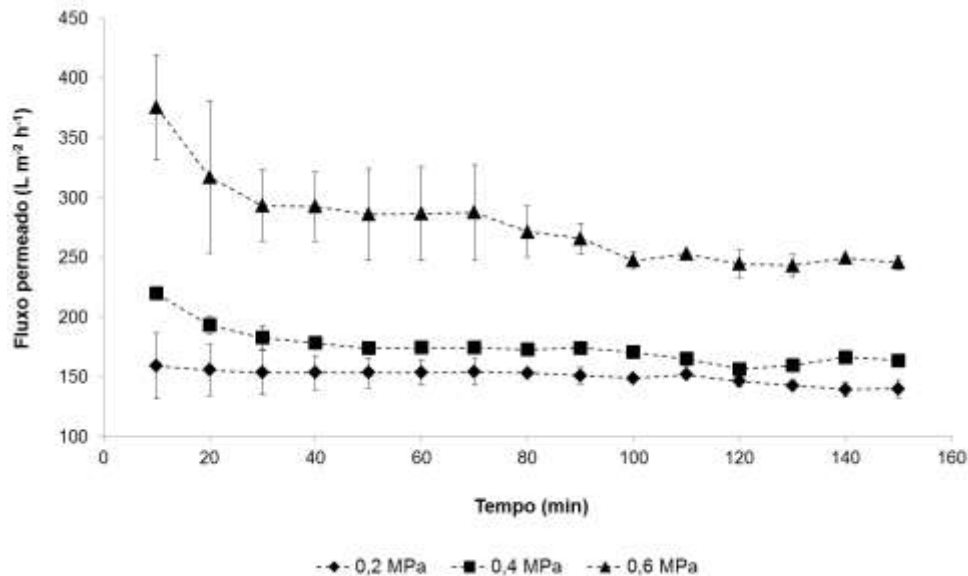


Fonte: Autoria própria.

Foi avaliado o desempenho da membrana M3, cujo gel polimérico utilizado em sua produção era composto por 20% PES / 0% LiCl / 80% DMF, na retenção de microcistina-LR dissolvida em soluções aquosas na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Nessa etapa do trabalho, foi avaliada a influência da pressão de operação ao qual o sistema de filtração foi submetido com relação ao fluxo permeado e à retenção de microcistina-LR dissolvida. Na Figura 16, está representado um gráfico de fluxos permeados obtidos ao longo da filtração de solução de microcistina através da aplicação da membrana M3, nas pressões 0,2, 0,4 e 0,6 MPa.

Assim como nos resultados apresentados de fluxo à água ultrapura, o fluxo permeado aumentou na medida em que foram empregadas pressões superiores para promover o processo de filtração. Em todas as pressões, observou-se tendência de o fluxo se manter estável nos minutos finais de ultrafiltração, sendo observado declínio nos valores de fluxos finais em relação aos iniciais. Comparando-se os fluxos iniciais e finais, observou-se que o fluxo permeado ao final da filtração foi reduzido em 13% na pressão 0,2 MPa, 26% em 0,4 MPa e 30% em 0,6 MPa.

Figura 16 - Fluxos permeados em função do tempo de filtração de solução de microcistina-LR $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em membrana M3 (20% PES / 0% LiCl / 80% DMF), com aplicação de três pressões de operação: 0,2, 0,4 e 0,6 MPa.



Fonte: Autoria própria.

Liu et al. (2017) relatam declínio de fluxo permeado mais acentuado com a utilização de pressões superiores devido ao bloqueio dos poros ocasionado por substâncias que estão presentes na solução de alimentação. Assim, a redução de fluxo pode ocorrer quando o tamanho do soluto que se deseja filtrar é próximo ou superior ao diâmetro médio de poros da membrana (LINDAU et al., 1998). As substâncias menores do que os poros se depositam em sua estrutura interna, resultando na redução de seu diâmetro efetivo. Quanto maiores forem as dimensões da substância depositada sobre a superfície da membrana, reduções mais significativas de fluxo são normalmente observadas (CAMACHO et al., 2013).

Coral et al. (2011), ao avaliar a retenção de cianotoxinas por membranas de nanofiltração NF90 e NF270, observaram redução do fluxo permeado durante a filtração com a membrana NF270. Nesse sentido, interações eletrostáticas entre as cianotoxinas e a superfície da membrana, bem como o fenômeno de exclusão por tamanho podem ter contribuído para a queda de fluxo e retenção. Em seu trabalho, aplicando a pressão de 0,8 MPa, os fluxos obtidos com as membranas NF90 foram estáveis, em torno de $50 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, enquanto o fluxo decaiu na ordem de aproximadamente $100 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, com o emprego de membrana NF270, sendo iniciado em aproximadamente $250 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Nesse sentido, a presença de microcistinas na solução filtrada pode ter contribuído para a ocorrência de *fouling*.

Essa redução de fluxo é ainda mais evidente quando são utilizadas soluções aquosas contendo substâncias cujas dimensões são muito superiores às dos poros das membranas. Camacho et al. (2013), utilizando-se das membranas de nanofiltração NF90 e NF270, obtiveram fluxos de 3,47 e 2,13 L m⁻² h⁻¹ durante a filtração de soluções aquosas contendo baixa densidade de células de cianobactérias, na pressão de 0,5 MPa. Os autores atribuem ao baixo fluxo permeado obtido, a deposição de material sobre a superfície das membranas, ou em seus poros. Nesse caso, células de cianobactérias, e não as cianotoxinas (como a microcistina-LR, por exemplo), podem ter se depositado sobre a superfície e poros das membranas avaliadas pelos autores, aumentando a resistência à filtração.

Gijsbertsen-Abrahamse et al. (2006), em seus estudos envolvendo retenção de microcistinas através da aplicação de membranas comerciais de nanofiltração compostas por polímeros semi aromáticos, obtiveram fluxos de 150 L m⁻² através da aplicação da pressão de 0,35 MPa. Tal resultado é próximo aos obtidos na pressão 0,2 MPa neste trabalho.

Em poucos estudos são reportados fluxos permeados obtidos durante a filtração de microcistinas dissolvidas através do processo de ultrafiltração. Geralmente, é utilizado o processo de nanofiltração para a remoção dessa substância, uma vez que as membranas utilizadas nesse processo são mais seletivas para reter moléculas que se encontram dissolvidas no meio aquoso.

Em membranas de nanofiltração, devido ao seu baixo diâmetro médio de poros e geralmente elevado grau de hidrofobicidade, o fluxo permeado obtido é inferior aos observados em membranas de ultrafiltração, mesmo com o emprego de pressões de operação superiores.

Com relação ao processo de ultrafiltração, atualmente, o único trabalho encontrado na literatura em que é reportada unicamente a avaliação da retenção de microcistina-LR em soluções aquosas através da aplicação de membranas de ultrafiltração é o desenvolvido por Lee e Walker (2008). Nesse estudo, membranas comerciais de ultrafiltração de diferentes características químicas e morfológicas foram empregadas no sentido de se avaliar os mecanismos de retenção atuantes durante o processo de ultrafiltração de solução aquosa contendo microcistina-LR dissolvida. Os autores obtiveram fluxo permeado de 46,44 e 139,32 L m⁻² h⁻¹, nas pressões 0,2 e 0,4 MPa, respectivamente, com a aplicação de uma membrana comercial de polietersulfona com massa molar de corte de 5 kDa.

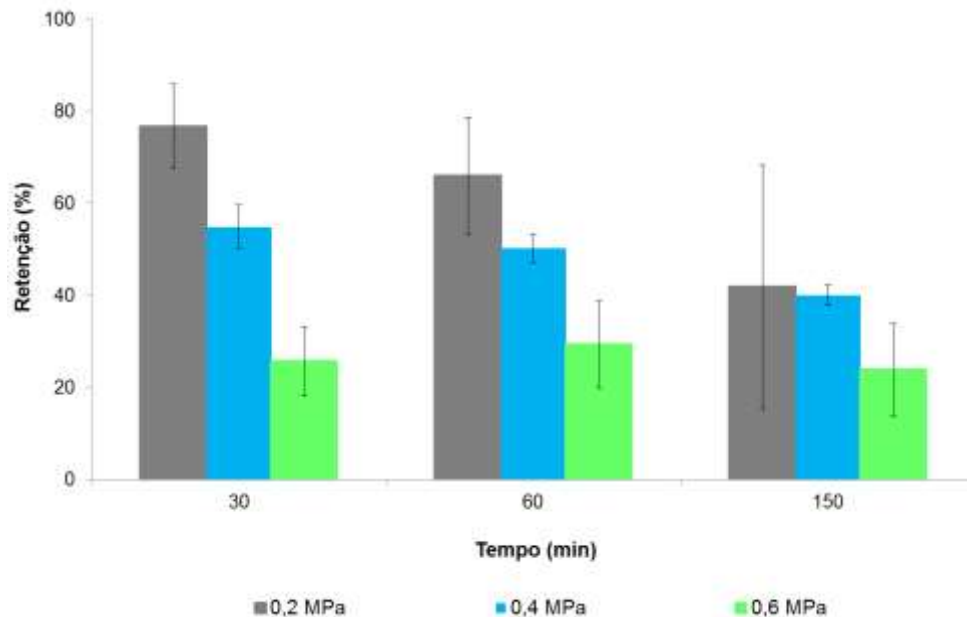
Os fluxos permeados obtidos por Lee e Waker (2008) são inferiores aos obtidos com a membrana M3, que foi utilizada nesse estudo. Isso pode estar relacionado a diversos fatores, que incluem a técnica utilizada no preparo das membranas, sistema de filtração utilizado, isto é, se foi empregado fluxo perpendicular ou tangencial à superfície da membrana filtrante, composição da solução polimérica utilizada no preparo da membrana filtrante, massa molar de corte da membrana M3, entre outros. Lee e Walker (2008) não apresentam caracterizações das membranas utilizadas em seu estudo, o que impossibilita conclusões definitivas acerca da discrepância entre os resultados.

Gijsbertesen-Abrahamse et al. (2006), em testes de ultrafiltração, obtiveram fluxos permeados de $50 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ durante a filtração de células de cianobactérias com membranas comerciais de ultrafiltração compostas por polietersulfona e polivinilpirrolidona (PVP). A membrana utilizada pelos autores apresentava massa molar de corte de 100 kDa, sendo uma membrana de ultrafiltração com poros mais abertos em relação à utilizada por Lee e Walker (2008) e, provavelmente, à membrana M3 empregada neste trabalho. Ainda assim, no presente estudo, com a membrana M3 foram obtidos fluxos permeados superiores ao reportado por Gijsbertesen-Abrahamse et al. (2006). Isso pode estar relacionado ao fato de se ter sido realizada a filtração de uma solução aquosa diluída contendo um extrato purificado de microcistinas, preparada com água ultrapura. Devido a isso, não havia substâncias sólidas, como células de cianobactérias, que seriam capazes de obstruir os poros da membrana M3 durante a ultrafiltração.

5.2.2 Avaliação da influência da pressão na retenção de microcistina-LR na membrana M3

Na Figura 17 são apresentadas as retenções de microcistina-LR obtidas durante a ultrafiltração de soluções aquosas dessa substância na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ com a membrana M3, correspondente ao gel polimérico composto por 20% PES / 0% LiCl / 80% DMF, nas pressões 0,2, 0,4 e 0,6 MPa. No Apêndice D, podem ser consultadas as concentrações iniciais e remanescentes de microcistina-LR referentes aos ensaios de avaliação da influência da pressão no desempenho da membrana M3.

Figura 17 - Retenções de microcistina-LR obtidas durante ultrafiltração com membrana de polietersulfona M3 (20% PES / 0% LiCl / 80% DMF) em função da aplicação nas pressões de operação 0,2, 0,4 e 0,6 MPa.



Fonte: Autoria própria.

Elevados desvios-padrão foram observados nos resultados de retenção de microcistina-LR pelas membranas M3 aplicadas em diferentes pressões de operação. Isso pode ser especialmente evidenciado na pressão 0,2 MPa, no tempo de 150 minutos. Vários fatores podem ter contribuído para a obtenção desse resultado, podendo ser destacados: utilização de pedaços distintos de membrana, que foram produzidos em dias diferentes; erros experimentais ocasionados pelo fato dessa ser a menor pressão passível de ser trabalhada no sistema de filtração utilizado; e ao fato de apenas terem sido quantificadas duplicatas das amostras coletadas de microcistina-LR, devido ao elevado custo dessas análises. Nesse sentido, seria necessária a quantificação de mais uma das réplicas executadas para confirmação dos valores de retenção de microcistina-LR nessa membrana.

Nas filtrações efetuadas nas pressões 0,2 e 0,4 MPa, observou-se uma queda progressiva da retenção de microcistina-LR com o passar do tempo de ultrafiltração, sendo ambas reduzidas a valores próximos a 40% no tempo 150 minutos. No entanto, cabe ressaltar que, observa-se elevado desvio-padrão nos resultados referentes à pressão 0,2 MPa, que torna inconclusivo seu comportamento nos minutos finais de ultrafiltração quanto à retenção de microcistina-LR. Na pressão 0,6 MPa, contudo, a redução ocorreu de forma menos abrupta, sendo que a retenção de microcistina-LR em 150 minutos corresponde à 90% daquela obtida durante 30

minutos de filtração. Nesse sentido, pode-se dizer que a retenção foi mantida mais estável para a membrana aplicada à pressão de 0,6 MPa. Esse mesmo comportamento foi observado por Mehiguene et al. (1999) em processos de nanofiltração com soluções aquosas contendo cobre e cádmio. Com o aumento da pressão aplicada sobre as membranas, as forças que atuam na superfície das membranas permanecem constantes, ao passo que as forças de arrasto aumentam devido ao fluxo que passa através dos poros. Isso acarreta em retenções constantes ao longo do processo de filtração (PAUGAM et al., 2004).

A retenção de moléculas de microcistinas por membranas compostas por diferentes tipos de materiais e diversos diâmetros médios de poro pode ser explicada pelas características físico-químicas dessas cianotoxinas. As moléculas de microcistina apresentam carga levemente negativa, devido aos grupos hidrofóbicos presentes em sua estrutura (TEIXEIRA; ROSA, 2005). Devido a essa característica, essa toxina pode ser adsorvida pelo material filtrante, dependendo do grau de hidrofobicidade que ele possui (LEE; WAKER, 2008; ZHOU et al., 2014).

O processo adsorptivo ocorre principalmente nos primeiros momentos de filtração, que é quando a solução filtrada passa a entrar em contato com a membrana, e as interações hidrofóbicas passam a ocorrer. Enquanto houver sítios livres para que esse processo ocorra, o mecanismo atuante do processo de filtração será de adsorção (LEE; WALKER, 2008). Dessa forma, há um limite para a ocorrência de adsorção de microcistinas na superfície do material filtrante, fazendo com que após a ocupação dos sítios adsorptivos, a adsorção tenda a se estabilizar (GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE et al., 2006; LEE; WALKER, 2008).

Quando a adsorção atinge seu limite e é estabilizada, o mecanismo predominante de rejeição passa a ser a exclusão por tamanho. Nesse momento, as características morfológicas passarão a influenciar mais ativamente no processo de separação (LEE; WALKER, 2008). Todavia, após longos períodos de filtração, pode ocorrer a dessorção de moléculas de microcistinas, contribuindo para redução da retenção (TEIXEIRA; ROSA, 2005).

Dixon et al. (2011a) relatam elevadas retenções de microcistinas, acima de 90%, através da aplicação de membranas "fechadas" de nanofiltração, com massas molares de corte entre 100 e 300 g mol⁻¹, cujas características se assemelham à membranas de osmose reversa. No entanto, se forem utilizadas membranas mais "abertas", com massas molares de corte acima de 800 g mol⁻¹ e com diâmetro médio

de poros semelhantes ao de membranas fechadas da ultrafiltração, a retenção diminui. Nesses casos, mais importante que a exclusão por tamanho, é a interação que ocorrerá entre a membrana filtrante e as moléculas de microcistinas. Dessa forma, a retenção dependerá do grau de hidrofobicidade da membrana filtrante e carga da toxina.

5.2.3 Avaliação do comportamento das membranas M3 após a filtração de solução de microcistina-LR em diferentes pressões de operação

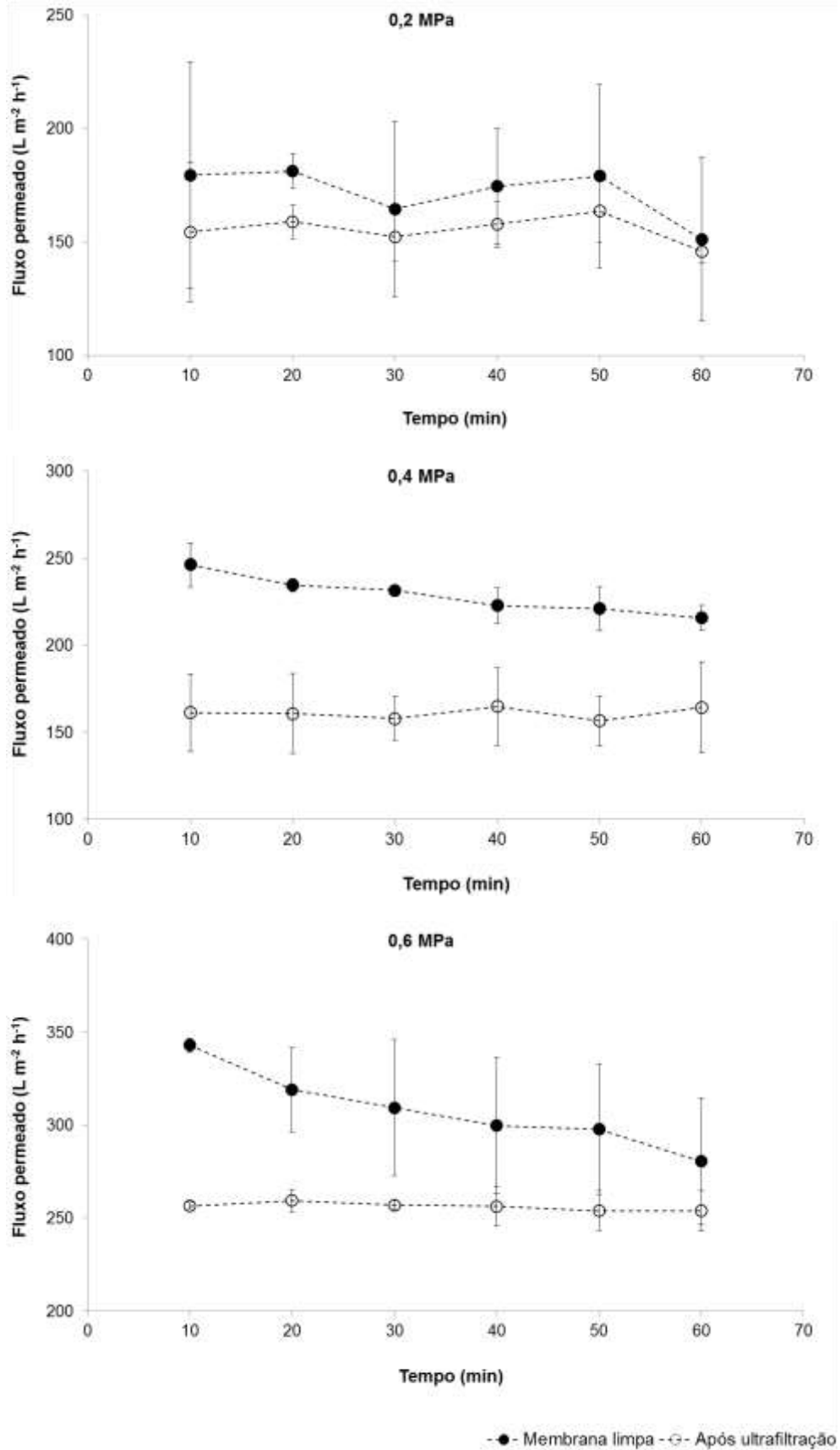
Foi avaliada a ocorrência de *fouling* na membrana M3 através da comparação entre os fluxos à água ultrapura obtidos antes e após a filtração de solução de microcistina-LR na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ nas pressões de trabalho 0,2, 0,4 e 0,6 MPa. Na Figura 18 é apresentado um gráfico em que estão relacionados os fluxos à água ultrapura antes e após a filtração de soluções aquosas de microcistinas obtidos através da aplicação da membrana M3 em diferentes pressões de operação.

Conforme observado na Figura 18, em todas as pressões, houve redução do fluxo permeado com água ultrapura após a filtração da solução aquosa de microcistinas, o que indica a ocorrência de interações entre o material filtrante e moléculas de microcistina-LR.

A redução do fluxo foi mais evidente na pressão 0,4 MPa, na qual houve redução de 29,4%. No caso das pressões 0,2 e 0,6 MPa, a redução do fluxo correspondeu a 9,9 e 16,9%, respectivamente. Todavia, esses resultados são inconclusivos, devido ao elevado desvio-padrão obtidos nas pressões 0,2 e 0,6 MPa.

Diversos autores relatam a ocorrência de *fouling* em membranas filtrantes devido à adsorção dessas substâncias na superfície e nos poros das membranas. Teixeira e Rosa (2005) reportam que à medida que é filtrada uma solução mais concentrada de microcistinas, mais evidente é a ocorrência de *fouling*.

Figura 18 - Avaliação da ocorrência de *fouling* devido a filtração de solução aquosa de microcistina-LR $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em membrana M3 (20% PES / 0% LiCl / 80% DMF), em função da aplicação das pressões 0,2, 0,4 e 0,6 MPa.



Fonte: Autoria própria.

5.3 Avaliação do efeito do tratamento térmico na membrana M3

No sentido de melhorar a seletividade da membrana sintetizada em laboratório (Membrana M3 – 20% PES / 0% LiCl / 80% DMF), a mesma foi submetida a tratamento térmico em três diferentes temperaturas: 60 °C, 120 °C e 180 °C. No primeiro momento serão apresentados os resultados do tratamento com relação às características morfológicas da membrana. Na sequência, serão apresentados os resultados do planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central, no qual foi avaliado o efeito da temperatura utilizada no tratamento térmico e a pressão de operação adotada quanto à: permeabilidade à água; fluxos permeados; e retenção de microcistina-LR.

5.3.1 Avaliação do tratamento térmico nas características morfológicas da membrana M3

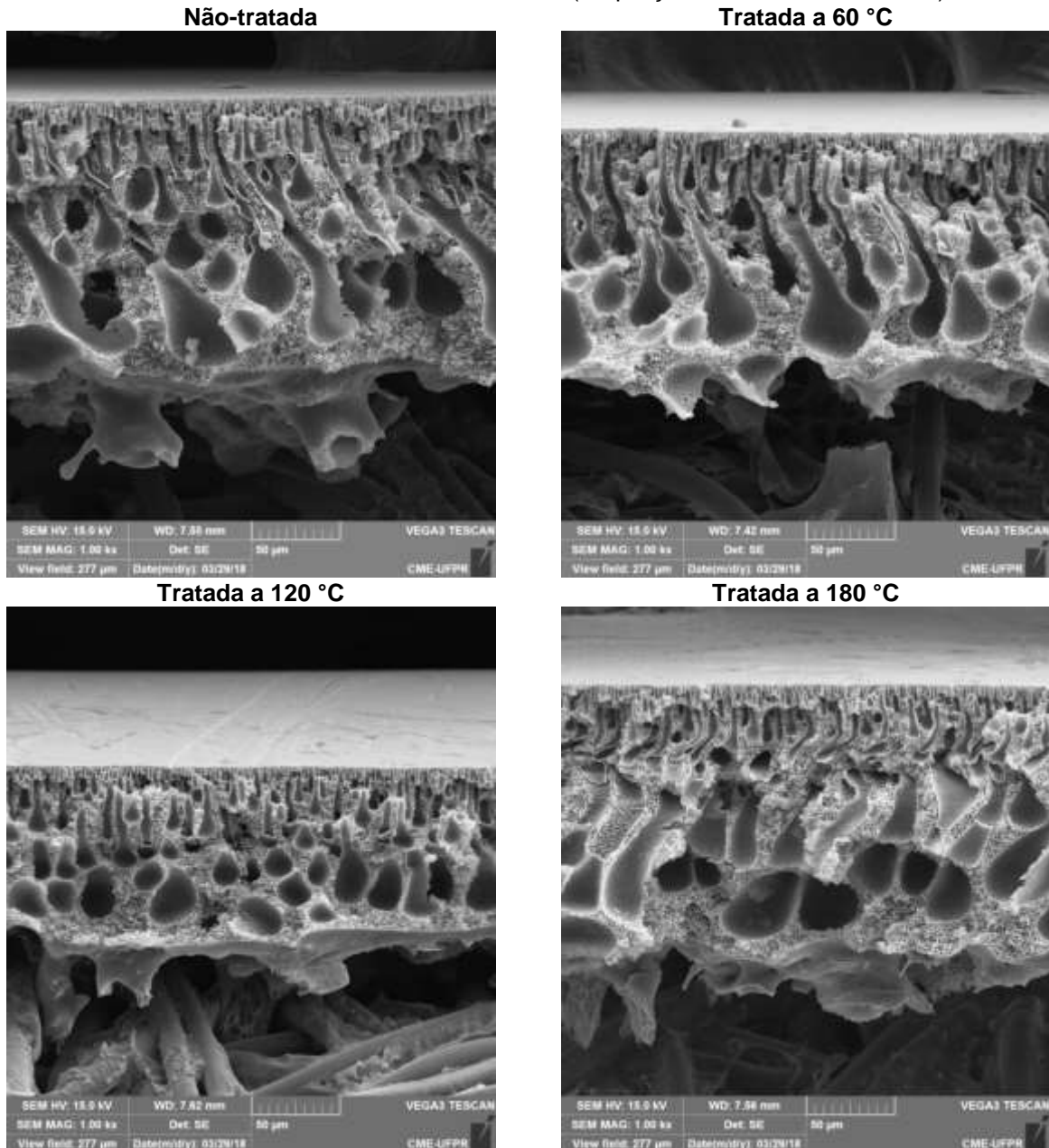
O polímero de polietersulfona utilizado na produção das membranas possui temperatura de transição vítrea (T_g) correspondente a 225 °C. De acordo com o fabricante, a polietersulfona é um polímero amorfo, com relativa resistência ao calor e que absorve água com facilidade. São polímeros termoplásticos, que passam pela transição vítrea antes de atingirem o estado fundido.

A temperatura de transição vítrea diz respeito à temperatura na qual um sólido amorfo torna-se cristalino. Dessa maneira, o aquecimento de polímeros em temperaturas superiores a sua temperatura de transição vítrea pode tornar a estrutura porosa mais fechada. Isso pode ser atribuído à cisão da cadeia polimérica ou ocorrência do fenômeno de reticulação, em que as cadeias poliméricas se ligam umas às outras através de ligações covalentes, formando polímeros tridimensionais de maior massa molar (BOLTO et al., 2009; TSAI et al., 2005).

Li et al. (2005) relatam elevada resistência térmica do polímero de polietersulfona, de modo que sua degradação apenas começa a ocorrer acima da temperatura de 500 °C. Portanto, as temperaturas empregadas no tratamento térmico das membranas em estudo não foram capazes de degradar a polietersulfona.

O tratamento térmico ao qual cada membrana foi submetida foi responsável por lhe conferir determinadas mudanças visuais em sua morfologia com relação à membrana M3 não-tratada. Todavia, algumas características se mantiveram, como sua estrutura assimétrica, constituída por uma fina camada densa superior seguida por uma estrutura porosa mais aberta, com a presença de *fingers*. Na Figura 19 estão apresentadas fotomicrografias da seção transversal das membranas submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas de 60, 120 e 180 °C, e da membrana M3 não-tratada para fins comparativos.

Figura 19 - Fotomicrografias das membranas M3 (20% PES / 0% LiCl / 80% PES) tratadas termicamente a 60 °C, 120 °C e 180 °C, e não-tratada (Ampliações feitas em 1000 vezes).



Fonte: Autoria própria.

De acordo com as fotomicrografias apresentadas, a espessura das membranas foi alterada devido à aplicação dos diferentes tratamentos térmicos. O aumento da temperatura utilizada no tratamento térmico ocasiona diminuição progressiva da espessura das membranas (GHOLAMI et al., 2003). Os canais porosos se tornam mais estreitos, e o diâmetro médio de poros é reduzido (BARZIN et al., 2004; RAHIMPOUR et al., 2009). Isso foi evidenciado nas membranas tratadas a 60 e 120 °C, sendo que nessa última, nota-se que os canais porosos das suas camadas mais internas foram fechados, o que pode ter contribuído para a expressiva redução de sua espessura. No entanto, quando aplicado o tratamento térmico a 180 °C, a membrana não apresentou esse mesmo comportamento.

As membranas filtrantes podem encolher com o tratamento térmico, o que é evidenciado pela redução do fluxo permeado e aumento da retenção, mesmo sem mudanças visíveis em suas dimensões (GHOLAMI et al., 2003). No caso da membrana M3 tratada a 180 °C podem ter ocorrido alterações em sua superfície que não são visíveis na resolução utilizada nas fotomicrografias apresentadas, porém podem ser evidenciadas pelo seu fluxo à água ultrapura, conforme resultados que serão explicitados das subseções subsequentes.

Além das diferenças de espessuras, é possível também observar que a estrutura porosa das membranas sofreu deflexão com a aplicação dos tratamentos térmicos. Isso é evidenciado pela aparência dos canais porosos, que na membrana não-tratada, se apresentavam com uma leve deflexão à esquerda. Com o aumento da temperatura utilizada no tratamento térmico, a deflexão tendeu para a direita, sendo que a 120 °C, os canais porosos se apresentam verticais, e a 180 °C, mais à direita. Não foram encontrados dados na literatura que reportem esse tipo de comportamento. Mais estudos precisam ser feitos para o entendimento desse fenômeno.

5.3.2 Avaliação do tratamento térmico na membrana M3 quanto ao fluxo à água ultrapura

Na Figura 20 estão apresentados gráficos em que estão relacionados os fluxos à água ultrapura em membranas tratadas termicamente a 60, 120 e 180 °C e

não-tratadas, obtidos durante filtração de água ultrapura nas pressões 0,2, 0,4 e 0,6 MPa.

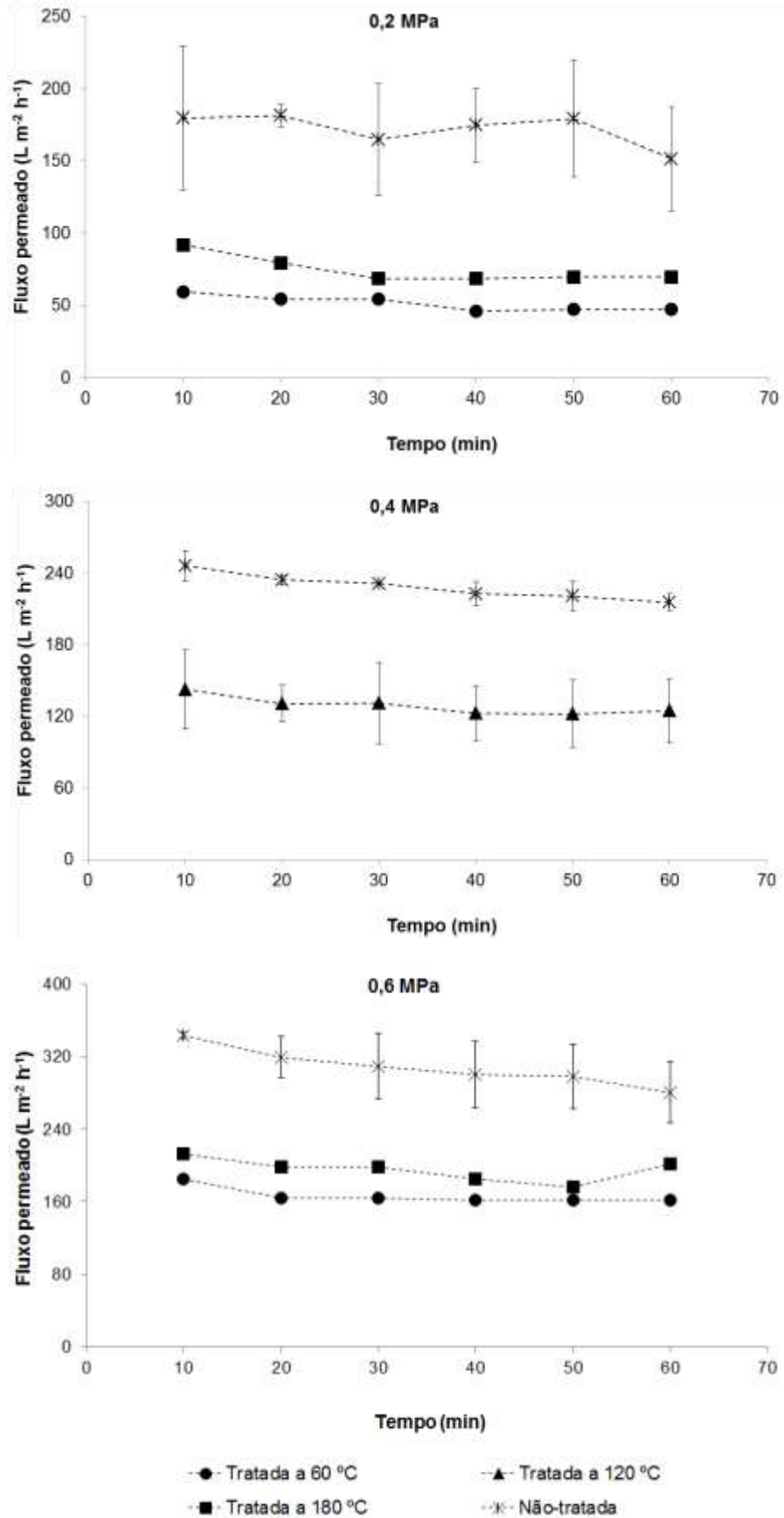
De acordo com os resultados apresentados, observou-se que houve redução do fluxo à água ultrapura nas membranas tratadas termicamente em relação às não-tratadas. Isso ocorreu em todas as pressões de operação avaliadas.

Ao avaliar o efeito da temperatura sobre o fluxo à água ultrapura em uma mesma pressão, observa-se que houve aumento de fluxo com a aplicação da temperatura de 180 °C em relação à de 60 °C. Na pressão 0,2 MPa, o fluxo associado ao tratamento térmico a 180 °C é de $78 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ enquanto o obtido com a membrana tratada a 60 °C é de $51 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; enquanto que, na pressão 0,6 MPa, os valores de fluxo para as membranas tratadas a 180 °C e 60 °C são, respectivamente, 234 e $178 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Idris e Zain (2006) relatam que pequenas alterações na estrutura de membranas filtrantes acarretam em efeitos significativos em seu desempenho. As alterações morfológicas observadas nas membranas tratadas termicamente podem estar relacionadas à redução dos valores de fluxo à água ultrapura de todas as membranas tratadas termicamente em relação às não-tratadas, bem como aumento do fluxo nas membranas tratadas a 180 °C em relação às tratadas a 60 °C.

Tsai et al. (2005), ao realizarem testes de pervaporação em membranas densas de poliacrilonitrila (PAN) tratadas termicamente, obtiveram redução de fluxo quando as membranas foram tratadas entre as temperaturas de 60 e 180 °C. No entanto, quando as membranas foram tratadas termicamente a 210 °C, houve aumento do fluxo, com a aplicação da pressão 0,25 MPa durante o processo de separação de uma mistura de isopropanol e água. Os autores atribuem a esse fenômeno mudanças nas características morfológicas da superfície das membranas e em sua estrutura química.

Figura 20 - Fluxos à água ultrapura da membrana M3 tratada termicamente a 60, 120 e 180 °C, e não-tratada, nas pressões 0,2, 0,4 e 0,6 MPa.



Fonte: Autoria própria.

A rugosidade das membranas sofre alterações em função da temperatura utilizada no seu tratamento térmico. Tsai et al. (2005) observaram que, com a aplicação de tratamento térmico entre as temperaturas de 60 e 180 °C, houve redução da rugosidade, fazendo com que a superfície de membranas se tornasse mais densa e regular. Entretanto, ocorreu um comportamento inverso com a aplicação da temperatura de 210 °C, que acarretou em aumento de sua rugosidade e melhoria do fluxo permeado. Nesse caso, ocorreu a formação de micro rachaduras na superfície das membranas, o que contribuiu para o aumento de fluxo. Esse mesmo tipo de fenômeno pode ter ocorrido na membrana M3 tratada termicamente a 180 °C, em que foi observado aumento de fluxo em relação às membranas tratadas termicamente em temperaturas inferiores a 180 °C e não-tratadas. No caso de membranas PAN (diferentes das membranas de polietersulfona utilizadas neste trabalho), que são compostas por ligações $C\equiv N$, ocorrem reações de des-hidrogenação e ciclização com a utilização de elevadas temperaturas no tratamento térmico, formando estruturas moleculares mais rígidas (TSAI et al., 2005). Para avaliação da ocorrência dessas reações nas membranas tratadas a 180 °C, seria necessária a realização de análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, que permitiriam análises acerca da estrutura química do polímero que compõe a membrana.

Apesar de todos os tratamentos térmicos aplicados às membranas M3 terem sido executados em temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea do polímero de polietersulfona, a qual corresponde a 225 °C, cabe ressaltar que esse diz respeito ao polímero virgem. No entanto, o polímero foi utilizado na produção de membranas filtrantes, tendo passado por processos de dissolução e coagulação. Dessa forma, essa característica pode ter sido alterada com a aplicação desses processos sobre o polímero, tornando necessária a execução de testes de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, Calorimetria Exploratória Diferencial e Cristalografia de Raio-X. Assim, seria possível uma melhor análise acerca da formação ou não de novas ligações covalentes entre as cadeias poliméricas, mudanças na temperatura de transição vítrea e grau de cristalização do polímero. Todavia, neste trabalho não serão apresentados resultados acerca dessas análises devido à impossibilidade de sua execução.

5.3.3 Avaliação do tratamento térmico na membrana M3 quanto ao fluxo permeado e retenção de microcistina-LR

Na Figura 21 estão apresentados os gráficos em que estão relacionados os fluxos permeados obtidos em membranas tratadas termicamente a 60, 120 e 180 °C e não tratadas, durante filtrações de solução aquosa de microcistina-LR a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ nas pressões 0,2, 0,4 e 0,6 MPa.

Figura 21 - Fluxos permeados obtidos durante a ultrafiltração de solução aquosa de microcistina-LR $50 \mu\text{g L}^{-1}$ nas pressões de 0,2, 0,4 e 0,6 MPa, em função de tratamentos térmicos aplicados às membranas M3 (produzidas a partir do gel polimérico composto por 20% PES / 0% LiCl / 80% DMF).
(Continua)

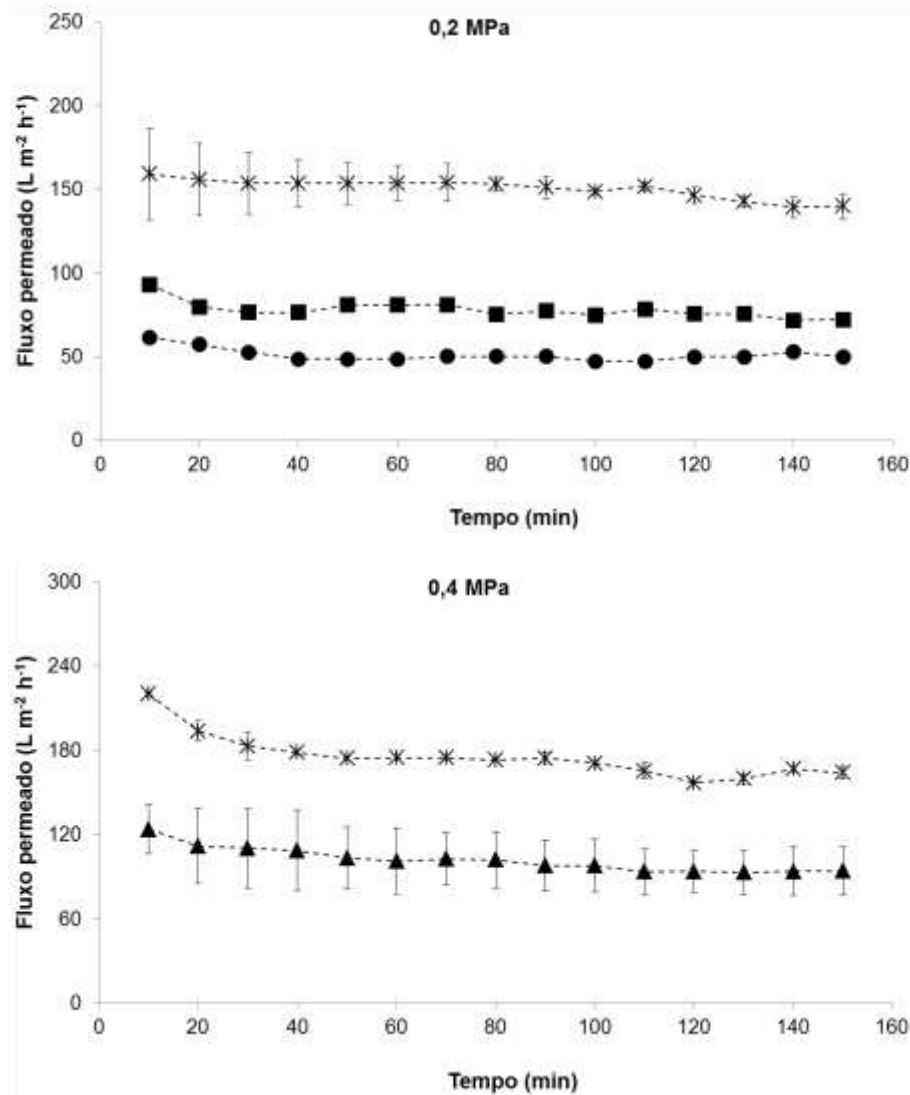
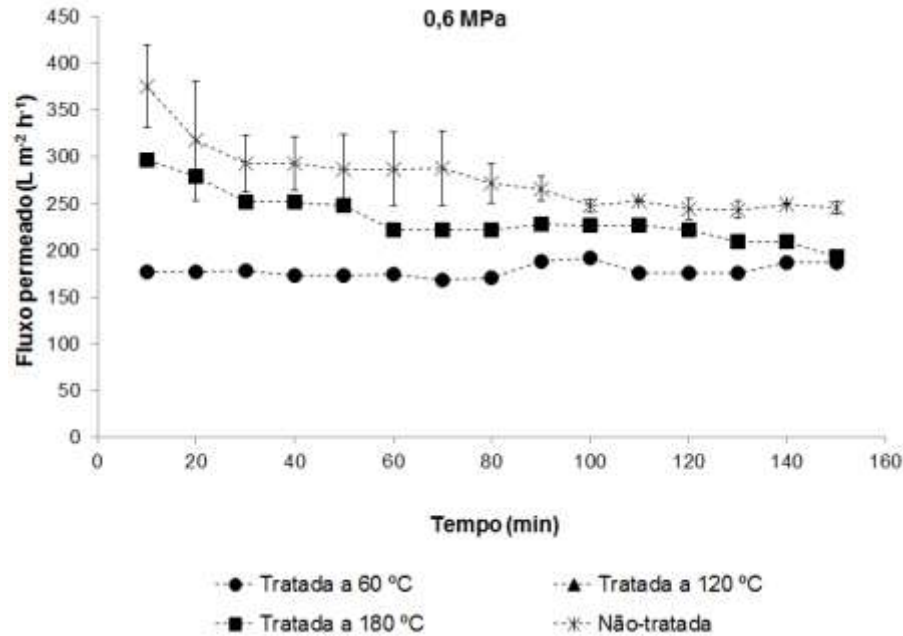


Figura 21 - Fluxos permeados obtidos durante a ultrafiltração de solução aquosa de microcistina-LR $50 \mu\text{g L}^{-1}$ nas pressões de 0,2, 0,4 e 0,6 MPa, em função de tratamentos térmicos aplicados às membranas M3 (produzidas a partir do gel polimérico composto por 20% PES / 0% LiCl / 80% DMF).
(Conclusão)



Fonte: Autoria própria.

Conforme os dados apresentados na Figura 21, o fluxo obtido durante a filtração de solução aquosa de microcistina-LR apresentou comportamento similar aos fluxos avaliados durante os ensaios de permeabilidade à água. Dessa forma, nas membranas tratadas termicamente em uma mesma temperatura, o fluxo permeado foi superior em pressões mais elevadas.

A partir dos dados experimentais obtidos através do Planejamento Fatorial, foi construída a função de regressão (Equação 4) correspondente ao fluxo permeado. No Apêndice E, os dados estatísticos referentes ao Planejamento Fatorial encontram-se sumarizados.

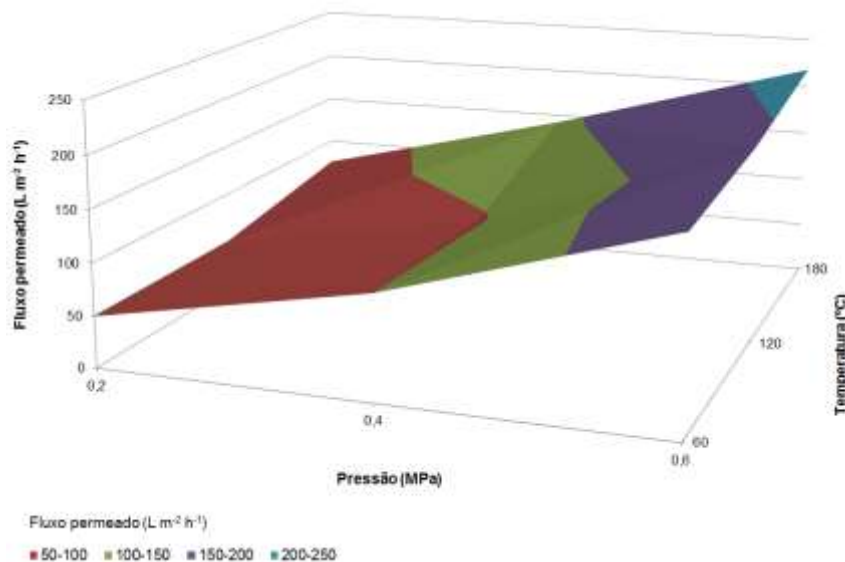
$$\text{Fluxo permeado (L m}^{-2} \text{ h}^{-1}) = 120,8391 + 20,6940 \cdot T + 70,7342 \cdot P + 7,2160 \cdot T \cdot P \quad (4)$$

em que: T corresponde ao nível de temperatura; e P ao nível de pressão adotado nos experimentos realizados.

Com isso, foi possível analisar o gráfico de contorno correspondente ao modelo exemplificado pela Equação 4. Na Figura 22 é apresentado o gráfico de

contorno referente ao efeito da temperatura e pressão adotados no tratamento térmico da membrana em relação ao fluxo permeado.

Figura 22 - Gráfico de contorno da resposta fluxo permeado em função das variáveis temperatura e pressão.



Fonte: Autoria própria.

É possível perceber que os fluxos permeados são superiores quando é aplicada a pressão 0,6 MPa, que é a pressão mais elevada que foi empregada nos ensaios com a membrana M3 tratadas termicamente. Ainda, os maiores valores de fluxo estão associados à membrana tratada a 180 °C em que a filtração foi conduzida a 0,6 MPa. Esse é um comportamento inesperado, uma vez que o tratamento térmico a temperaturas superiores deveria ser responsável por reduzir os fluxos devido à redução do diâmetro médio de poros e espessura da membrana.

A adoção de tratamentos térmicos pode propiciar que as membranas filtrantes possuam um comportamento mais estável durante o processo de separação (ZHAO et al., 2006), uma vez que sua superfície se torna mais densa e menos rugosa após o tratamento (RAHIMPOUR et al., 2009; TSAI et al., 2005). Em decorrência dessas alterações morfológicas também ocorre melhoria da seletividade das membranas tratadas termicamente frente às não-tratadas (BARZIN et al., 2004; RAHIMPOUR et al., 2009).

Houve aumento da rejeição de substâncias na medida em que foram aplicados tratamentos térmicos em temperaturas mais elevadas, correspondentes às temperaturas de 60 °C e 120 °C, devido às camadas superficiais das membranas se

tornarem, aparentemente, mais densas, uma vez que houve redução progressiva na espessura dessas membranas em relação a não-tratada. Rahimpour et al. (2009) relatam que o tratamento térmico de membranas compostas por polietersulfona torna sua estrutura mais densa, diminuindo o seu diâmetro médio de poros. Nesse sentido, possivelmente, houve redução do diâmetro médio de poros nas membranas tratadas termicamente a 60 °C e 120 °C, que se reflete em redução da massa molar de corte que a membrana possui e aumento de sua seletividade (IDRIS; ZAIN, 2006).

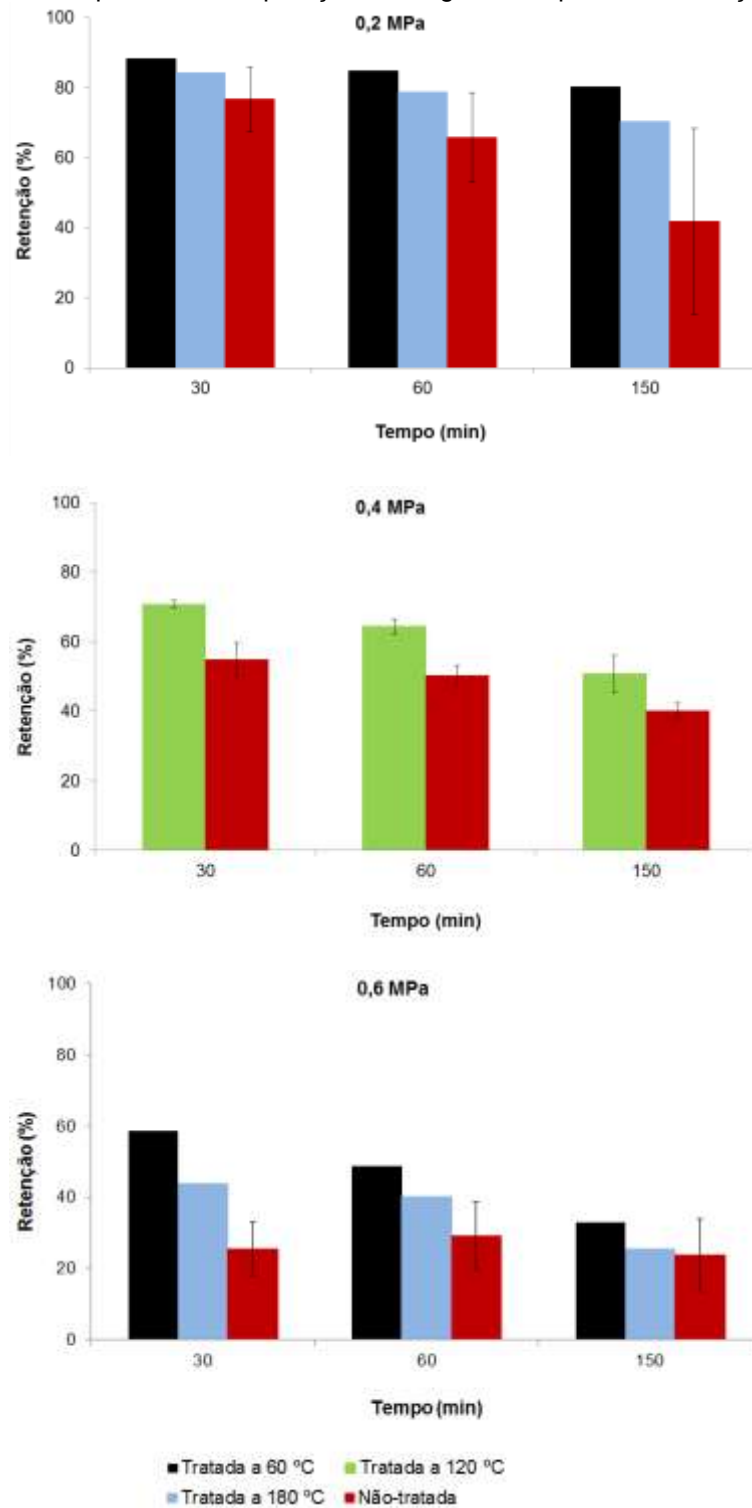
Rahimpour et al. (2009) obtiveram redução do fluxo permeado em membranas de polietersulfona tratadas em temperaturas de 100, 130, 150 e 180 °C. No entanto, com a aplicação de tratamento térmico a 100 °C, o fluxo obtido durante a filtração de solução proteica aumentou em relação às membranas não-tratadas. Os autores atribuem a isso influências ocasionadas pelas características da superfície das membranas, bem como propriedades anti-*fouling* das membranas tratadas.

As constatações feitas acerca do fluxo permeado foram refletidas na retenção de microcistina-LR, conforme representado no gráfico da Figura 23. No Apêndice F estão apresentados os dados referentes às concentrações de microcistina-LR quantificadas nas soluções iniciais e amostras coletadas ao longo do processo de ultrafiltração.

Todas as retenções obtidas com as membranas tratadas termicamente foram superiores às das membranas M3 não-tratadas. É possível notar uma tendência de redução da retenção de microcistina-LR em praticamente todas as membranas com o passar do tempo de filtração. Nas membranas não-tratadas em que foram aplicadas as pressões de 0,2 e 0,4 MPa, essa redução foi em torno de 50%, sendo observado um comportamento distinto quando utilizada a pressão 0,6 MPa durante o processo de filtração. Nesse caso, a retenção se manteve relativamente estável, sendo que a retenção obtida nos momentos finais corresponde a aproximadamente 90% da retenção nos minutos iniciais.

Com a utilização do tratamento térmico a 60 e 180 °C e aplicação da pressão de 0,2 MPa, houve uma redução menos intensa da retenção de microcistina-LR. Para a membrana tratada a 60 °C, a retenção de microcistina-LR reduziu 10% em relação à retenção obtida nos primeiros 30 minutos de filtração. Para a membrana tratada a 180 °C, essa redução foi de 20%.

Figura 2322 - Retenções de microcistina-LR em membranas M3 submetidas a tratamento térmico em diferentes temperaturas e pressões de operação ao longo do tempo de ultrafiltração.



Fonte: Autoria própria.

Contudo, observa-se que a utilização da pressão 0,2 MPa em membranas tratadas termicamente a 60 e 180 °C promoveu os melhores resultados de retenção da toxina microcistina-LR. Nesses casos, foram obtidas retenções acima de 70,3 e 80,1%, respectivamente.

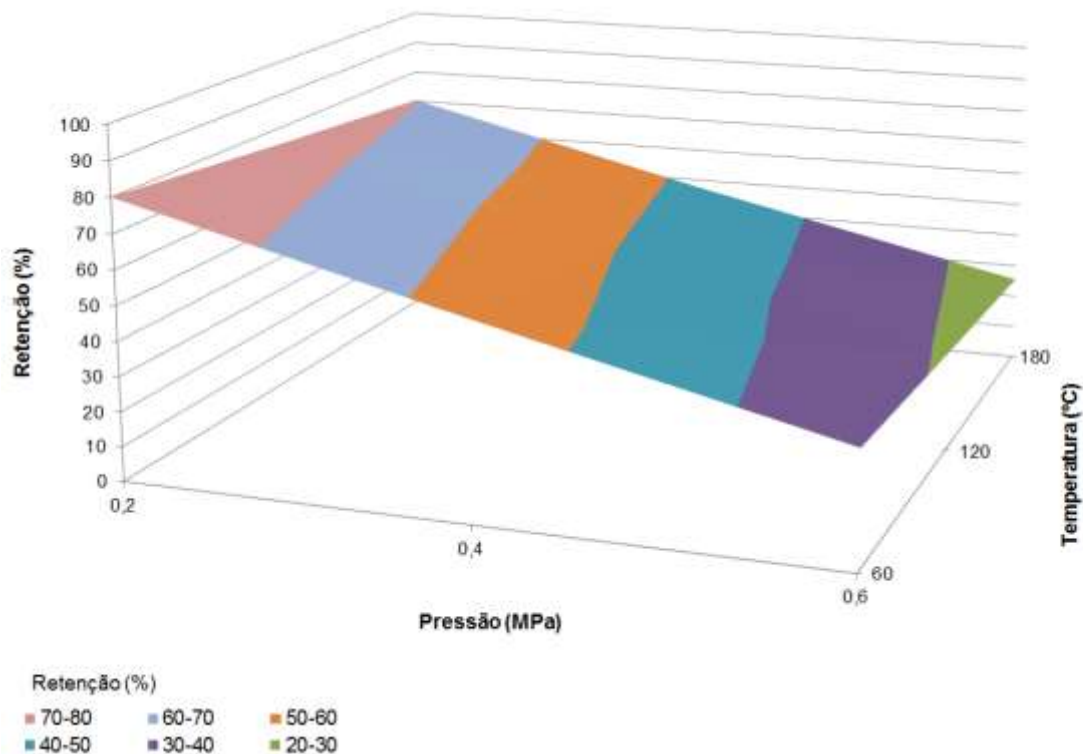
A partir dos dados obtidos experimentalmente através do Planejamento Fatorial, foi construída a função de regressão (Equação 5) correspondente a retenção de microcistina-LR. No Apêndice G, encontram-se sumarizados os dados estatísticos referentes a construção da função de regressão para a retenção em função das variáveis temperatura e pressão.

$$\text{Retenção (\%)} = 51,6143 - 4,3 \cdot T - 23 \cdot P + 0,6 \cdot T \cdot P \quad (5)$$

em que: T corresponde ao nível de temperatura; e P ao nível de pressão.

Com isso, é possível analisar o gráfico de contorno relacionado à retenção de microcistina-LR, que está apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Gráfico de contorno da resposta retenção de microcistina-LR em função das variáveis temperatura e pressão.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados observados indicam um comportamento contrário ao observado no gráfico de superfície de resposta referente ao fluxo permeado. A medida em que o fluxo permeado é maior, menor é a retenção de microcistina-LR. Dessa forma,

quando o fluxo é superior, há menor resistência à passagem de água através da membrana filtrante, o que pode contribuir para que sejam obtidas retenções inferiores.

Ao avaliar as retenções obtidas com membranas tratadas termicamente em uma mesma temperatura, observa-se que os valores mais elevados correspondem às pressões de operação inferiores. Dessa forma, ao final do processo de ultrafiltração, em membranas tratadas a 60 °C, nas pressões de 0,2 e 0,6 MPa foram obtidas retenções de 80,1 e 32,9%, respectivamente.

Com o aumento da temperatura utilizada no tratamento térmico, era esperado que a retenção fosse superior em relação a membranas não-tratadas. Além disso, com o tratamento térmico, esperava-se que os valores de retenção atingissem valores mais estáveis em relação a membranas não-tratadas (AMERI et al., 2004; SHINTANI et al., 2009).

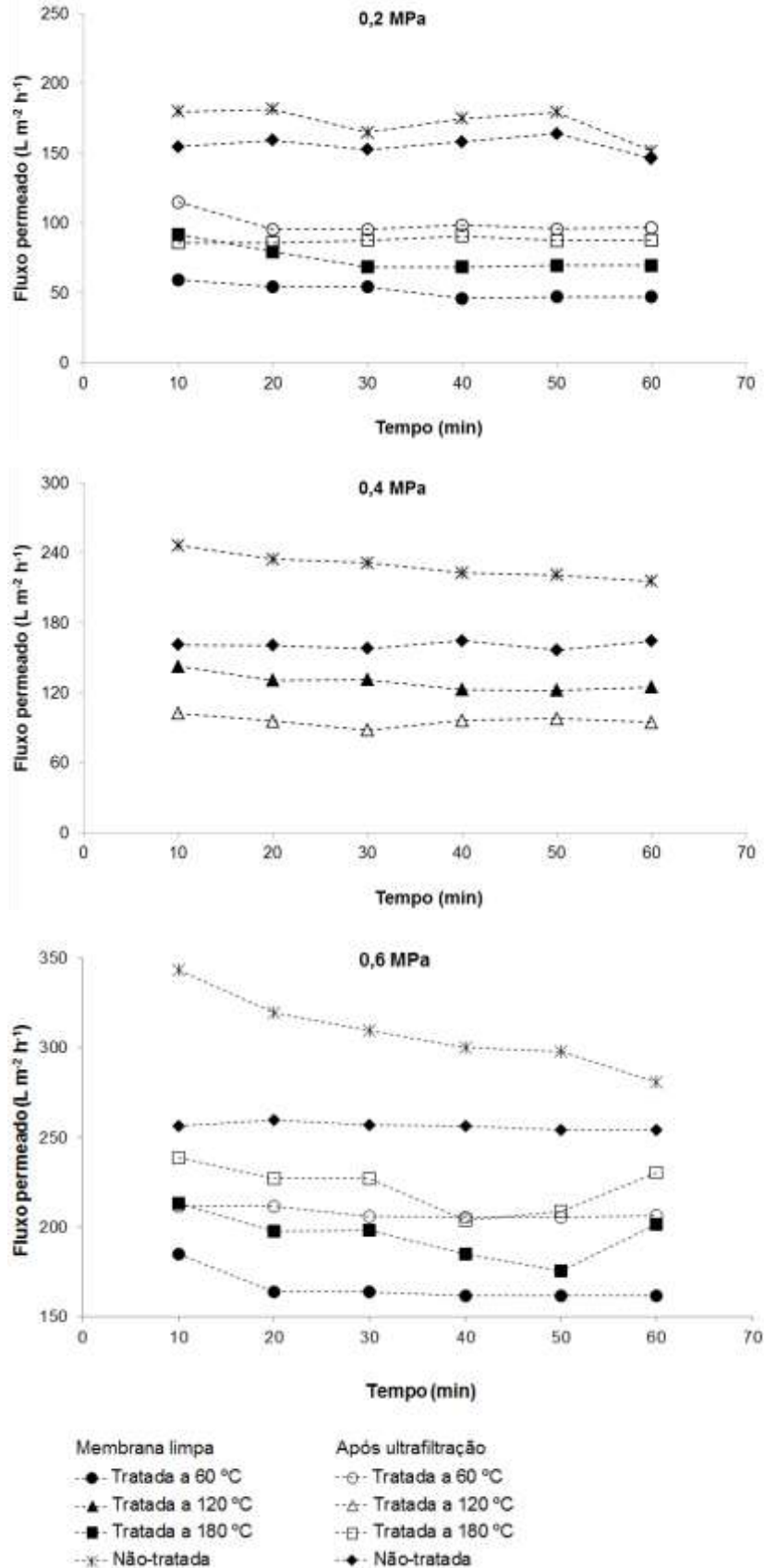
Uma vez que não há diferença entre a hidrofiliabilidade e carga entre membranas tratadas termicamente e membranas não-tratadas (RAHIMPOUR et al., 2009), as variações de fluxo permeado e retenção de microcistina-LR dissolvidas são devidas às alterações morfológicas e possíveis alterações químicas, relacionadas à estrutura das cadeias poliméricas das membranas, ocasionadas pelo tratamento térmico.

O comportamento da membrana M3 submetida ao tratamento térmico quanto ao seu fluxo permeado e retenção de microcistina-LR pode ser explicada pela estrutura morfológica conferida à essa membrana em função dos tratamentos térmicos a que foi submetida. O comportamento de expansão e contração observado através da espessura das membranas em função da temperatura utilizada no seu tratamento térmico está intimamente relacionado aos resultados de fluxo e retenção de microcistina-LR.

5.3.4 Avaliação do comportamento da membrana M3 tratada termicamente após filtração de solução aquosa contendo microcistina-LR

Na Figura 25 estão apresentados os dados de fluxo permeado antes e após a filtração de solução contendo microcistinas nas membranas de poliétersulfona tratadas termicamente.

Figura 2523 - Avaliação do *fouling* ocasionado pela filtração de solução aquosa de microcistina-LR em membranas M3 tratadas ou não termicamente nas temperaturas de 60, 120 e 180 °C em relação às membranas não-tratadas, nas pressões de operação 0,2, 0,4 e 0,6 MPa.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com os dados apresentados na Figura 25, ao contrário do que foi observado com relação ao *fouling* nas membranas M3 não-tratadas, o fluxo à água ultrapura aumentou após a ultrafiltração da solução de microcistina-LR. Isso apenas não ocorreu na pressão 0,4 MPa, em que foi utilizada membrana tratada termicamente a 120 °C. Essa membrana é a que teve sua espessura mais afetada pela aplicação do tratamento térmico. Dessa forma, o *fouling* pode ter ocorrido devido a essa membrana ter o tamanho de seus poros significativamente reduzidos em função da aplicação do tratamento térmico.

Rahimpour et al. (2009) relatam redução de *fouling* em membranas tratadas termicamente e aplicadas à ultrafiltração de leite. Com o aumento da temperatura adotada no tratamento térmico, a membrana passa a ter uma estrutura mais densa e regular, o que contribui para seu comportamento anti-*fouling*.

No caso dos resultados de retenção apresentados nessa subseção, foram considerados apenas os efeitos das características morfológicas das membranas filtrantes. Conforme discutido em seções anteriores, a retenção de microcistinas por membranas filtrantes é dependente de um conjunto de fatores físicos e químicos relacionados não somente à morfologia, mas também à composição química das membranas filtrantes. No entanto, pode-se concluir que o tratamento térmico contribuiu para a melhoria da retenção de microcistinas nas membranas em estudo.

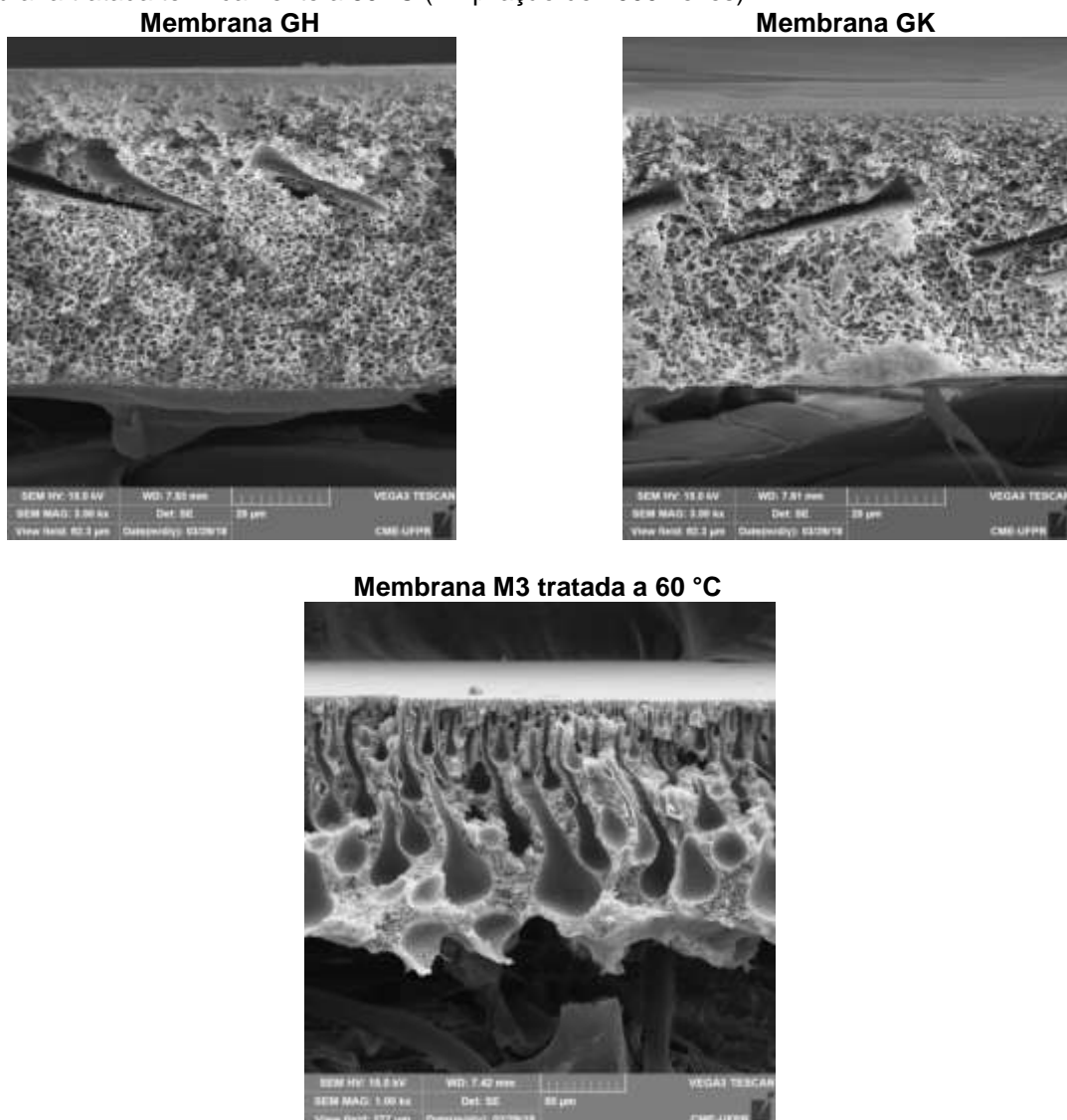
5.4 Comparativo do desempenho de membranas comerciais e membrana sintetizada em laboratório na remoção de microcistina-LR

Para comparação dos melhores resultados obtidos com as membranas de ultrafiltração sintetizadas em laboratório quanto à retenção de microcistina-LR, avaliou-se o desempenho de duas membranas comerciais de ultrafiltração, dos modelos GH e GK, cujas massas molares de corte são 2,5 e 3,5 kDa, respectivamente. Dessa forma, nessa subseção, serão apresentados e discutidos os resultados referentes ao desempenho das membranas comerciais quanto à sua permeabilidade à água, fluxo permeado e retenção de microcistina-LR, em relação à membrana com que foram obtidas as melhores retenções de microcistina-LR, que é a membrana M3 tratada termicamente a 60 °C, com aplicação da pressão de operação 0,2 MPa.

5.4.1 Avaliação das características morfológicas das membranas comerciais GH e GK em relação à membrana M3 tratada termicamente a 60°C

A estrutura morfológica característica de cada membrana filtrante pode contribuir para o entendimento do seu desempenho quanto ao fluxo permeado e retenção de microcistina-LR. Na Figura 26 estão apresentadas fotomicrografias referentes à seção transversal dessas membranas.

Figura 26 - Fotomicrografias das membranas comerciais de ultrafiltração, dos modelos GH e GK, e membrana tratada termicamente a 60 °C (Ampliação de 1000 vezes).



Fonte: Autoria própria.

Conforme as imagens apresentadas na Figura 26, as membranas GH e GK apresentam estruturas morfológicas similares, com uma vasta região esponjosa ao longo de sua estrutura. No entanto, a membrana GH, que, de acordo com o

fabricante, é mais fechada, possui uma região mais densa em suas camadas mais superficiais. Além disso, a membrana GH possui espessura maior do que a da membrana GK. Tais características podem estar relacionadas também ao perfil de retenção de microcistina-LR observado nessas membranas, conforme será apresentado a seguir.

A membrana M3 tratada termicamente a 60 °C, por sua vez, apresenta poros com maiores dimensões quando comparados aos das membranas GH e GK. Além disso, há diferenças significativas na distribuição dos poros ao longo de sua estrutura vertical. Nas membranas GH e GK, observa-se que os poros estão distribuídos de forma homogênea ao longo da seção transversal, enquanto que na membrana M3 tratada termicamente a 60 °C, a dimensão dos poros aparenta ser menor nas camadas superficiais em relação às mais profundas. No entanto, sua espessura é visivelmente inferior a de ambas as membranas comerciais avaliadas nesse trabalho.

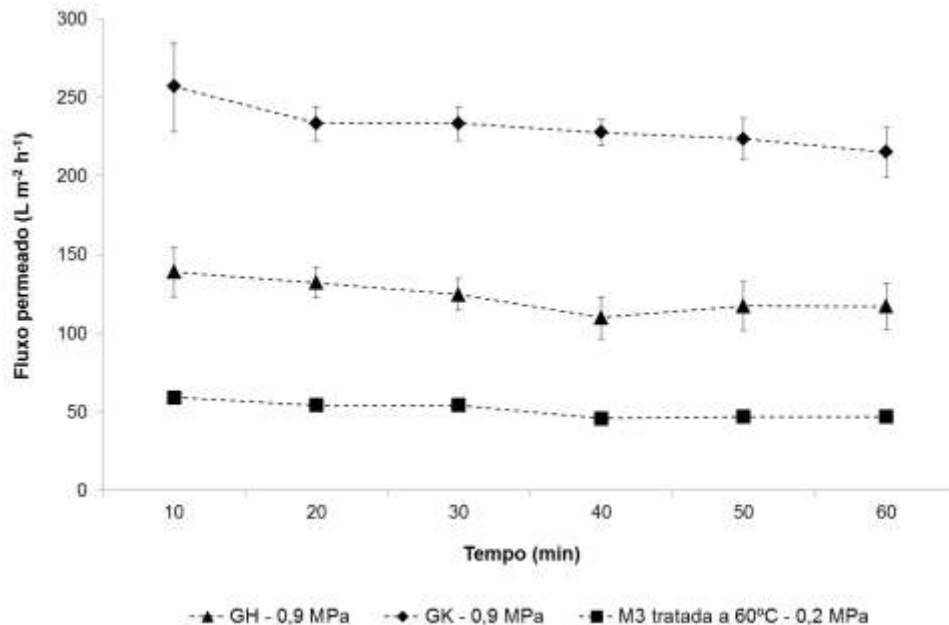
De acordo com a estrutura morfológica apresentada, era de se esperar que, devido à distribuição e tamanho dos poros, a membrana M3 tratada termicamente a 60 °C fornecesse fluxos permeados superiores ao das membranas comerciais. Conforme já indicado, diferenças de pressões de operação aplicadas nos testes com as membranas comerciais e sintetizadas em laboratório comprometeram essa avaliação. Porém, considerando o fluxo permeado obtido com a membrana tratada termicamente a 60 °C nas pressões 0,2 e 0,6 MPa, correspondentes aos valores médios de 51 e 166 L m⁻² h⁻¹, respectivamente, é possível inferir que fluxos próximos ou superiores aos fornecidos pela membrana GK poderiam ser obtidos com a aplicação da pressão de operação 0,9 MPa. No entanto, apesar da possibilidade de serem obtidos fluxos similares, o comportamento de retenção de microcistina-LR pode ser amplamente influenciado pela estrutura morfológica das membranas, bem como características químicas dos polímeros que a compõe (LEE; WAKER, 2008).

5.4.2 Avaliação de fluxos e retenções de microcistina-LR em membranas comerciais e membrana sintetizada em laboratório

Na Figura 27, são apresentados os resultados referentes ao fluxo à água ultrapura obtidos com a aplicação das membranas GH e GK, e membrana M3

tratada termicamente a 60 °C. Com as membranas GH e GK foi utilizada a pressão 0,9 MPa, enquanto que, com a membrana M3 tratada a 60 °C, utilizou-se 0,2 MPa.

Figura 27 - Fluxo de água ultrapura obtido com as membranas comerciais GH e GK com aplicação da pressão 0,9 MPa, e da membrana M3 tratada termicamente a 60 °C, com aplicação da pressão 0,2 MPa.



Fonte: Autoria própria.

A membrana GK apresentou maior fluxo à água ultrapura em relação tanto à membrana GH quanto à membrana M3 tratada a 60 °C. O seu fluxo foi cerca de 1,9 vezes superior em relação à membrana GH, e 4,5 vezes superior em relação à membrana M3 tratada a 60 °C.

Os fluxos obtidos com as membranas GH e GK foram, respectivamente, 98 ± 5 e 210 ± 8 L m⁻² h⁻¹, na pressão 0,9 MPa. Tanto a membrana GH quanto a GK, de acordo com o fabricante, possuem a mesma composição química, ambas sendo compostas por polímeros de poliamida e polietersulfona. No entanto, elas se diferenciam em suas massas molares de corte, conforme já descrito anteriormente, sendo esse o motivo das diferenças de fluxo à água ultrapura observados. Dessa forma, a membrana GH, que possui menor massa molar de corte em relação à membrana GK, apresentou menor fluxo à água ultrapura em relação à membrana GK.

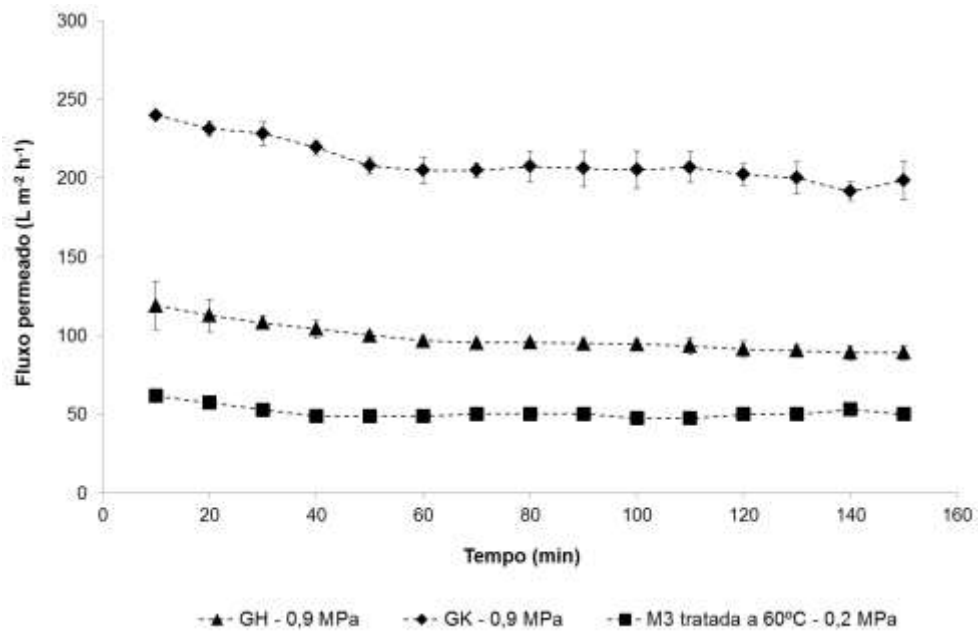
No caso da membrana M3 tratada a 60 °C há dois fatores primordiais que devem ser levados em consideração na interpretação de seu desempenho frente às membranas comerciais: sua composição química e a pressão de operação a que o

resultado apresentado se refere. A membrana M3 tratada a 60 °C foi sintetizada em laboratório e é composta por polietersulfona, diferentemente das membranas comerciais GH e GK. Isso pode acarretar em diferenças de permeabilidade à água ultrapura devido a diferenças de hidrofobicidade dos polímeros que compõe a superfície das membranas (LEE; WAKER, 2008).

O segundo fator, que é a pressão de operação, também apresenta relevância, uma vez que a aplicação de pressões de trabalho superiores fornecem fluxos mais elevados, devido ao maior aporte de energia sobre o sistema de filtração. Dessa forma, a aplicação de uma pressão superior nas membranas comerciais pode ser influenciada em sua permeabilidade à água ultrapura ser superior em relação à membrana M3 tratada a 60 °C.

Na Figura 28 pode-se visualizar o comportamento do fluxo permeado obtido durante a ultrafiltração de soluções aquosas de microcistina-LR através da aplicação das membranas GH e GK, e membrana M3 tratada termicamente a 60 °C.

Figura 28 - Fluxo permeado obtido durante a filtração de solução aquosa de microcistina-LR com a aplicação das membranas de ultrafiltração comerciais GH e GK e membrana M3 tratada termicamente a 60 °C.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados de fluxo durante a ultrafiltração de solução aquosa de microcistina-LR foram análogos aos de fluxo à água ultrapura. Com a membrana GH, foram obtidos fluxos de $98 \pm 5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, enquanto que, com a membrana GK, o fluxo permeado foi de $210 \pm 8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Ambos foram superiores ao fluxo da

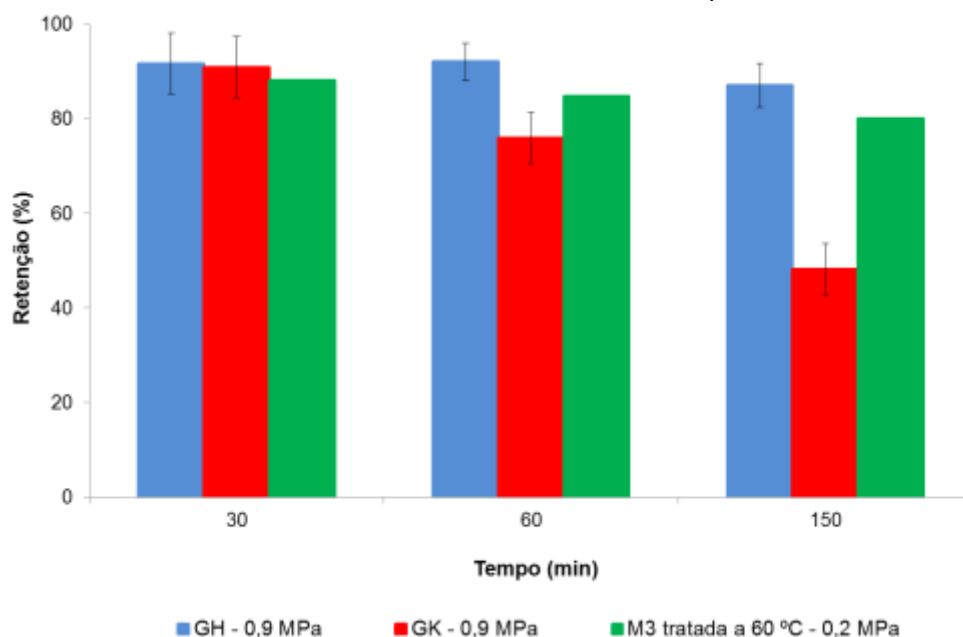
membrana M3 tratada termicamente a 60 °C ($51 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Conforme já relatado, tais diferenças podem estar associadas a diferenças na morfologia dessas membranas, composição química, e pressão de operação em que a ultrafiltração foi conduzida.

Com a execução dos testes de retenção de microcistina-LR nas membranas comerciais GH e GK na pressão de 0,9 MPa, e na membrana M3 tratada a 60 °C na pressão 0,2 MPa (cujos resultados foram apresentados e discutidos em seções anteriores), concluiu-se que características químicas e morfológicas, bem como a pressão operacional, desempenham importante influência sobre a retenção de microcistinas nas membranas estudadas.

Realizando uma prospecção do fluxo que poderia ser obtido com a membrana M3 tratada a 60 °C na pressão 0,9 MPa através da função de regressão de fluxo permeado (Equação 4), concluiu-se que seu valor poderia ficar próximo a $259 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Dessa forma, fluxos superiores aos da membrana GK poderiam ser obtidos. No entanto, as retenções de microcistina-LR poderiam ser prejudicadas nesse cenário.

Na Figura 29 são apresentadas as retenções de microcistina-LR obtidas durante a ultrafiltração com as membranas comerciais GH e GK, e membrana M3 tratada termicamente a 60 °C. As concentrações iniciais e remanescentes de microcistinas das amostras analisadas podem ser consultadas no Apêndice H.

Figura 29 - Retenções de microcistina-LR obtidas com a aplicação das membranas GH e GK na pressão 0,9 MPa, e membrana M3 tratada termicamente a 60 °C, na pressão 0,2 MPa.



Fonte: Autoria própria.

Conforme os resultados apresentados na Figura 29, a retenção de microcistina-LR pelas membranas estudadas tende a ser reduzida com o transcorrer de tempo de filtração. Essa característica apenas não foi acentuada para as membranas GH a 0,9 MPa e M3 tratada termicamente a 60 °C, aplicada na pressão 0,2 MPa.

A membrana GH, que possui uma estrutura porosa esponjosa, com uma região superficial densa e com elevada área superficial devido ao baixo diâmetro médio de poros que compõem sua estrutura, possivelmente apresenta uma elevada área que possibilite a adsorção de maiores quantidades de moléculas de microcistinas, fazendo com que sua retenção seja superior. Além disso, essa membrana apresenta uma região superficial mais densa em relação às demais membranas, o que pode contribuir para manter a rejeição em elevados níveis mesmo após o mecanismo de exclusão por tamanho passar a ser predominante.

Nesse sentido, a retenção de microcistina-LR pode estar relacionada tanto a fatores morfológicos quanto a interações químicas envolvendo os polímeros que compõem os materiais filtrantes e as moléculas dessa cianotoxina.

Comparando-se os resultados obtidos com as membranas GH e M3 tratada termicamente a 60 °C, em que ao final da ultrafiltração foram obtidas retenções de microcistina-LR de 87,2 e 80,1%, respectivamente, conclui-se que o mecanismo de exclusão por tamanho não é o único atuante no processo de separação desse contaminante. Com a membrana GK, no entanto, a retenção de microcistina-LR ao final da ultrafiltração foi de 48,2%, isto é, 1,8 e 1,7 vezes inferior às obtidas com as membranas GH e M3 tratada a 60 °C, respectivamente.

Ates et al. (2009) relatam elevadas remoções, acima de 85% de subprodutos de desinfecção através da aplicação da membrana GH. Os autores descrevem que essa membrana permite a retenção de substâncias orgânicas aromáticas e/ou hidrofóbicas com eficiência. Com a membrana GK, são relatadas retenções abaixo de 20% do fármaco amoxicilina. Tanto características das membranas quanto propriedades do soluto afetam a retenção dessa membrana, como massa molar de corte, possibilidade de ocorrência de adsorção entre o soluto e a membrana, impedimento estérico, repulsão eletrostática, entre outros (JAVIER BENITEZ et al., 2011).

A massa molar de corte que as membranas possuem, sua composição química, características morfológicas e pressão de operação aplicada durante a

ultrafiltração, são fatores que podem ter contribuído para que fossem obtidas retenções similares com as membranas GH e M3. No entanto, estudos adicionais seriam necessários para avaliar qual fator desempenhou maior influência sobre os resultados apresentados.

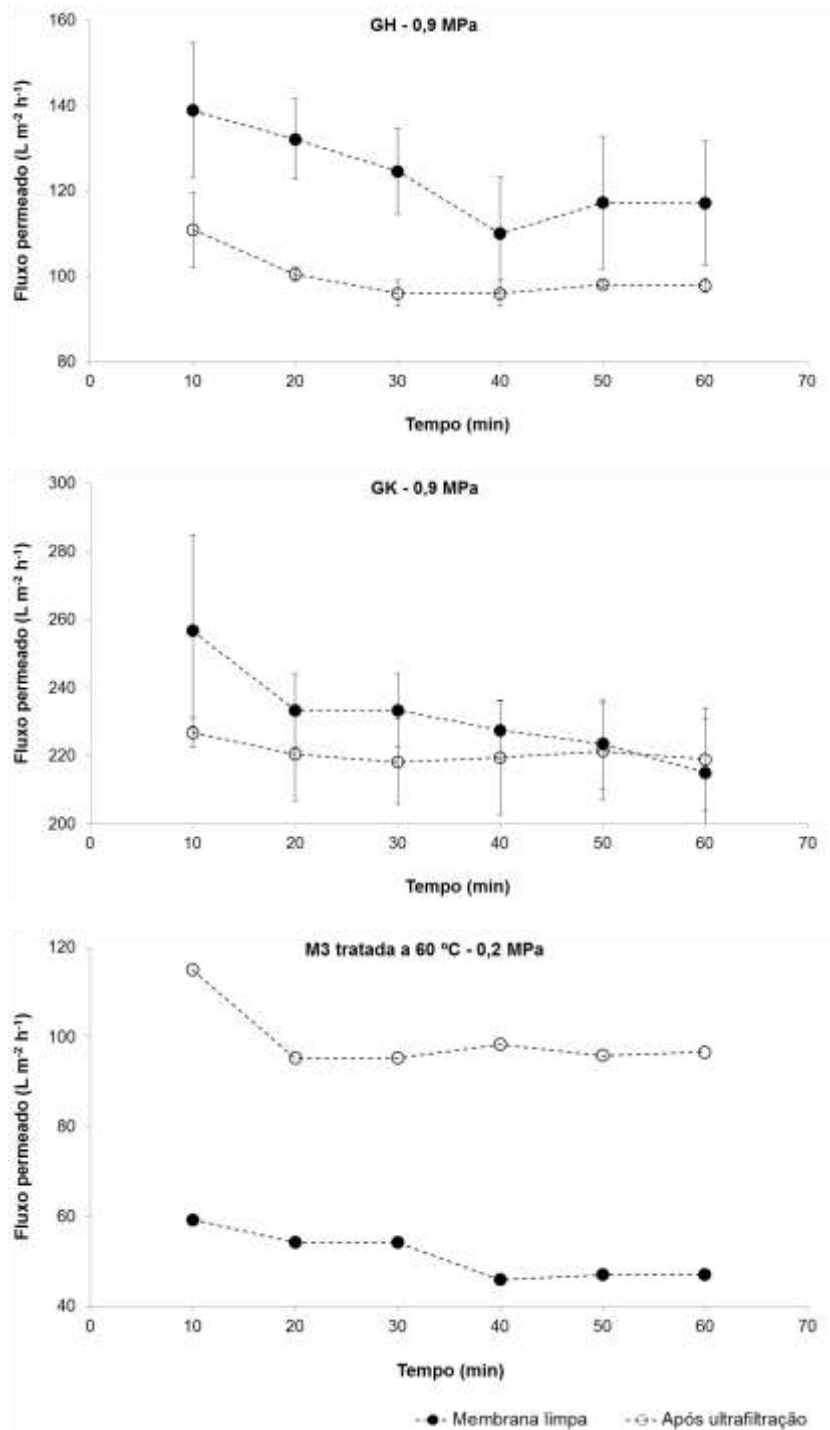
Contudo, sugere-se que a membrana M3 tratada a 60 °C apresenta como vantagem de utilização a obtenção de fluxos permeados satisfatórios em baixas pressões de operação, podendo ser obtidos fluxos superiores aos das membranas comerciais se aplicada a pressão 0,9 MPa. No entanto, a utilização de pressões mais baixas nos processos de filtração com membranas, assim como o proposto neste trabalho com as membranas sintetizadas em laboratório, se constitui como uma prática sustentável, reduzindo custos energéticos inerentes ao processo.

5.4.3 Avaliação do comportamento das membranas comerciais e membrana sintetizada em laboratório após a filtração de solução aquosa de microcistina-LR

Na Figura 30, são apresentados os fluxos à água ultrapura antes e após a ultrafiltração de solução aquosa contendo microcistina-LR nas membranas comerciais GH e GK, e na membrana M3 tratada termicamente a 60 °C.

Com relação às membranas comerciais, é possível notar que, na membrana GK, os fluxos obtidos antes e após a ultrafiltração da solução contendo microcistina-LR foram similares, sendo que, no gráfico, encontram-se praticamente sobrepostos. Isso é um indicativo de que não ocorreu *fouling* nessa membrana. Já na membrana GH, o fluxo após a filtração foi inferior ao obtido anteriormente ao processo de ultrafiltração. Dessa forma, a presença de microcistina-LR no retentado pode ter contribuído para a obstrução dos poros dessa membrana, acarretando na redução do fluxo. No caso da membrana M3 tratada a 60 °C, conforme já explicitado em seções anteriores, houve aumento do fluxo após a ultrafiltração de solução aquosa contendo microcistina-LR devido a mecanismos ainda não claramente conhecidos.

Figura 30 - Avaliação do fouling ocasionado pela filtração de solução aquosa de microcistina-LR em membranas comerciais de ultrafiltração GH e GK em relação à membrana M3 tratada termicamente a 60 °C.



Fonte: Autoria própria.

Ates et al. (2009) relatam redução de fluxo na membrana GH após a ultrafiltração de subprodutos oriundos do processo de desinfecção devido a formação de uma camada gel sobre a superfície dessa membrana. Com relação à membrana GK, relatam ocorrência de *fouling*, com reduções brandas de fluxo após a

ultrafiltração de herbicidas devido à adsorção dessas substâncias na membrana (JAVIER BENITEZ et al., 2009).

Portanto, pode-se concluir que a estrutura morfológica das membranas GH e GK pode ter contribuído para que ocorresse *fouling* na membrana GH, e não na GK. A membrana GH, por possuir uma estrutura mais densa em suas camadas superficiais, pode ter tido sua estrutura porosa obstruída por moléculas de microcistina-LR, contribuindo para aumento da resistência ao fluxo permeado e consequente redução da permeabilidade após a ultrafiltração dessa substância.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados e discutidos neste trabalho, concluiu-se que, em função das diferentes composições poliméricas dos géis utilizados no preparo das membranas, foram observadas diferentes características morfológicas e de desempenho dessas membranas. Em membranas compostas pelas mesmas proporções de PES, observou-se que o fluxo permeado foi superior nas membranas em que foi utilizado LiCl em sua produção. Tais resultados foram refletidos na retenção do corante preto reativo 5, em que foram obtidos maiores valores em relação às membranas sintetizadas na ausência de LiCl.

A partir dos testes preliminares, concluiu-se que a membrana M3, produzida a partir do gel polimérico composto por 20% PES / 0% LiCl / 80% DMF foi a mais apropriada para reter microcistinas dissolvidas, uma vez que, ao final da ultrafiltração, foram obtidos fluxos de $95 \pm 9 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e retenções de $89,5 \pm 4,0 \%$ do corante preto reativo 5. Dessa forma, através da avaliação da pressão no desempenho dessa membrana na retenção de microcistina-LR dissolvida em soluções aquosas, foi observado que as retenções de microcistinas foram inferiores às de preto reativo 5 observadas nos testes preliminares. Com a utilização de pressões superiores, foram obtidos fluxos permeados mais elevados ao passo que as retenções de microcistinas dissolvidas foram reduzidas. Comparando-se os fluxos obtidos nas pressões 0,2, 0,4 e 0,6 MPa, obteve-se aumento de fluxo permeado com o aumento progressivo da pressão de operação do sistema, com valores de 150 ± 10 , 175 ± 3 e $277 \pm 23 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, respectivamente. Nos minutos finais de ultrafiltração, retenções próximas a 40% foram obtidas tanto na pressão 0,2 MPa quanto na pressão 0,4 MPa. Já na pressão de 0,6 MPa, retenções próximas a 20% foram alcançadas ao final do processo de ultrafiltração.

Com a aplicação do tratamento térmico nas membranas M3, observou-se que, na pressão 0,2 MPa, as retenções de microcistina-LR em membranas tratadas a 60 e 180 °C foram significativamente superiores em relação à membrana não-tratada, com valores de 80,1 e 70,3%, respectivamente. Já na pressão 0,6 MPa, não houve melhorias significativas nas retenções em relação às das membranas não-tratadas, sendo obtidas retenções próximas a 30% tanto com a membrana tratada a 60 °C quanto a 180 °C. Já para a membrana tratada a 120 °C na pressão 0,4 MPa, a

retenção aumentou em 10%, atingindo o valor de $50,8 \pm 5,4$ %. No entanto, apesar da melhoria da seletividade das membranas tratadas termicamente, houve redução do fluxo permeado em relação às membranas não-tratadas. Com a aplicação dos tratamentos térmicos, observou-se aumento da estabilidade durante o processo de ultrafiltração, que se refletiu na redução de valores de desvio-padrão de fluxo e retenção de microcistinas dissolvidas.

A partir dos melhores resultados obtidos de retenção de microcistinas dissolvidas nas membranas sintetizadas em laboratório, comparou-se o seu desempenho ao de duas membranas comerciais de ultrafiltração. Com a membrana GH, foram obtidos fluxos permeados de 98 ± 5 L m⁻² h⁻¹ e retenções de $87,2 \pm 4,7$ % ao final do processo de filtração, ao passo que com a membrana GK foram obtidos fluxos de 210 ± 8 L m⁻² h⁻¹ e retenções de $48,2 \pm 5,4$ %. Tais diferenças foram atribuídas às diferentes características morfológicas dessas membranas. Além disso, notou-se que, mesmo com a utilização de elevadas pressões para promover o processo de separação, as retenções de microcistinas dissolvidas foram próximas às das membranas M3 que foram submetidas ao tratamento térmico, em que foram empregadas pressões de operação mais baixas.

Nesse sentido, a utilização de pressões mais baixas em processos de separação por membranas se mostra vantajosa, uma vez que promove a redução do consumo energético do processo e contribui para a sua sustentabilidade. Dessa forma, as características morfológicas e a composição química das membranas filtrantes são de fundamental importância no desempenho que as membranas irão apresentar durante o processo de ultrafiltração para a retenção de substâncias dissolvidas.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados apresentados e discutidos, recomenda-se que em trabalhos futuros sejam contemplados os seguintes estudos:

- Realizar testes adicionais de caracterização das membranas filtrantes utilizadas neste estudo, como microscopia de força atômica e determinação do ângulo de contato, visando um melhor entendimento do comportamento das membranas quanto ao fluxo permeado e também aos mecanismos de retenção atuantes no processo de ultrafiltração.
- Avaliar a capacidade de retenção de substâncias dissolvidas após o processo convencional de tratamento de água, isto é, após a aplicação dos processos de coagulação, floculação, sedimentação ou flotação por ar dissolvido e filtração. Dessa forma, deve-se estudar a influência da utilização de águas naturais (provenientes de rios ou mananciais), no desempenho das membranas filtrantes utilizadas neste trabalho;
- Avaliar a retenção de substâncias dissolvidas nas membranas comerciais de ultrafiltração GH e GK em função de diferentes pressões de operação.

REFERÊNCIAS

- AKBARI, A. et al. Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 41, n. 7, p. 601-609, 2002.
- AMERI, A. et al. Modification of Polyether Sulfone (PES) Hollow Fiber Membranes Characteristics for More Efficient Water Treatment Process. **Iranian J Publ Health**, v. 33, n. 2, p. 49-55, 2004.
- ARANDA-RODRIGUEZ, R.; KUBWABO, C.; BENOIT, F. M. Extraction of 15 microcystins and nodularin using immunoaffinit columns. **Toxicon**, v. 42, p. 587-599, 2003.
- ATES, N. et al. Removal of disinfection by-product precursors by UF and NF membranes in low-SUVA waters. **Journal of Membrane Science**, v. 328, n. 1-2, p. 104-112, 2009.
- AZEVEDO, S. M. F. O. et al. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru – Brazil. **Toxicology**, v. 181-182, p. 441-446, 2002.
- BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- BARTH, C. et al. Assymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance. **Journal of Membrane Science**, v. 169, p. 287-299, 2000.
- BARZIN, J. et al. Characterization of polyethersulfone hemodialysis membrane by ultrafiltration and atomic force microscopy. **Journal of Membrane Science**, v. 237, p. 77-85, 2004.
- BASSETTI, Fatima de Jesus. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas**. 2002. 180 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- BODZEK, M.; DUDZIAK, M. Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes. **Desalination**, v. 198, n.1-3, p. 24-32, 2006.
- BOLTO, B. et al. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 9, p. 969-981, 2009.
- BORTOLI, S. et al. Growth and microcystin production of a Brazilian *Microcystis aeruginosa* strain (LTPNA 02) under different nutrient conditions. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 24, p. 389-398, 2014.

BOTTINO, A. et al. High performance ultrafiltration membranes cast from LiCl doped solutions. **Desalination**, v. 68, p. 167-177, 1988.

BOTTINO, A. et al. Membrane Technologies for water treatment and agroindustrial sectors. **Comptes Rendus Chimie**, v. 12, p. 882-888, 2009.

BRASIL. Portaria de Consolidação Nº 5, de 28 de setembro de 2017. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Poder Executivo, Brasília, DF, 28 set. 2018.

CAMACHO, F. P. et al. Remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina em água eutrofizada através do processo combinado de coagulação/floculação seguido de nanofiltração. **E-xacta**, v. 6, n. 2, p. 45-53, 2013.

CAMPINAS, M.; ROSA, M. J. Evaluation of cyanobacterial cells removal and lysis by ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 70, p. 345-353, 2010.

CAMPINAS, M.; ROSA, M. J. Removal of microcystins by PAC/UF. **Separation and Purification Technology**, v. 71, p. 114-120, 2010.

CAPANNELLI, G. et al. Ultrafiltration membranes – Characterization methods. **Journal of Membrane Science**, v. 15, p. 289-313, 1983.

CARMICHAEL, W. W. et al. Algal toxins and water-based diseases. **Critical Reviews in Environmental Control**, v. 15, n. 3, p. 275-313, 2009.

CHATURVEDI, B. K. et al. Preparation, characterization and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 133, p. 31-40, 2001.

CHEW, C. M. et al. Practical performance analysis of an industrial-scale ultrafiltration membrane water treatment plant. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 46, p. 132-139, 2015.

CHORMEY, D. S. et al. Simultaneous determination of selected hormones, endocrine disruptor compounds, and pesticides in water medium at trace levels by GC-MS after dispersive liquid-liquid microextraction. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, n. 277, p. 1-10, 2017.

CHOWDHURY, S. et al. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. **Science of the Total Environment**, v. 569-570, p. 476-488, 2016.

CLEVELAND, C. T. et al. Standardized Membrane Pore Size Characterization by Polyethylene Glycol Rejection. **Journal of Environmental Engineering**, v. 128, p. 399-407, 2002.

CORAL, L. A. et al. Nanofiltration membranes applied to the removal of saxitoxin and congeners. **Desalination and Water Treatment**, v. 27, n. 1-3, p. 8-17, 2011.

COUTO, N. et al. Electrodialytic process of nanofiltration concentrates – Phosphorous recovery and microcystins removal. **Electrochimica Acta**, v. 181, p. 200-207, 2015.

DING, W. X.; SHEN, H. M.; ONG, C. N. Calpain activation after mitochondrial permeability transition in microcystin-induced cell death in rat hepatocytes. **Biochemical and Biophysical Research Communication**, v. 291, n. 2, p. 321-331, 2002.

DIXON, M. B. et al. Removal of cyanobacterial metabolites by nanofiltration from two treated waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, n. 1-3, p. 288-295, 2011.

DIXON, M. B. et al. A coagulation-powdered activated carbon-ultrafiltration – Multiple Barrier approach for removing toxins from two Australian cyanobacterial blooms. **Journal of Hazardous Materials**. v. 186, p. 1553-1559, 2011.

DÖRR, F. A. et al. Microcystins in South American aquatic ecosystems: Occurrence, toxicity and toxicological assays. **Toxicon**, v. 56, p. 1247-1256, 2010.

EL-SHEHAWY, R. et al. Global warming and hepatotoxin production by cyanobacteria: What can we learn from experiments? **Water Research**, v. 46, p. 1420-1429, 2012.

FIGUEIREDO, D. R. et al. Microcystin-producing blooms – a serious global public health issue. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 59, p. 151-163, 2004.

GHOLAMI, M. et al. The effect of heat-treatment on the ultrafiltration performance of polyethersulfone (PES) hollow-fiber membranes. **Desalination**, v. 155, p. 293-301, 2003.

GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE, A. J. et al. Removal of cyanotoxins by ultrafiltration and nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 276, p. 252-259, 2006.

GORELL, J. M. et al. The risk of Parkinson's disease with the exposure to pesticides, farming, well water, and rural living. **Neurology**, v. 50, n. 5, p. 1346-1350, 1998.

GORHAM, P. R. et al. Isolation and culture of toxic strains of *Anabaena Flos-aquae* (Lyngb.). **International Association of Theoretical and Applied Limnology**, v. 15, p. 796-804, 1964.

GUPTA, N. et al. Comparative toxicity evaluation of cyanobacterial cyclic peptide toxin microcystin variants (LR, RR, YR) in mice. **Toxicology**, v. 188, p. 285-296, 2003.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HAN, J. et al. Characterization of polyethersulfone/polyimide blend membranes prepared by a dry-wet phase inversion: Precipitation kinetics, morphology and gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 351, p. 141-148, 2010.

HE, X. et al. Computer simulation of formation of polymeric ultrafiltration membrane via immersion precipitation. **Journal of Membrane Science**, v. 371, p. 108-116, 2011.

HOLDA, A. K.; VANKELECOM, I. F. J. Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistance nanofiltration membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, p. 1-17, 2015.

HUANG, J.; ZHANG, K. The high flux poly (m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane for dye purification and desalination. **Desalination**, v. 282, p. 19-26, 2011.

HUANG, R. Y. M.; FENG, X. Studies of solvent evaporation and polymer precipitation pertinent to the formation of asymmetric polyetherimide membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 57, p. 613-621, 1995.

HUANG, W. et al. A membrane combined process to cope with algae blooms in water. **Desalination**, v. 355, p. 99-109, 2015.

IANNELLI; R. et al. Effects of intracellular/dissolved ratios of microcystin-LR on its removal by ultrafiltration. **Desalination and Water Treatment**, v. 23, p. 152-160, 2010.

IDRIS, A. et al. Influence of lithium chloride, lithium bromide and lithium fluoride additives on performance of polyethersulfone membranes and its application in the treatment of palm oil mill effluent. **Desalination**, v. 250, p. 805-809, 2010.

IDRIS; A.; ZAIN, N. M. Effect of heat treatment on the performance and structural details of polyethersulfone ultrafiltration membranes. **Journal Teknologi**, v. 44, p. 27-40, 2006.

ISMAIL, A. F.; HASSAN, A. R. Formation and characterization of asymmetric nanofiltration membrane: Effect of shear rate and polymer concentration. **Journal of Membrane Science**, v. 270, n. 1-2, p. 57-72, 2006.

JACANGELO, J. G. et al. Role of membrane technology in drinking water treatment in the United States. **Desalination**, v. 113, n. 2-3, p. 119-127, 1997.

JALALI, A. et al. Preparation and characterization of novel microporous ultrafiltration PES membranes using synthesized hydrophilic polysulfide-amide copolymer as an additive in the casting solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 228, p. 1-13, 2016.

JASIEWICZ, K.; PIETRZAK, R. The influence of pore generating agent on the efficiency of copper and iron ions removal from liquid phase by polyethersulfone membranes. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 449-454, 2013.

JAVIER BENITEZ, F. et al. Removal of phenyl-urea herbicides in ultrapure water by ultrafiltration and nanofiltration processes. **Water Research**, v. 43, n. 2, p. 267-276, 2009.

JAVIER BENITEZ, F. et al. Ultrafiltration and nanofiltration membranes applied to the removal of the pharmaceuticals amoxicillin, naproxen, metoprolol and phenacetin from water. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 86, n. 6, p. 858-866, 2011.

JONSSON, G. Molecular weight cut-off curves for ultrafiltration membranes of varying pore sizes. **Desalination**, v. 53, p. 8-10, 1985.

KAMADA, T. et al. Controlled surface morphology of polyamide membranes via the addition of co-solvent for improved permeate flux. **Journal of Membrane Science**, v. 467, p. 303-312, 2014.

KOCH MEMBRANE SYSTEMS. Membrane Technologies: Targeted Technologies makes the difference. 2018. Altura: 502 pixels. Largura: 700 pixels. Formato PNG. Disponível em: <<http://www.kochmembrane.com/Learning-Center/Technologies.aspx>>. Acesso em: 11 mar. 2018.

LAHTI, K. et al. Persistence of cyanobacterial hepatotoxin, microcystin-LR in particulate material and dissolved in lake water. **Water Research**, v. 31, n. 5, p. 1005-1012, 1997.

LAWTON, L. A.; EDWARDS, C. Purification of microcystins. **Journal of Chromatography**, v. 912, p. 191-209, 2001.

LE, N. L.; NUNES, S. P. Materials and membrane technologies for water and energy sustainability. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 7, p. 1-28, 2016.

LEAL, A. C.; SOARES, M. C. P. Hepatotoxicidade da cianotoxina microcistina. **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical**, v. 37, n. 2, p. 84-89, 2004.

LEE, J.; WALKER, H. W. Mechanisms and factors influencing the removal of microcystin-LR by ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 320, p. 240-247, 2008.

LEE, Y. R. et al. Effect of nutrients on the production of extracellular enzymes for decolorization of reactive blue 19 and reactive black 5. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 16, n. 2, p. 226-231, 2006.

LI, X. et al. Formation kinetics of polyethersulfone with cardo membrane via phase inversion. **Journal of Membrane Science**, v. 314, p. 206-211, 2008.

LI, Y. et al. The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 260, p. 45-55, 2005.

LINDAU, J. et al. Flux reduction of ultrafiltration membranes with different cut-off due to adsorption of a low-molecular-weight hydrophobic solute-correlation between flux decline and pore size. **Journal of Membrane Science**, v. 149, p. 11-20, 1998.

LIU, B. et al. *Microcystis aeruginosa*-laden surface water treatment using ultrafiltration: Membrane fouling, cell integrity and extracellular organic matter rejection. **Water Research**, v. 112, p. 83-92, 2017.

MEHIGUENE, K. et al. Influence of operating conditions on the retention of copper and cadmium in aqueous solutions by nanofiltration: experimental results and modelling. **Separation and Purification Technology**, v. 15, n.2, p. 181-187, 1999.

MEHTA, A.; ZYDNEY, A. L. Permeability and selectivity analysis for ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 249, p. 245-249, 2005.

MEREL, S. et al. State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins. **Environment International**, v. 59, p. 303-327, 2013.

MERILUOTO, J.; CODD, G. A. **Toxic: cyanobacterial monitoring and cyanotoxin analysis**. Åbo: Åbo Akademi University Press, 2005.

MIURA, G. A. et al. Hepatotoxicity of microcystin-LR in fed and fasted rats. **Toxicol**, v. 29, n. 3, p. 337-346, 1991.

MIYANO, T. et al. Effect of polymer molecular weight, solvent and casting solution composition on the pore size and the pore size distribution of polyethersulfone (victrex) membrane. **Chemical Engineering Communications**, v. 95, n. 1, p. 11-26, 1990.

MUNAGAPATI, V. S. et al. Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as na adsorbent. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 601-607, 2018.

O' NEIL, J. M. et al. The rise of harmful cyanobacteria blooms: The potential roles of eutrophication and climate change. **Harmful Algae**, v. 14, p. 313-334, 2012.

OLVERA, R. C. et al. Review of nanotechnology value chain for water treatment applications in Mexico. **Resource-Efficient Technologies**, v. 3, n. 1, p. 1-11, 2017.

PAERL, H. W.; PAUL, V. J. Climate change: Links to global expansion of harmful cyanobacteria. **Water Research**, v. 46, p. 1349-1363, 2012.

PALMA, P. et al. Membranes technology used in water-treatment: Chemical, microbiological and ecotoxicological analysis. **Science of the Total Environment**, v. 568, p. 998-1009, 2016.

PANTELIC, D. et al. Cyanotoxins: Characteristics, production and degradation routes in drinking water treatment with reference to the situation in Serbia. **Chemosphere**, v. 91, p. 421-441, 2013.

PATEL, T. M.; NATH, K. Alleviation of flux decline in cross flow nanofiltration of two-component dye and salt mixture by low frequency ultrasonic irradiation. **Desalination**, v. 317, p. 132-141, 2013.

PAUGAM, L. et al. Mechanism of nitrate ions transfer in nanofiltration depending on pressure, pH, concentration and medium composition. **Journal of Membrane Science**, v. 231, n.1-2, p. 37-46, 2004.

POLYAKOV, Y. S.; ZYDNEY, A. L. Ultrafiltration membrane performance: Effects of pore blockage/constriction. **Journal of Membrane Science**, v. 434, p. 106-120, 2013.

POURIA, S. et al. Fatal microcystin intoxication in haemodialysis unit in Caruaru, Brazil. **The Lancet**, v. 352, n. 9121, p. 21-26, 1998.

QU, F. et al. Ultrafiltration membrane fouling by extracellular organic matters (EOM) of *Microcystis aeruginosa* in stationary phase: Influences of interfacial characteristics of foulants and fouling mechanisms. **Water Research**, v. 46, p. 1490-1500, 2012.

QU, F. et al. Ultrafiltration membrane fouling caused by extracellular organic matter (EOM) from *Microcystis aeruginosa*: Effects of membrane pore size and surface hydrophobicity. **Journal of Membrane Science**, v. 449, p. 58-66, 2014.

RAHIMPOUR, A. et al. The effect of heat treatment of PES and PVDF ultrafiltration membranes on morphology and performance for milk filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 330, p. 189-204, 2009.

RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33-51, 2015.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineerin Journal**, v. 323, p. 361-380, 2017.

SAITO, K. et al. Purification of microcystins by DEAE and C₁₈ cartridge chromatography. **Toxicon**, v. 40, p. 97-101, 2002.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.

ŞENGÜL, A. B.; ERSAN, G.; TÜFEKÇİ, N. Removal of intra-and extracellular microcystin by submerged ultrafiltration (UF) membrane combined with coagulation/flocculation and powdered activated carbon (PAC) adsorption. **Journal of hazardous materials**, v. 343, p. 29-35, 2018.

SHEN, L. et al. Effects of molecular weight distribution (M_d) on the performances of the polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 220-226, 2015.

SHINTANI, T. et al. Effect of heat treatment on performance of chlorine-resistant polyamide reverse osmosis membranes. **Desalination**, v. 247, p. 370-377, 2009.

SOLANO, M. de L. M. et al. Potential endocrine disruptor activity of drinking water samples. **Endocrine Disruptors**, v. 3, n. 1, p. e983384-1-e983384-12, 2015.

SORLINI, S. et al. Removal of cyanobacterial cells and Microcystin-LR from drinking water using a hollow fiber microfiltration pilot plant. **Desalination**, v. 309, p. 106-112, 2013.

SOUSA, J. C. G. et al. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 146-162, 2018.

SRIVASTAVA, H. P. et al. Performance of modified poly(vinylidene fluoride) membrane for textile wastewater ultrafiltration. **Desalination**, v. 282, p. 87-94, 2011.

STACKELBERG, P. E. et al. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science of The Total Environment**, v. 377, n.2-3, p. 255-272, 2007.

STRATHMANN, H.; KOCK, K. The formation mechanism of phase inversion membranes. **Desalination**, v. 21, n.3, p. 241-255, 1977.

SUSANTO, H.; ULBRICHT, M. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives. **Journal of Membrane Science**, v. 327, p. 125-135, 2009.

TEIXEIRA, M. J.; ROSA, M. J. Microcystins removal by nanofiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 46, n. 3, p. 192-201, 2005.

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J. Neurotoxic and hepatotoxic cyanotoxins removal by nanofiltration. **Water Research**, v. 40, p. 2837-2846, 2006.

TEIXEIRA, M. R.; SOUSA, V. S. Fouling of nanofiltration membrane: Effects of NOM molecular weight and microcystins. **Desalination**, v. 315, p. 149-155, 2013.

TRAGARDH, G. Characterization methods for ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 53, p. 25-35, 1985.

TSAI, H. A. et al. Heat-treatment effect on the morphology and pervaporation performances of asymmetric PAN hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 255, p. 33-47, 2005.

UENO, Y. et al. Detection of microcystins, a blue-green algal hepatotoxin, in drinking water sampled in Haimen and Fusui, endemic areas of primary liver cancer in China, by highly sensitive immunoassay. **Carcinogenesis**, v. 17, p. 6, p. 1317-1321, 1996.

VAN DER BRUGGEN, B. et al. Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membranes applied for wastewater regeneration in the textile industry. **Desalination**, v. 175, n. 1, p. 111-119, 2005.

VERLIEFDE, A. et al. Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. **Environmental Pollution**, v. 146, p. 281-189, 2006.

VIJVER, M. G. et al. Spatial and temporal analysis of pesticides concentrations in surface water: Pesticides atlas. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 43, n. 8, p. 665-674, 2008.

WESTRICK, J. A. et al. A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal / inactivation in drinking water treatment. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 397, p. 1705-1714, 2010.

WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, in: Health Criteria and Other Supporting Information, 2^a ed., World Health Organization, Geneva, 1998.

WIEGAND, C.; PFLUGMACHER, S. Ecotoxicological effects of selected cyanobacterial secondary metabolites a short review. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 203, p. 201-218, 2004.

WU, M. M. et al. Dose-response relation between arsenic concentration in well water and mortality from cancers and vascular diseases. **American Journal of Epidemiology**, v. 130, n. 6, p. 1123-1132, 1989.

YEH, H. et al. Comparison of the finished water quality among an integrated membrane process, conventional and other advanced treatment processes. **Desalination**, v. 131, p. 237-244, 2000.

YI, Z. et al. A readily modified polyethersulfone with amino-substituted groups: Its amphiphilic copolymer synthesis and membrane application. **Polymer**, v. 53, p. 350-358, 2012.

YU, Y. et al. Multi-barrier approach for removing organic micropollutants using mobile water treatment systems. **Science of The Total Environment**, v. 639, p. 331-338, 2018.

ZANELLA, G. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1039-1043, 2010.

ZENG, T.; PLEWA, M. J.; MITCH, W. A. N-Nitrosamines and halogenated disinfection byproducts in U.S. Full Advanced Treatment trains for potable reuse. **Water Research**, v. 101, p. 176-186, 2016.

ZHANG, Y. et al. Effect of PAC addition on immersed ultrafiltration for the treatment of algal-rich water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1415-1424, 2011.

ZHAO, J. et al. Influence of heat-treatment on CO₂ separation performance of novel fixed carrier composite membranes prepared by interfacial polymerization. **Journal of Membrane Science**, v. 283, p. 346-356, 2006.

ZHOU S. et al. Influence of hydrophobic/hydrophilic fractions of extracellular organic matters of *Microcystis aeruginosa* on ultrafiltration membrane fouling. **Science of The Total Environment**, v. 470-471, p. 201-207, 2014.

ZHOW, C. et al. Effect of polyethersulfone molecular weight on structure and performance of ultrafiltration membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 9988-9997, 2010.

APÊNDICES

APÊNDICE A – FOTOGRAFIA DO SISTEMA DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS UTILIZADO NOS TESTES DE ULTRAFILTRAÇÃO.

Figura 31 - Fotografia do sistema de filtração por membranas utilizado nos ensaios de ultrafiltração e suas partes constituintes. (1) Cilindro de gás nitrogênio; (2) Válvula reguladora de pressão; (3) Manômetro; (4) Termômetro; (5) Célula de filtração; (6) Agitador magnético; (7) orifício de saída de permeado.



Fonte: Autoria própria.

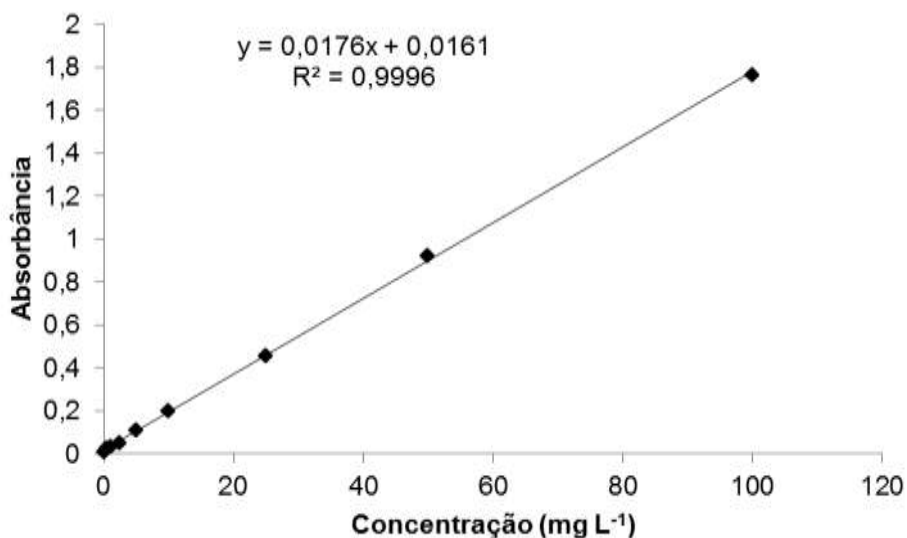
APÊNDICE B – CURVA ANALÍTICA UTILIZADA NA QUANTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS CONTENDO O CORANTE PRETO REATIVO 5.

Tabela 3 - Valores de concentração e absorvância utilizados na construção da curva analítica do corante preto reativo 5.

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância
0,1	0,006
0,5	0,024
1,0	0,032
2,5	0,050
5,0	0,108
10,0	0,201
25,0	0,458
50,0	0,922
100,0	1,766

Fonte: Autoria própria.

Figura 32 - Curva analítica utilizada na quantificação do corante preto reativo 5 presente nas amostras iniciais e coletadas de permeado durante os ensaios de ultrafiltração utilizando membranas de polietersulfona produzidas em laboratório.



Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE C – CONCENTRAÇÕES INICIAS E REMANESCENTES DO CORANTE PRETO REATIVO 5 REFERENTES AOS ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO COM MEMBRANAS SINTETIZADAS EM LABORATÓRIO.

Tabela 4 - Concentrações iniciais e remanescentes de preto reativo 5 referentes aos ensaios realizados com membranas de polietersulfona produzidas em laboratório, com aplicação da pressão 0,2 MPa.

Tempo de coleta (min)	Concentração (mg L ⁻¹)			
	Membrana M1	Membrana M2	Membrana M3	Membrana M4
Inicial	24,78 ± 0,55	23,77 ± 0,91	24,98 ± 2,23	24,73 ± 0,76
10	6,55 ± 3,09	10,64 ± 2,50	1,15 ± 0,94	2,75 ± 0,25
20	7,99 ± 4,48	11,79 ± 2,97	1,71 ± 0,65	4,02 ± 0,86
30	8,39 ± 3,76	13,41 ± 3,42	2,71 ± 1,54	3,54 ± 0,12
40	8,78 ± 3,57	15,02 ± 7,61	2,70 ± 1,09	4,31 ± 0,14
50	9,61 ± 3,67	13,08 ± 1,35	2,13 ± 0,67	5,10 ± 0,80
60	11,00 ± 3,20	15,34 ± 1,30	2,79 ± 1,32	4,82 ± 0,20
70	11,43 ± 6,57	14,29 ± 2,25	2,59 ± 0,64	5,41 ± 0,66
80	9,14 ± 3,86	17,77 ± 4,17	2,46 ± 1,02	5,37 ± 0,34
90	9,65 ± 3,53	14,11 ± 0,66	3,32 ± 1,46	4,86 ± 0,78
100	10,39 ± 3,06	16,29 ± 0,88	2,66 ± 0,23	5,59 ± 0,63
110	11,23 ± 3,02	19,53 ± 1,07	2,51 ± 0,44	6,67 ± 0,38
120	12,33 ± 3,63	23,22 ± 1,30	3,47 ± 1,83	6,37 ± 1,16

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE D – CONCENTRAÇÕES INICIAIS E REMANESCENTES DE MICROCISTINA-LR REFERENTES AOS ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO COM MEMBRANA M3

Tabela 5 - Concentrações iniciais e remanescentes de microcistina-LR relacionadas aos ensaios de ultrafiltração com a membrana M3 (20% PES / 80% DMF) em diferentes pressões de operação.

Pressão (MPa)	0,2	0,4	0,6
Tempo (min)	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
0	53,8 \pm 7,4	50,1 \pm 2,1	52,4 \pm 7,0
30	12,2 \pm 3,2	22,6 \pm 1,4	39,2 \pm 9,2
60	17,9 \pm 4,4	25,0 \pm 0,5	36,7 \pm 0,0
150	30,4 \pm 10,0	30,1 \pm 2,4	39,6 \pm 0,1

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE E – DADOS ESTATÍSTICOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA A RESPOSTA FLUXO PERMEADO

Tabela 6 - Estatística da regressão referente às variáveis pressão e temperatura em relação ao fluxo permeado.

R múltiplo	0,9427
R-Quadrado	0,8887
R-Quadrado ajustado	0,7774
Erro padrão	30,2609
Observações	7

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 - Análise ANOVA referente ao efeito da pressão e temperatura em relação ao fluxo permeado.

	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	3	21934,57	7311,525	7,9844	0,0609
Resíduo	3	2747,165	915,7218		
Total	6	24681,74			

Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 - Coeficientes da regressão referente ao efeito da pressão e temperatura em relação ao fluxo permeado.

	Interseção	Variável Temperatura (T)	Variável Pressão (P)	Relação TxP
Coefficientes	120,8391	20,6940	70,7342	7,2160
Erro padrão	11,4375	15,1304	15,1304	15,1304
Stat t	10,5651	1,3677	4,6750	0,4769
Valor-P	0,0018	0,2648	0,0185	0,6660
95% inferiores	84,4397	-27,4578	22,5824	-40,9359
95% superiores	157,2385	68,8458	118,8861	55,3678
Inferior 95,0%	84,4397	-27,4578	22,5824	-40,9359

Fonte: Autoria própria.

APENDICE F – CONCENTRAÇÕES DE MICROCISTINA-LR NAS AMOSTRAS INICIAIS E COLETADAS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE MEMBRANA M3 TRATADA TERMICAMENTE

Tabela 9 - Concentrações iniciais e remanescentes do processo de ultrafiltração com membranas sintetizadas em laboratório M3 (20% PES / 80% DMF) submetidas a tratamento térmico com diferentes temperaturas e diferentes pressões de operação na remoção de microcistinas.

Temperatura (°C)	60		120		180	
Pressão (MPa)	0,2	0,6	0,4		0,2	0,6
Tempo (min)	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
0	53,4	55,7	49,3 \pm 1,5		57,2	55,6
30	6,3	23,1	14,4 \pm 0,2		8,98	31,3
60	8,1	28,6	17,6 \pm 1,1		12,1	33,3
150	10,6	37,4	24,3 \pm 3,3		17	41,4

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE G - DADOS ESTATÍSTICOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA A RESPOSTA RETENÇÃO DE MICROCISTINA-LR

Tabela 10 - Estatística da regressão referente às variáveis pressão e temperatura em relação a retenção de microcistina-LR.

R múltiplo	0,9865
R-Quadrado	0,9731
R-Quadrado ajustado	0,9463
Erro padrão	4,4888
Observações	7

Fonte: Autoria própria.

Tabela 11 - Análise ANOVA referente ao efeito da pressão e temperatura em relação a retenção de microcistina-LR.

	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	3	2191,4	730,4667	36,2523	0,0074
Resíduo	3	60,4486	20,1495		
Total	6	2251,8486			

Fonte: Autoria própria.

Tabela 12 - Coeficientes da regressão referente ao efeito da pressão e temperatura em relação a retenção de microcistina-LR.

	Interseção	Variável Temperatura (T)	Variável Pressão (P)	Relação TxP
Coefficientes	51,6143	-4,3	-23	0,6
Erro padrão	1,6966	2,2444	2,2444	2,2444
Stat t	30,4219	-1,9159	-10,2477	0,2673
Valor-P	$7,8023 \cdot 10^{-5}$	0,1512	0,0020	0,8066
95% inferiores	46,2149	-11,4427	-30,1427	-6,5427
95% superiores	57,0137	2,8427	-15,8573	7,7427
Inferior 95,0%	46,2149	-11,4427	-30,1427	-6,5427
Superior 95,0%	57,0137	2,8427	-15,8573	7,7427

Fonte: Autoria própria.

APENDICE H – CONCENTRAÇÕES DE MICROCISTINA-LR NAS AMOSTRAS INICIAIS E COLETADAS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DAS MEMBRANAS COMERCIAIS GH E GK

Tabela 13 - Concentrações iniciais e remanescentes de microcistina-LR dos ensaios de ultrafiltração com as membranas GH e GK na pressão de 0,9 MPa.

Membranas	GH	GK
Tempo (min)	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
0	52,2 \pm 7,7	53,1 \pm 8,4
30	4,6 \pm 4,0	4,6 \pm 2,7
60	4,3 \pm 2,7	12,5 \pm 0,8
150	6,9 \pm 3,4	27,7 \pm 7,2

Fonte: Autoria própria.