



MEMBRANAS RESISTENTES À INCRUSTAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE
ÁGUA OLEOSA POR MODIFICAÇÃO COM POLI(DOPAMINA)

Bruno da Silva Gonçalves Alves

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Fabiana Valéria da Fonseca

Rio de Janeiro

Agosto de 2024

MEMBRANAS RESISTENTES À INCRUSTAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE
ÁGUA OLEOSA POR MODIFICAÇÃO COM POLI(DOPAMINA)

Bruno da Silva Gonçalves Alves

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Fabiana Valéria da Fonseca

Aprovada por: Prof. Cristiano Piacsek Borges (orientador)

Prof^ª. Fabiana Valéria da Fonseca (orientadora)

Prof. Frederico de Araujo Kronemberger

Prof. Marco Di Luccio

Prof^ª. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2024

Alves, Bruno da Silva Gonçalves

Membranas resistentes à incrustação para o tratamento de água oleosa por modificação com poli(dopamina) / Bruno da Silva Gonçalves Alves. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2024.

XV, 113 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Fabiana Valéria da Fonseca

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2024.

Referências Bibliográficas: p. 96-113.

1. Modificação superficial de membranas. 2. Tratamento de emulsões. 3. Água produzida. I. Borges, Cristiano Piacsek *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Sérgio e Fátima, e minha irmã, Gisa, por todo o apoio, compreensão, carinho e incentivo para que eu alcançasse meus objetivos. Sem a ajuda e o suporte de vocês, isso não seria possível.

A minha noiva, Thais, pelo companheirismo, toda a ajuda, carinho e atenção durante esta jornada.

Ao meu orientador Cristiano, pelo incentivo, dedicação e ensinamentos durante todos esses anos. A minha orientadora Fabiana por sempre ter uma palavra de incentivo e apoio.

Aos amigos do Laboratório PAM por me acompanharem desde a graduação e tornarem o trabalho mais divertido e leve. Aprendi muito com todos vocês e fiz grandes amizades. Em especial a Amanda, Andresa, Bruno, Bob, Daniel, Dilson, Marcos, Larissa pelo convívio, pelas conversas, cafês e ajudas.

Aos amigos do LABTARE, Bruna, Carlinha, Fernanda, Felipe e Sarah, por todo auxílio e momentos de descontração.

A todos os ICs que já trabalharam em ambos os laboratórios que contribuíram de alguma forma para que esse trabalho fosse finalizado.

A todos que participaram do projeto Vale, somente quem participou sabe o caos que esse projeto é.

As meninas da sala 26, Aline e Meliza, por terem aguentado todos os problemas e comemorado todas as vitórias junto comigo. Vivi e Gi, muitas saudades.

A Ana Clara, nossa designer gráfica e planilheira maravilhosa.

A Michele, por ter me aguentado por anos nas caronas para o fundão e se tornado uma boa amiga.

Ao Lucas, pelo companheirismo e pelas excelentes recomendações de animes.

A todos aqueles que acreditaram no meu potencial, e que de alguma forma contribuíram ou simplesmente confiaram em mim.

A CAPES e Petrobras, por colaborarem com a bolsa de mestrado.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

MEMBRANAS RESISTENTES À INCRUSTAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA OLEOSA POR MODIFICAÇÃO COM POLI(DOPAMINA)

Bruno da Silva Gonçalves Alves

Agosto/2024

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Fabiana Valéria da Fonseca

Programa: Engenharia Química

Os efluentes oleosos representam uma ameaça significativa à saúde humana e ao meio ambiente, causando doenças e desequilíbrios ecológicos. Para tratar grandes volumes desses efluentes, os processos de separação por membranas surgem como uma tecnologia altamente seletiva, flexível, escalonável e energeticamente eficiente. Este estudo busca aprimorar o fluxo de permeado e aumentar a resistência das membranas à incrustação durante a filtração de emulsões oleosas, por meio da modificação da superfície com poli(dopamina) (PDA). Nos ensaios de filtração tangencial, foram utilizadas membranas de poli(fluoreto de vinilideno) planas e de alumina na forma de fibra oca com emulsões de óleo cru de petróleo em água. A modificação das membranas com PDA mostrou-se eficaz no tratamento de águas oleosas, reduzindo incrustações irreversíveis e melhorando o fluxo de permeado. Embora a permeabilidade à água tenha diminuído, a resistência à incrustação melhorou consideravelmente, como evidenciado pela recuperação do fluxo permeado após a limpeza. A modificação superficial de membranas com PDA revelou-se uma estratégia eficaz para melhorar a separação de água oleosa, com potencial significativo para futuras aplicações no tratamento de água contaminada com óleo. Por exemplo, a membrana de fibra oca de alumina modificada com PDA aumentou o fluxo de permeado em até 78%, estabilizando em $463 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ após 3 horas de operação a 1 bar, e recuperou 65% do fluxo após a limpeza.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

FOULED-RESISTANT MEMBRANES FOR THE TREATMENT OF OILY WATER
BY MODIFICATION WITH POLYDOPAMINE

Bruno da Silva Gonçalves Alves

August/2024

Advisors: Cristiano Piacsek Borges

Fabiana Valéria da Fonseca

Department: Chemical Engineering

Oily effluents pose a significant threat to human health and the environment, causing diseases and ecological imbalances. To treat large volumes of these effluents, membrane separation processes emerge as a highly selective, flexible, scalable, and energy-efficient technology. This study aims to enhance permeate flux and increase membrane resistance to fouling during the filtration of oily emulsions by modifying the surface with polydopamine (PDA). In tangential filtration tests, poly(vinylidene fluoride) and alumina hollow fiber membranes were used with crude oil-in-water emulsions. The modification of membranes with PDA proved effective in treating oily waters, reducing irreversible fouling and improving permeate flux. Although water permeability decreased, fouling resistance improved considerably, as evidenced by the recovery of permeate flux after cleaning. The surface modification of membranes with PDA proved to be an effective strategy for improving the separation of oily water, with significant potential for future applications in the treatment of oil-contaminated water. For example, the PDA-modified hollow fiber ceramic membrane increased permeate flux by up to 78%, stabilizing at $463 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ after 3 hours of operation at 1 bar, and recovered 65% of the flux after cleaning.

SUMÁRIO

Sumário.....	vii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Abreviaturas	xiv
1. Introdução.....	1
1.1. Objetivos.....	3
1.2. Estrutura do trabalho	4
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Efluentes oleosos	5
2.2. Água produzida	6
2.2.1. Composição	6
2.2.2. Gerenciamento da água produzida	11
2.2.3. Processos de tratamento.....	12
2.3. Processos de separação por membranas	13
2.3.1. Fatores que afetam a formação de incrustação por óleo emulsionado ...	22
2.3.2. Modelos e mecanismos de incrustação.....	29
2.4. Técnicas de mitigação de incrustação	32
2.4.1. Limpeza física.....	33
2.4.2. Limpeza química	33
2.4.3. Ultrassom.....	36
2.5. Modificações de membranas	37
2.5.1. Recobrimento superficial de membranas	38
3. Materiais e métodos.....	44
3.1. Materiais	44
3.2. Recobrimento por imersão das membranas poliméricas	44

3.3.	Preparo das membranas de fibra oca de alumina	45
3.4.	Estudo de deposição rápida de PDA em membranas de fibra oca.....	47
3.5.	Deposição dinâmica de PDA em membranas de fibra oca de alumina	48
3.6.	Caracterização das membranas.....	49
3.7.	Preparo e caracterização da emulsão de óleo em água.....	51
3.8.	Avaliação de desempenho das membranas.....	51
4.	Resultados.....	54
4.1.	Membranas de PVDF modificadas com PDA por imersão	54
4.1.1.	Caracterização das membranas.....	54
4.1.2.	Desempenho das membranas de PVDF na separação da emulsão de óleo- água	61
4.1.3.	Mecanismos de incrustação	65
4.1.4.	Conclusões parciais	67
4.2.	Membranas de fibra oca de alumina.....	68
4.2.1.	Caracterização das membranas de fibra oca de alumina	68
4.2.2.	Caracterização das membranas de fibra oca de alumina modificadas com PDA e diferentes agentes oxidantes por imersão.....	70
4.2.3.	Membranas de fibra oca de alumina modificadas por deposição dinâmica com PDA	78
4.2.4.	Conclusões Parciais	89
4.3.	Análise comparativa das membranas	90
5.	Conclusões.....	94
5.1.	Sugestões para trabalhos futuros	95
	Referências	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Compostos orgânicos presentes no óleo que são comumente encontrados na água produzida.....	9
Figura 2. Representação esquemática do tratamento primário de óleo.	13
Figura 3. Esquema representativo do PSM: morfologia e força motriz.	15
Figura 4. Representação esquemática das morfologias de uma membrana.	15
Figura 5. Representação esquemática da filtração convencional e com fluxo tangencial.	17
Figura 6. Efeito de polarização de concentração.	19
Figura 7. Variação esquemática no fluxo permeado com o tempo de operação ocasionada por polarização de concentração e incrustação.....	20
Figura 8. Molhamento de uma gota de água em diferentes superfícies, em ar: (a) superhidrofílica, (b) hidrofílica, (c) hidrofóbica e (d) superhidrofóbica.	24
Figura 9. Ilustração dos modelos de Young, Wenzel e Cassie.....	25
Figura 10. Ilustração esquemática da deformação de uma gotícula de óleo para entrar nos poros da membrana, sendo que R é o raio da gota, r representa o raio da porção deformada, ϕ é o ângulo formado entre a gota e a superfície da membrana e θ é o ângulo formado pela porção deformada e o poro da membrana.....	27
Figura 11. Resistências à transferência de massa em PSM, provocadas pela incrustação e polarização de concentração.....	29
Figura 12. Recobrimento com poli(dopamina) em um substrato.	40
Figura 13. Mecanismo de polimerização da dopamina em poli(dopamina) em meio de Tris-HCl.....	40
Figura 14. Ilustração esquemático da deposição por imersão de PDA nas membranas planas de PVDF.	45
Figura 15. Procedimentos esquemáticos das etapas utilizadas para preparação de membranas de fibra oca de alumina.	46
Figura 16. Ilustração esquemático da deposição dinâmica de PDA na membrana de fibra oca cerâmica.	49
Figura 17. Ilustração esquemática do sistema de permeação com escoamento tangencial para as membranas planas.	52

Figura 18. Mudança de coloração da membrana de PVDF de branco para marrom: (a) PVDF original, (b) PDA-4h e (c) PDA-24h.....	54
Figura 19. ATR-FTIR na região de 4.000 – 1.450 cm^{-1} da membrana original (a) e das membranas modificadas com uma solução de dopamina 2 g/L a 25 °C em diferentes intervalos de (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h, (e) 18 h e (f) 24 h.....	56
Figura 20. ATR-FTIR na região de 2.000 - 650 cm^{-1} da membrana original (a) e das membranas modificadas com uma solução de dopamina 2 g/L a 25 °C em diferentes intervalos de (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h, (e) 18 h e (f) 24 h.....	57
Figura 21. Fotomicrografias da morfologia superfície da membrana (a) original e com diferentes tempos de recobrimento por deposição com uma solução de dopamina 2 g/L a 25 °C (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h, (e) 18 h e (f) 24 h.....	58
Figura 22. Ângulo de contato em água da membrana controle e das membranas recobertas com PDA com diferentes tempos de recobrimento (2 h, 4 h, 8 h, 18 h e 24 h).....	59
Figura 23. Permeância das membranas após o preparo e após 2 meses imersas em água destilada.....	60
Figura 24. Fluxo de permeado e rejeição de óleo após 180 min de experimento para membrana de PVDF original e recobertas com PDA, ensaio realizado com pressão de 2 bar e vazão de 140 L.h^{-1}	62
Figura 25. Declínio do fluxo de permeado: (a) fluxo normalizado (J/J_0); e (b) valores absolutos, para a membrana PVDF original e modificadas com PDA, teste realizado com pressão de 2 bar e vazão de 140 L.h^{-1}	63
Figura 26. Razão de recuperação de fluxo (FRR) e redução relativa de fluxo (RFR) da membrana de PVDF original e modificadas com PDA.....	65
Figura 27. Coeficiente de correlação (R^2) para os diferentes modelos de incrustação de Hermia para a de PVDF original e modificadas (PDA-2h, PDA-4h, PDA-8h, PDA-18h, PDA-24h).	67
Figura 28. Fotomicrografias das membranas de fibra oca de alumina: (a) seção transversal; (b) superfície externa; (c) distribuição de diâmetro de poros.	69
Figura 29. Fotomicrografias da superfície externa das membranas de fibra oca de alumina com diferentes tempos de deposição de PDA a 25 °C: (a) 10 min; (b) 20 min, (c) 30 min e (d) 60 min.	71
Figura 30. Ângulo de contato em água da membrana original e das membranas recobertas com PDA a 25 °C por imersão com diferentes tempos de recobrimento (10 min, 20 min, 30 min e 60 min).....	72

Figura 31. Fotomicrografias da superfície externa das membranas de fibra oca de alumina com diferentes tempos de deposição de PDA a 45 °C: (a) 10 min; (b) 20 min, (c) 30 min e (d) 60 min	73
Figura 32. Ângulo de contato em água da membrana original e das membranas recobertas com PDA a 45 °C por imersão com diferentes tempos de recobrimento (10 min, 20 min, 30 min e 60 min).....	74
Figura 33. Fotomicrografias da morfologia superfície externa das membranas de fibra oca de alumina com diferentes tempos de deposição de PDA com uso de agente oxidante KMnO_4 a 25 °C: (a) 10 min; (b) 20 min, (c) 30 min e (d) 60 min.....	75
Figura 34. Ângulo de contato em água da membrana original e das membranas recobertas com PDA com o agente oxidante KMnO_4 a 25 °C por imersão com diferentes tempos de recobrimento (10 min, 20 min, 30 min e 60 min).....	76
Figura 35. Fotomicrografias da morfologia superfície externa das membranas de fibra oca de alumina com diferentes tempos de deposição de PDA com uso de agente oxidante $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ a 25 °C: (a) 10 min; (b) 20 min, (c) 30 min e (d) 60 min.....	77
Figura 36. Ângulo de contato em água da membrana original e das membranas recobertas com PDA com o agente oxidante FeCl_3 e H_2O_2 por imersão com diferentes tempos de recobrimento (10 min, 20 min, 30 min e 60 min).....	78
Figura 37. Fotografias das membranas (a); MEV fotomicrografias (b) da superfície da membrana original (CM) e membranas de fibra oca de alumina modificadas (CM-PDA25 e CM-PDA45); e mapeamento da seção superficial por EDS da membrana CM-PDA45 com suas respectivas porcentagens.....	80
Figura 38. Distribuição de tamanho de poro para a membrana original e modificadas.	81
Figura 39. AFM 3D imagens e valores das medidas de rugosidade (R_a , R_q e R_t) da superfície externa da membrana original, original incrustada (CM-oil) e da fibra oca modificada (CM-PDA25 e CM-PDA45).....	82
Figura 40. Permeância à água e ângulo de contato instantâneo das membranas de fibra oca original (CM) e fibra ocas modificadas (CM-PDA25 e CM-PDA45).....	83
Figura 41. - Fluxo de permeado e rejeição de óleo após 180 min de experimento para a membrana original e recobertas com PDA, ensaios realizados com pressão de 1 bar e vazão de 125 L.h^{-1}	84
Figura 42. Declínio do fluxo de permeado normalizado (J/J_0) para a membrana de fibra oca original e modificadas com PDA, ensaio realizado com pressão de 1 bar e vazão de 125 L.h^{-1}	86

Figura 43. Razão de recuperação de fluxo (FRR) e redução relativa de fluxo (RFR) da membrana de fibra oca original (CM) e modificadas (CM-PDA25 e CM-PDA45).	87
Figura 44. Coeficiente de correlação (R^2) para os diferentes modelos de incrustação de Hermia para a membrana original e as membranas modificadas (CM-PDA25 e CM-PDA45).....	88
Figura 45. Comparação do fluxo de permeado e rejeição ao óleo de diferentes membranas da literatura e as membranas PVDF-PDA8h, CM-PDA25 e CMPDA-45 preparadas nesse trabalho.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Componentes principais e suas concentração em água produzida.....	7
Tabela 2. Formas linearizadas dos modelos de Hermia para diferentes valores de n.....	31
Tabela 3. Principais agentes de limpeza e suas possíveis interações entre o agente e a incrustação.	34
Tabela 4. Condições de preparo das membranas de fibra oca de alumina.	47
Tabela 5. Parâmetro da incrustação (k) e coeficiente de correlação (R^2) para os modelos de incrustação de Hermia das membranas de PVDF original e modificadas (PDA-2h, PDA-4h, PDA-8h, PDA-18h, PDA-24h).	66
Tabela 6. Parâmetro da incrustação (k) e coeficiente de correlação (R^2) para os modelos de incrustação de Hermia das membranas de fibra oca original e modificadas (CM-PDA25 e CM-PDA45).	88
Tabela 7. Comparação dos resultados de fluxo estabilizado e rejeição no tratamento de emulsões de óleo em água.	91

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
AP	Água produzida
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
CA	Ângulo de contato
CMC	Concentração micelar crítica
COT	Carbono orgânico dissolvido
DA	Cloridrato de dopamina
DQO	Demanda química de oxigênio
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de Raio X
FRR	Taxa de recuperação de fluxo
FTIR-ATR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
J	Fluxo de permeado ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)
J_o	Fluxo de permeado inicial ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)
J_p	Fluxo de permeado após ensaio com óleo ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)
J_r	Fluxo de permeado após limpeza ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)
L_p	Permeabilidade hidráulica da membrana ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
MOF	<i>Metal organic framework</i>
NF	Nano-filtração
NMP	N-metil-2-pirrolidona
OI	Osmose inversa
PDA	Poli(dopamina)
PES	Poli(etersulfona)
PSM	Processo de separação por membrana
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PVP	Poli(vinilpirrolidona)
Ra	Rugosidade da superfície
RFR	Redução relativa de fluxo
Rq	Rugosidade quadrática média
Rt	Diferença vertical máxima entre picos e vales
SDS	dodecilsulfato de sódio
SDT	Sólido dissolvido total
SST	Sólido suspenso total
t	Tempo
T	Temperatura ($^{\circ} C$)
TMP	Pressão através da membrana (bar)
TOG	Teor de óleos e graxas ($mg \cdot L^{-1}$)
TRIS-HCl	Tris(hidroximetil)aminometano

UF	Ultrafiltração
γ	Tensão superficial
δ	Espesura da região polarizada
ΔP	Pressão através da membrana (bar)
ΔP_c	Pressão crítica
ε	porosidade superficial
θ	Ângulo de contato entre o líquido e a superfície
θ'	Ângulo de contato entre o líquido e a superfície rugosa
μ	Viscosidade do fluido (Pa.s)

1. INTRODUÇÃO

O tratamento de água oleosa é um assunto de grande relevância nos dias atuais, uma vez que a presença desse tipo de poluente tornou-se cada vez mais frequente em âmbito global, representando uma significativa preocupação ambiental (GUPTA et al., 2017). Efluentes oleosos podem causar desequilíbrios ambientais, contaminando a água potável e recursos hídricos subterrâneos. Além disso é prejudicial ao ser humano, causando doenças como o câncer e podem prejudicar o crescimento de animais e plantações (ISMAIL et al., 2020; MEDEIROS et al., 2022).

Diversos setores industriais, tais como o de petróleo e gás, petroquímica, mineração, indústria têxtil, alimentícia, farmacêutica e metalurgia, geram volumes consideráveis de água contaminada por óleos e graxas (ADETUNJI; OLANIRAN, 2021; CHEN et al., 2019; GUPTA et al., 2017; ISMAIL et al., 2020; PADAKI et al., 2015; RASOULI et al., 2021; ZHU et al., 2014). A indústria petroquímica é considerada uma das maior fonte de efluentes oleosos (MEDEIROS et al., 2022; PUTATUNDA et al., 2019).

Apesar dos esforços globais para mudanças da matriz energética, a dependência de combustíveis fósseis ainda é significativa. De acordo com o relatório da Agência Internacional de Energia (IEA), em 2019 os combustíveis fósseis eram responsáveis por 81% da energia primária global (HASSAN et al., 2024). Para sustentar essa demanda energética, grandes volumes de petróleo precisam ser extraídos diariamente. Durante a extração do petróleo, gás e água produzida são extraídos com o óleo bruto.

Ao longo do tempo de produção de um reservatório, há um aumento no volume de água produzida, tornando-se um desafio, pois esse efluente tem composição complexa e a menos que seja tratada adequadamente pode causar impactos negativos no meio ambiente e danos a tubulações e equipamentos quando reutilizada (SAMUEL et al., 2022).

Devido à composição complexa diversas técnicas de separação podem ser empregadas no tratamento de misturas de óleo e água, como flotação, coagulação, tratamento biológico e coalescedores. Em função da sua complexidade, as tecnologias atuais para o tratamento da água produzida são ineficientes para a separação de óleo

emulsionado e susceptível a incrustações (SAMUEL et al., 2022). O uso de membranas para o tratamento de água produzida é uma tecnologia emergente e capaz de remover pequenas gotas de óleo (1 μm) e a maioria das gotas emulsionadas.

Membranas poliméricas tradicionais apresentam algumas desvantagens como: baixa resistência mecânica devido ao inchamento por água, no caso de membranas hidrofílicas; suscetibilidade a incrustação devido à baixa molhabilidade da superfície, e redução do tempo de vida das membranas pela necessidade de alta frequência de limpeza química (YANG et al., 2015). Essa dificuldade é agravado em membranas poliméricas, visto que o uso de produtos químicos fortes não podem ser utilizados com frequência na limpeza das membranas (ZIN et al., 2019). Por outro lado, as membranas de cerâmica possuem diversas vantagens, quando comparadas às membranas poliméricas, tais como estabilidade química e térmica, capacidade de suportar pressão, longa durabilidade, facilidade de manutenção e estabilidade mecânica (USMAN et al., 2021). Entretanto, independentemente do tipo de material das membranas, esse processo de separação está sujeito às incrustações.

A incrustação das membranas é uma questão inerente ao processos de separação de membranas e pode ser causada pelo bloqueio de poros, adsorção, polarização de concentração ou criação de uma camada de gel (LUAN et al., 2022). Esse fenômeno prejudicar significativamente o procedimento de tratamento da emulsão óleo-água, uma vez que diminui a permeabilidade e o desempenho do processo (BEHROOZI; ATAABADI, 2021; JEPSEN et al., 2018).

Buscando superar essa desvantagem do processo de separação por membranas, diversos trabalhos se dedicam a estudar o desenvolvimento de novos materiais e modificações dos existentes. Uma estratégia utilizada é a modificação das propriedades de superfície das membranas. O uso de componentes hidrofílicos permitem a alteração das propriedades físicas e química levando a uma melhora no fluxo de permeado e na redução das incrustações (ISMAIL et al., 2020; PDAKI et al., 2015; ZARGHAMI et al., 2019; ZOUBEIK et al., 2018).

A deposição física de compostos hidrofílicos na superfície da membrana é limitada pela compatibilidade interfacial entre o material introduzido e o polímero. O revestimento formado é facilmente removido por escoamento turbulento ou retrolavagem (YAN et al., 2020). Buscando contornar esses adventos, um método bastante pesquisado

para a modificação de superfície de membranas é o inspirado na capacidade adesiva dos mexilhões em diferentes superfícies, chamado *mussel-inspired*, que utiliza a auto polimerização da dopamina na superfície da membrana (KWON; BETTINGER, 2018; WANG et al., 2019; YAN et al., 2020; YANG et al., 2015).

A poli(dopamina) possui propriedades mecânicas únicas e robusta capacidade de adesão a diversos substratos em ambientes hidratados (KWON; BETTINGER, 2018). A utilização desse método é vantajosa por utilizar água como solvente, requer condições brandas de polimerização e é compatível com diferentes substratos como óxidos e polímeros (YANG et al., 2015). Devido à facilidade de preparo e alta capacidade adesiva, membranas modificadas com PDA são promissoras no tratamento de água oleosa.

Neste contexto, o presente estudo investigou estratégias de recobrimento de poli(dopamina) em membranas poliméricas e cerâmicas para o tratamento de água oleosa, buscando melhorias no desempenho, estabilidade de filtração das emulsões e a resistência a incrustação.

1.1. OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo é melhorar o fluxo permeado e aprimorar a resistência de membranas à incrustação durante a filtração de emulsões oleosas pela modificação da superfície com poli(dopamina).

Os objetivos específicos abordados no trabalho foram:

- Avaliar o impacto da modificação superficial de membranas de PVDF com PDA na hidrofobicidade e resistência à incrustação, analisando a recuperação do fluxo permeado após a limpeza.
- Investigar o efeito de diferentes tempos de deposição de PDA em membranas na melhoria do tratamento de água oleosa, buscando o equilíbrio entre permeabilidade e capacidade anti-incrustante.
- Analisar a influência de variáveis como temperatura de polimerização e agentes oxidantes na deposição de PDA em membranas de fibra oca de alumina, visando otimizar o tempo de preparo das membranas modificadas.

- Explorar a deposição dinâmica de PDA diretamente no módulo de permeação para minimizar etapas de manuseio e avaliar as propriedades superficiais e de transporte das membranas modificadas.

1.2. ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho, além da introdução, está estruturado em seis capítulos. No capítulo 2 é apresentada a fundamentação teórica acerca dos processos de separação por membrana no tratamento de água oleosa, das propriedades de superfície e do desenvolvimento de membranas resistentes à incrustação. O capítulo 3 se destina a mostrar a metodologia experimental utilizada. No capítulo 4 apresentam-se os resultados deste trabalho. Este capítulo está subdividido em três partes, primeiramente são apresentados os resultados das membranas poliméricas, seguido das membranas cerâmicas e, por último, apresenta-se uma comparação entre esses materiais. As considerações finais e as sugestões de trabalhos futuros são expostas no capítulo 5 e, por fim, as referências bibliográficas consultadas para o desenvolvimento do presente trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. EFLUENTES OLEOSOS

Efluentes oleosos são comumente identificados como uma categoria preocupante de contaminação ambiental devido à sua composição nociva, que pode originar-se de fontes distintas (ADETUNJI; OLANIRAN, 2021; ISMAIL et al., 2020). Esse tipo de efluente é composto principalmente por hidrocarbonetos pesados e leves, óleos e graxas, gorduras, fenóis, aromáticos policíclicos, óleo lubrificante, óleos de corte e outros (ADETUNJI; OLANIRAN, 2021; MEDEIROS et al., 2022; PUTATUNDA et al., 2019).

Muitos dos compostos presentes em efluentes oleosos são tóxicos, podendo causar danos tanto a seres humanos quanto a animais, vegetação e ecossistemas em geral, quando lançado no meio ambiente sem o tratamento adequado (COELHO et al., 2024). Além disso, esses compostos podem causar bioacumulação, proliferando sua toxicidade dos compostos por toda a cadeia alimentar.

As indústrias que produzem efluentes oleosos utilizam um elevado volume de água em diversas operações (como lavagem de equipamentos e instalações, produção de bens), resultando na geração de quantidades significativas desse tipo de efluente (ADETUNJI; OLANIRAN, 2021; MEDEIROS et al., 2022). Entre essas indústrias, merece destaque o setor de exploração de petróleo e gás, o qual se estima produzir aproximadamente 41 milhões de $\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$ de água produzida (SAMUEL et al., 2022).

Além disso, outro fator de complexidade nesse efluente é a concentração, pois esta pode variar amplamente dependendo da fonte do efluente. Por exemplo, a concentração de óleo e o graxas de resíduos domésticos varia entre 50 e 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Enquanto para fontes industriais a concentração pode variar de acordo com a atividade, podendo encontrar concentração antes do tratamento na faixa de 100 a 6.000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, nas indústrias petroquímicas e de processamento de metais (PUTATUNDA et al., 2019).

Buscando reduzir os impactos ambientais do descarte de efluentes oleosos, diversos países tem estabelecidos legislações rígidas para o controle do descarte desse efluente, com uma concentração máxima variando de 5 a 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ no descarte (ABUHASEL et al., 2021; MEDEIROS et al., 2022). Dessa forma, se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias e processos para o tratamento desse efluentes

2.2. ÁGUA PRODUZIDA

Na indústria de óleo e gás, o termo água produzida é utilizado para a água extraída de um poço com o óleo e gás. Esse coproduto é uma das maiores fontes de águas residuais nesse ramo industrial (AL-GHOUTI et al., 2019). Com o aumento da idade dos poços há uma redução da produção de óleo. Para atender as demandas mundiais dessas commodities, técnicas avançadas para a recuperação de óleo são utilizadas.

Algumas dessas técnicas recorrem à injeção de água com aditivos no poço, levando a um aumento da extração de óleo e de água produzida (DUDEK et al., 2020; FAKHRU'L-RAZI et al., 2009; LI et al., 2021). Estima-se que para cada barril de óleo equivalente extraído seja produzido três barris de água produzida para um reservatório típico e até nove barris de água para um poço maduro (ADHAM et al., 2018; SAMUEL et al., 2022). Estima-se que o volume produzido no Brasil entre julho de 2019 e junho de 2020 seja de $1,2 \text{ Mm}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$ (HOLLANDA et al., 2021).

Usualmente a água produzida é reinjetada no poço ou descartada. Entretanto, para ambos os fins, esse resíduo precisa ser tratado antes de ser descartado e com o contínuo aumento da retirada de água, são necessários avanços na capacidade de tratamento desse rejeito (DUDEK et al., 2020; LIU et al., 2021; SIAGIAN et al., 2018).

Além disso, as regulamentações ambientais se tornam cada vez mais rigorosas, intensificando a necessidade de melhoras no tratamento desse rejeito (LIU et al., 2021; SAMUEL et al., 2022; SIAGIAN et al., 2018). Dessa forma, o reúso da água produzida, principalmente para reinjeção, é a solução adotada em novos poços (DUDEK et al., 2020).

2.2.1. Composição

Água produzida apresenta uma composição complexa e variável. A mistura de compostos orgânicos e inorgânicos presentes dependem da localização do poço, da sua formação geológica e dos compostos produzidos pelo poço (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009; JIMÉNEZ et al., 2018; MUNIRASU; HAIJA; BANAT, 2016). Devido aos grandes volumes de produção, o tratamento da água produzida é uma preocupação.

Diferentes compostos inorgânicos dissolvidos podem ser encontrados na água produzida, tais como, metais pesados (zinco, mercúrio, cobre e cádmio) e em alguns casos compostos radioativos que ocorrem naturalmente (DUDEK et al., 2020; FAKHRU'L-

RAZI et al., 2009). A composição inorgânica da água produzida está fortemente relacionada a geoquímica do poço de produção (AL-GHOUTI et al., 2019; DUDEK et al., 2020; JIMÉNEZ et al., 2018), desta forma, cada poço possui características particulares. Conhecer a composição dos sais e compostos orgânicos presentes na água produzida é importante para evitar incrustações nas operações e problemas ambientais.

Usualmente, os maiores constituintes da água produzida podem ser divididos nas seguintes categorias: sais, óleos e graxas, BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), hidrocarbonetos poliaromáticos, ácidos orgânicos, fenóis e aditivos químicos (JIMÉNEZ et al., 2018). A Tabela 1 abaixo apresenta os principais constituintes e suas concentrações. A descrição destes componentes em grupos é dada a seguir.

Tabela 1. Componentes principais e suas concentração em água produzida.

Parâmetro	Concentração (mg/L)	Parâmetro	Concentração (mg/L)
Parâmetros principais		Metais	
DQO	1220–2600	Na	0–150,000
SST	1,2–1000	Sr	0–6250
COT	0–1500	Zn	0,01–35
SDT	100–400000	Li	0,038–64
Ácidos orgânicos totais	0,001–10000	Al	0,4–410
Produtos químicos do tratamento		As	0,002–11
Etilenoglicol	7,7–2000	Ba	0–850
Inibidor de corrosão	0,3–10	Cr	0,002–1,1
Inibidor de incrustação	0,2–30	Fe	0,1–1100
BTEX		Mn	0,004–175
Benzeno	0,032–778,5	K	24–4300
Etilbenzeno	0,026–399,8	Pd	0,008–0,9
Tolueno	0,058–5,8	Ti	0,01–0,7
Xileno	0,01–1,2	Outros íons	
Total BTEX	0,73–24,1	B	5–95
Outros poluentes		Ca ²⁺	0–74000
Hidrocarbonetos saturados	17–30	SO ₄ ²⁻	0–15000
Total de óleos e graxas	2–560	Mg ²⁺	0,9–6000
Fenol	0,001–10000	HCO ₃ ⁻	0–15000
		Cl ⁻	0–270000

2.2.1.1. Sólidos dissolvidos

Cátions como sódio, potássio, magnésio, bário e ferro, e ânions como cloreto, sulfato, carbonato e bicarbonato podem ser encontrados na água produzida. Se tratando de poços convencionais, o cloreto pode representar 97% dos ânions encontrados, e o sódio representa cerca de 81% dos cátions. Já para os poços não convencionais os valores de sódio podem chegar a 90% (AL-GHOUTI et al., 2019; FAKHRU'L-RAZI et al., 2009).

Água produzida também pode conter metais como ferro, cromo, bário, níquel e outros. Esses diferentes metais apresentam composição e concentração influenciada pela formação geológica do poço e o volume de água injetada (AL-GHOUTI et al., 2019). Traços de metais pesados como cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio e outros podem ser encontrados devidos a formações naturais do poço (JIMÉNEZ et al., 2018; LI et al., 2021) em concentrações mais elevadas do que as encontradas na água do mar.

2.2.1.2. Sólidos suspensos

Sólidos suspensos totais encontrados na água produzida podem conter materiais como sedimentos, areia, resíduos de corrosão, lodo, algas e bactérias, ceras e asfaltenos (AL-GHOUTI et al., 2019; FAKHRU'L-RAZI et al., 2009). Alguns compostos inorgânicos podem precipitar e ser encontrados na água produzida, os mais comuns são SiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e BaSO_4 (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009).

2.2.1.3. Aditivos químicos

Aditivos químicos são utilizados durante o processo de perfuração dos poços e na prevenção de problemas operacionais como incrustação, corrosão e formação de hidratos (DUDEK et al., 2020; JIMÉNEZ et al., 2018). Poços que utilizam técnicas avançadas de recuperação de petróleo fazem utilização de aditivos químicos para aumentar a produção de óleo (LI et al., 2021). Dessa forma, esses aditivos podem ser detectados na água produzida.

Compostos poliméricos e surfactantes podem afetar as características físico-químicas da água produzida, tais como, redução do tamanho da gota de óleo em água, aumento da estabilidade da emulsão e viscosidade (LI et al., 2021). Tais mudanças podem aumentar a dificuldade dos processos de tratamento da água produzida, pois reduzem a eficiência.

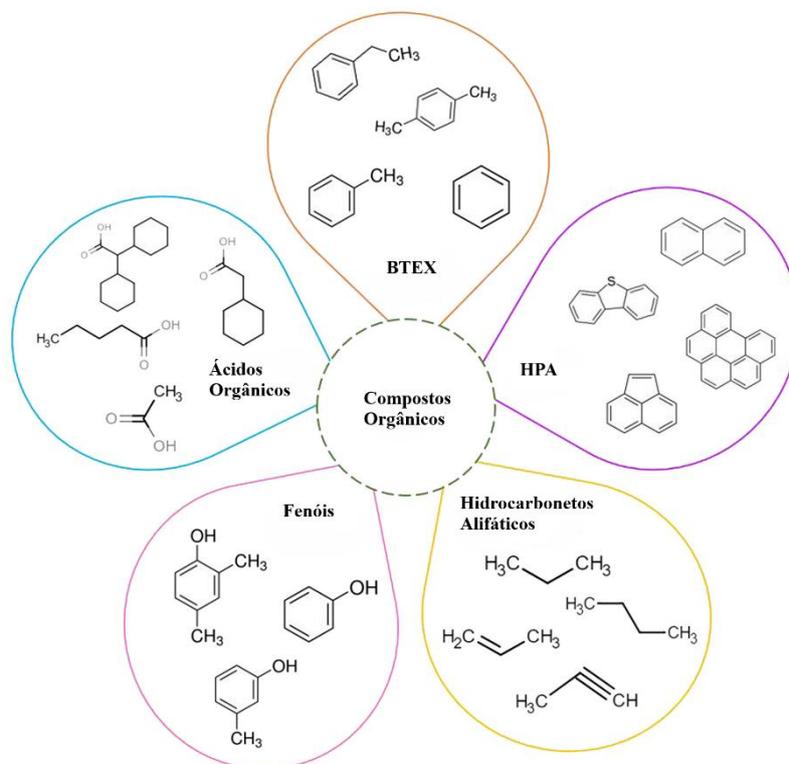
2.2.1.4. Gases dissolvidos

Água produzida pode conter gases dissolvidos como CO₂, O₂, H₂S e hidrocarbonetos voláteis. A solubilidade desses gases é dependente de salinidade, temperatura e pressão (DUDEK et al., 2020; JIMÉNEZ et al., 2018) e pode ser considerada quase que insignificante quando os tratamentos da água produzida são realizados em plataformas à baixa pressão. Por outro lado, se a separação for submarina, os gases dissolvidos podem causar problemas de escoamento e formação de hidratos (DUDEK et al., 2020).

2.2.1.5. Óleo disperso e dissolvido

O óleo é constituído por diferentes compostos orgânicos como benzenos, toluenos, etil-benzenos e xilenos (BTEX), naftalenos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), fenóis e ácidos orgânicos (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009; JIMÉNEZ et al., 2018; NASIRI; JAFARI; PARNIANKHOY, 2017), ilustrados na Figura 1. Como a maioria dos hidrocarbonetos são insolúveis em água, a maior parte do óleo será encontrado disperso, na forma de emulsão, ou separado em duas fases.

Figura 1. Compostos orgânicos presentes no óleo que são comumente encontrados na água produzida.



Fonte: Adaptado de COSTA et al. 2022

Óleo dissolvido

A maioria dos compostos orgânicos dissolvidos em água são polares, em sua maioria ácidos orgânicos (DUDEK et al., 2020; JIMÉNEZ et al., 2018). Os ácidos presentes são geralmente de cadeia curta, de 1-5 átomos de carbono, sendo totalmente solúveis em água independente das condições. Usualmente, esses compostos ácidos de cadeia curta apresentam baixo impacto ambiental por serem prontamente biodegradáveis (DUDEK et al., 2020). Entretanto, podem levar à corrosão de equipamentos e formação de biofilmes.

Compostos aromáticos de baixa massa molar como BTEX, PAH, fenóis e heterocíclicos também podem ser encontrados, sendo compostos que apresentam maior toxicidade ambiental (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009). PAHs são biodegradáveis, mas devido à bioacumulação, podem levar a efeitos agudos e crônicos a vida marinha caso descartados. Entretanto, possuem maior afinidade com óleo e gorduras, sendo altamente removidos quando utilizados sistemas de tratamento de óleo em água eficientes (DUDEK et al., 2020). Ácidos naftênicos são encontrados na produção de betume e em poços naturalmente ácidos e também apresentam uma preocupação ambiental devido à sua alta toxicidade a diversos organismos (SAMANIPOUR et al., 2019).

Óleo disperso e emulsionado

Óleo disperso consiste em gotas micrométricas (20-150 μm) suspensas em água produzida. Por se encontrarem dispersos, essas gotículas são instáveis e de fácil remoção (BARAMBU et al., 2021; LI et al., 2021). A quantidade de óleo disperso depende da densidade do óleo, da tensão interfacial entre o óleo e a água e das forças de cisalhamento (DUDEK et al., 2020; FAKHRU'L-RAZI et al., 2009; JIMÉNEZ et al., 2018). Os compostos comumente encontrados dispersos na água produzida são PAHs e alquilfenóis pesados (JIMÉNEZ et al., 2018). Esses compostos apresentam elevada preocupação devido a sua toxicidade (HOLLANDA et al., 2021).

Uma emulsão é definida como um sistema em que um líquido imiscível é disperso em um segundo líquido imiscível (MEDEIROS et al., 2022). As gotículas de óleo emulsionado apresentam pequenas gotículas (1-20 μm) com alto tempo para sedimentação (DICKHOUT et al., 2017; LI et al., 2021). Uma emulsão pode ser estabilizada por mecanismos químicos ou físicos. A estabilização química ocorre quando compostos, como surfactantes, reduzem a tensão interfacial ou influenciam a área de

contato entre os líquidos, enquanto a estabilização física ocorre quando as interações eletrostáticas mantêm a estabilidade do sistema (BARAMBU et al., 2021; MEDEIROS et al., 2022).

No caso da água produzida, é importante mencionar que compostos orgânicos que estão naturalmente presentes no próprio óleo, bem como aditivos químicos, tais como inibidores de corrosão, biocidas e melhoradores de extração, têm a capacidade de atuar como surfactantes, desempenhando assim um papel de relevância significativa na manutenção da estabilidade da emulsão (DICKHOUT et al., 2017; NASIRI; JAFARI; PARNIANKHOY, 2017). Além disso, outras características físico-químicas da emulsão como pH, força iônica, temperatura, hidrocarbonetos dissolvidos e partículas sólidas também podem afetar a estabilidade do sistema (DICKHOUT et al., 2017; SOUSA; MATOS; PEREIRA, 2022).

2.2.2. Gerenciamento da água produzida

Água produzida é um rejeito da indústria de óleo e gás que devido a sua toxicidade precisa ser tratado antes do descarte. As três principais alternativas para prevenção da poluição com esse rejeito são: redução de sua produção, reuso e tratamento para descarte (JIMÉNEZ et al., 2018; LI et al., 2021; NASIRI; JAFARI; PARNIANKHOY, 2017). Os processos para o tratamento da água produzida podem ser afetados por fatores como regulação, infraestrutura, limitação de custos e localização (LI et al., 2021). Usualmente, os maiores objetivos do tratamento da água produzida são na remoção de (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009; NASIRI; JAFARI; PARNIANKHOY, 2017):

- óleo livre e óleos e graxas dispersos;
- compostos orgânicos dissolvidos;
- microrganismos;
- turbidez;
- gases dissolvidos;
- alguns sais e minerais dissolvidos.

Como reportado por AL-GHOUTI et al. (2009), a seleção de tratamentos eficientes para diferentes aplicações do reuso de água produzida foram investigados na literatura como, por exemplo, irrigação de plantações, hidratação de animais de criadouro e selvagens, produção de algas e aplicações industriais. JIMÉNEZ et al. (2018) destacam que os principais parâmetros a serem monitorados para aplicações em irrigação e

hidratação animal seriam demanda bioquímica de oxigênio (DBO), turbidez, pH e salinidade, mas que a presença de compostos orgânicos deve ser monitorada. Dessa forma, para diferentes aplicações, os parâmetros de qualidade podem variar, afetando os custos de tratamento e, conseqüentemente, a viabilidade da utilização (SAMUEL et al., 2022).

Entretanto, muitas dessas aplicações focam em casos de produção de óleo em terra. Em plataformas *offshore*, que correspondem a maioria de óleo descoberto na última década, as duas principais destinações são o descarte e reinjeção (ZOLGHADR et al., 2021). Essas plataformas ainda apresentam desafios no tratamento da água produzida pela limitação de espaço, peso e condições desfavoráveis (LIU et al., 2021; SAMUEL et al., 2022). Se tratando da reinjeção, para evitar perda de produtividade LI e LEE (2009) destacam que a quantidade de sólidos suspensos totais deve ser menor que 1 mg.L^{-1} , partículas sólidas menores que $1 \mu\text{m}$ e uma concentração de óleo menor que 5 mg.L^{-1} .

Com relação ao descarte, no Brasil a resolução 393/2007 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2007) dispõe sobre os parâmetros para o descarte contínuo de água produzida em plataformas de petróleo. A norma define que a concentração média de óleos e graxas mensal deve ser inferior a 29 mg.L^{-1} , podendo ter valor máximo de 42 mg.L^{-1} . Outros parâmetros como carbono orgânico total, pH, salinidade, temperatura e metais pesados e outros também devem ser monitorados periodicamente. Internacionalmente, LUI et al. (2021) reportam que esses valores podem variar entre $15\text{-}50 \text{ mg.L}^{-1}$, mas que estes devem ficar mais restritivos no futuro, devido ao aumento da poluição no ambiente marinho.

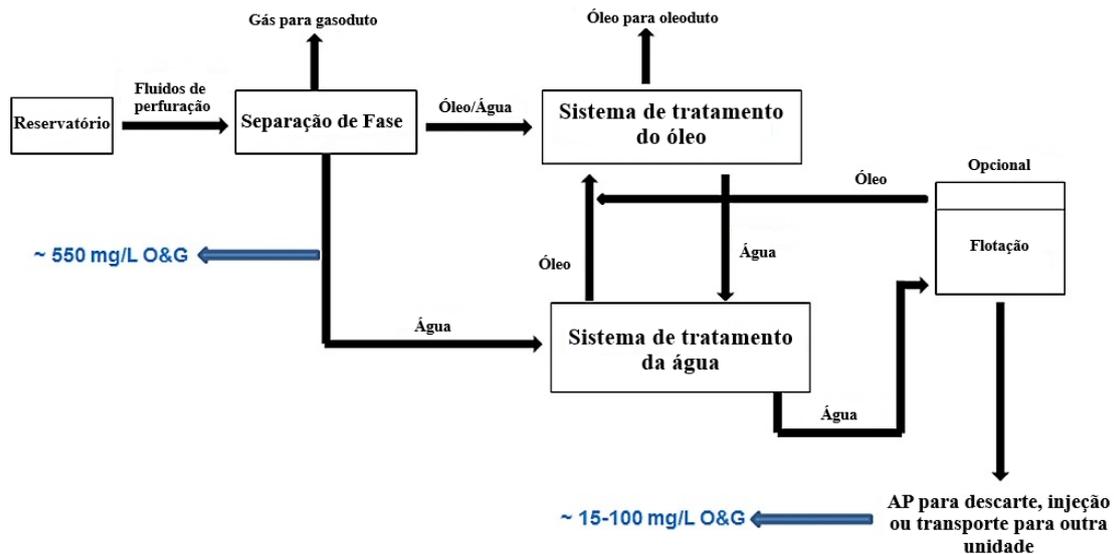
2.2.3. Processos de tratamento

Com a extração do óleo do poço, o óleo bruto é direcionado para separadores gravitacionais trifásicos e a corrente aquosa, água produzida, é direcionada para o sistema de tratamento de águas. De maneira geral, a água produzida possui três estágios principais de tratamento: pré-tratamento; tratamento principal; e polimento final (AL-GHOUTI et al., 2019; LIU et al., 2021).

O pré-tratamento consiste na remoção de partículas grosseiras, bolhas de gás e grandes gotas de óleo (AL-GHOUTI et al., 2019). De acordo com JIMÉNEZ et al. (2018) e AL-GHOUTI et al. (2019), o tratamento principal consiste em processos primários que comumente utilizam separadores API, placas corrugadas e outros. Esses processos

buscam remover gotas de óleo pequenas e material particulado. O tratamento secundário, usualmente utiliza flutuadores, centrífugas e hidrociclones para a remoção de gotas ainda menores de óleo e particulados. A Figura 2 apresenta uma representação esquemática do processamento inicial do óleo e da água produzida.

Figura 2. Representação esquemática do tratamento primário de óleo.



Fonte: Adaptado de JIMENÉZ et al. (2018).

Na saída dos flutuadores a água produzida ainda pode conter uma quantidade de óleo superior à permitida para seu destino. Por isso, processos de polimento são utilizados para reduzir ainda mais a quantidade de óleos e graxas na água produzida, assim como a remoção de óleo emulsificado, partículas coloidais e outros compostos indesejáveis para a destinação final (ADHAM et al., 2018). As técnicas de tratamento geralmente aplicadas são filtros de mídia dupla, filtros cartuchos e membranas (AL-GHOUTI et al., 2019). De acordo com ADHAM et al. (2018), dentre as diversas tecnologias avançadas para o polimento final da água produzida, o processo de separação por membrana é uma técnica de destaque.

2.3. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os processos de separação por membrana (PSM) são processos caracterizados pela utilização de uma barreira entre duas fases, restringindo totalmente ou parcialmente

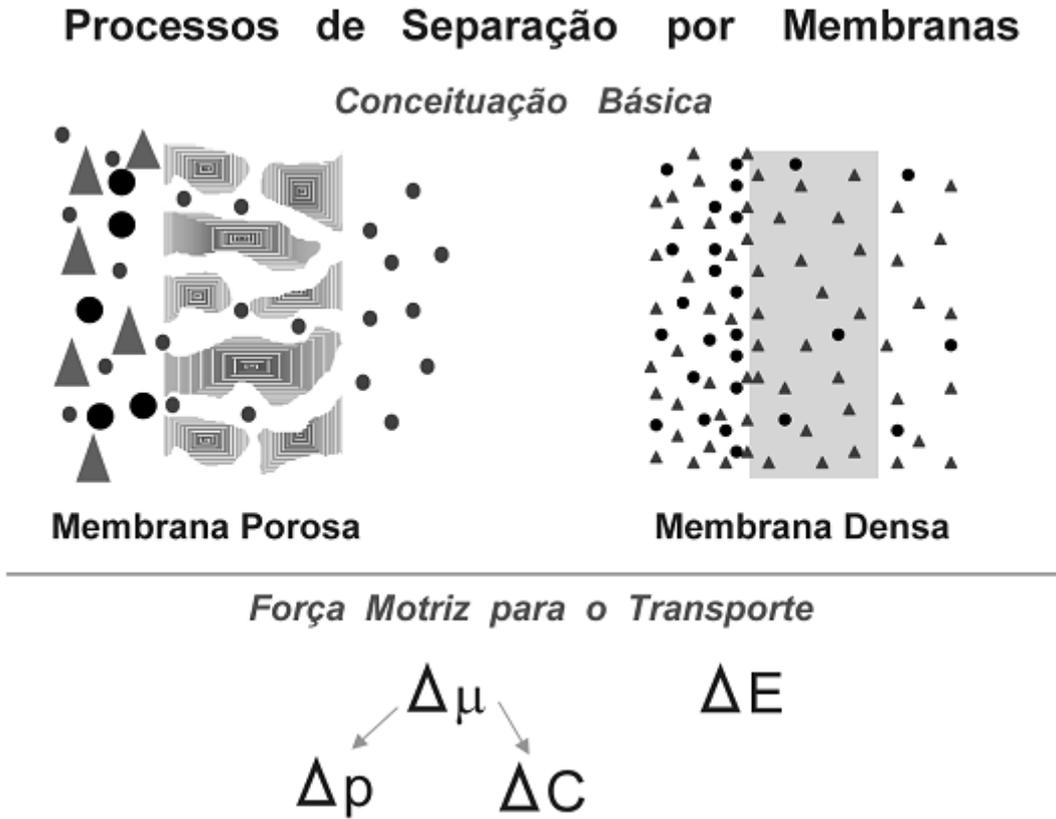
o transporte de uma, ou mais espécies químicas (NATH, 2017). Os PSM destacam-se pela seletividade, flexibilidade operacional, simplicidade de operação e facilidade de aumento de escala. No entanto, apresentam algumas limitações que se configuram como desafios como a redução de fluxo no decorrer do tempo de filtração, a necessidade da realização periódica de limpeza, assim como a troca das membranas após determinado tempo de utilização.

Dentre os PSM, destacam-se a osmose inversa (OI), nano-filtração (NF), ultrafiltração (UF), microfiltração (MF) e separação de gases, utilizados em diversos setores industriais (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Esses processos citados são comumente classificados quanto à morfologia das membranas utilizadas, sendo a MF, a UF e a NF processos com base em membranas porosas, enquanto a separação de gases e OI, processos que utilizam membranas densas, ou seja, membranas sem poros.

Para ocorrer transporte através da membrana é necessária a existência de uma força motriz. Os PSM utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico, que compreende a diferença de pressão, concentração e/ou temperatura, e o gradiente de potencial elétrico. Uma representação esquemática dos PSM está apresentada na Figura 3. Os processos de separação que utilizam o gradiente de pressão como força motriz são empregados para concentrar, fracionar e purificar soluções. A membrana utilizada dependerá dos solutos, presença ou não de partículas em suspensão, da força motriz do processo, características de operação e outros (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

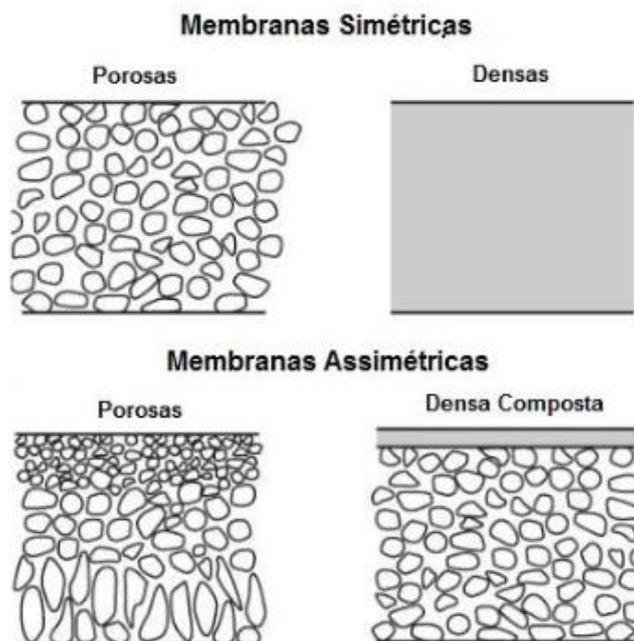
As membranas utilizadas nesses processos também podem ser classificadas quanto a sua estrutura em duas grandes categorias: densas ou porosas, definidas pela superfície da membrana que promove a separação. Membranas que apresentam morfologia uniforme por sua espessura são denominadas simétricas, caso diferente, são denominadas assimétricas (BAKER, 2024). Essa classificação está representada na Figura 4.

Figura 3. Esquema representativo do PSM: morfologia e força motriz.



Fonte: HABERT et al. (2006).

Figura 4. Representação esquemática das morfologias de uma membrana.



Fonte: HABERT et al. (2006).

Dessa forma, são utilizados dois modelos para descrever o mecanismo de permeação. No caso das membranas densas, o modelo de transporte é de sorção-difusão, em que as moléculas se dissolvem no material da membrana, e em seguida, se difundem entre as cadeias do material, etapa em que a força motriz é o gradiente de concentração. Portanto, a seletividade é função da afinidade entre as espécies do meio e o material da membrana. Enquanto o modelo de transporte das membranas porosas é o de fluxo através dos poros, sendo as moléculas transportadas por convecção (BAKER, 2024). Nesse caso, a seletividade se dá pelo tamanho das partículas do meio e o tamanho médio de poro das membranas.

Membranas são fabricadas de diversos materiais tais como: metais, cerâmicas e polímeros. As membranas cerâmicas apresentam alta resistência química e à temperatura, enquanto as poliméricas possuem grande versatilidade e baixo custo. Ao selecionar uma membrana para um processo, procura-se aliar um alto fluxo de permeado, alta retenção de sais e outros compostos, resistência mecânica, química e térmica compatíveis com o ambiente de operação, assim como baixa tendência a formação de incrustações (MULDER, 2003).

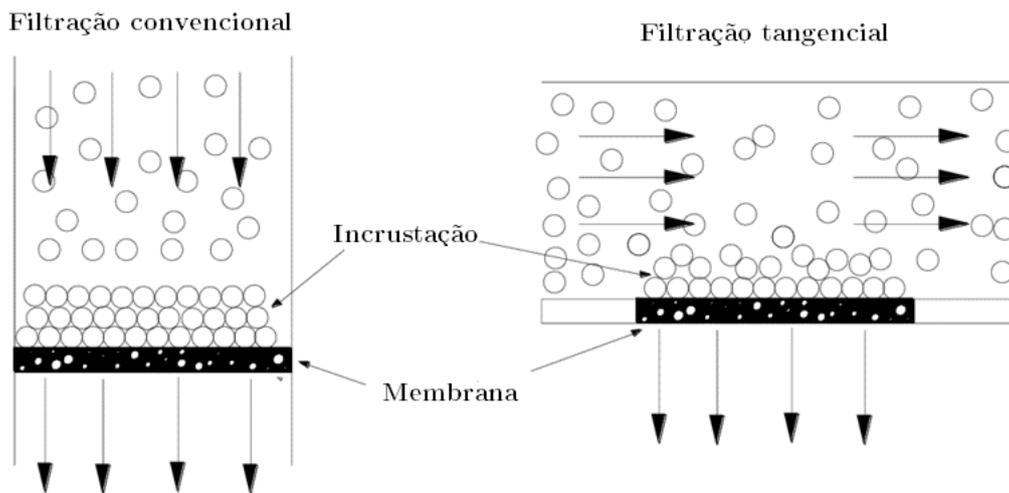
As membranas poliméricas podem ser preparadas com diferentes materiais como acetato de celulose, polissulfona (PSF), policarbonato (PC), poliimida (PI), poliamida, poliacrilonitrila (PAN), poli(étersulfona) (PES), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e outros (KANG; CAO, 2014; USMAN et al., 2021). As membranas poliméricas são de fácil produção, de baixo custo e podem apresentar elevada densidade de empacotamento. O material também apresenta desempenhos notáveis em relação ao fluxo, rejeição e seletividade, porém as desvantagens incluem que os materiais orgânicos são restritos a condições operacionais moderadas devido à sua baixa estabilidade térmica e química, além de serem suscetíveis a incrustações (AWANG CHEE et al., 2020).

As membranas cerâmicas, como um material típico de membrana inorgânica, são muitas vezes preparadas com óxidos de alumínio, zircônio e titânio (ZOUBEIK et al., 2018). Essas membranas apresentam como vantagens a alta estabilidade química, mecânica, térmica e longos períodos de operação (DONG et al., 2022). As membranas cerâmicas podem operar em uma variedade de ambientes extremos, o que não é possível com membranas orgânicas. Comparado as membranas poliméricas planas, membranas cerâmicas tubulares de multicanaís apresentam elevada densidade de empacotamento (HE et al., 2019; LI et al., 2016) Além disso, podem apresentar elevada hidrofiliabilidade,

tornando-as altamente permeáveis (ZHOU et al., 2024). Entretanto, essas membranas apresentam como desvantagem o elevado custo de implantação, diversas etapas de fabricação (síntese, sinterização e recobrimento) e incrustação severa de óleo durante o tratamento de emulsões (BUEKENHOUDT, 2008; LI et al., 2020; LU et al., 2016).

Durante o processo de filtração, o escoamento da solução a ser filtrada pela membrana pode ocorrer de duas formas diferentes, convencional (*dead-end*) e tangencial (*cross-flow*), ilustradas na Figura 5. Como pode-se observar na figura, na filtração convencional, a solução de alimentação é forçada através da membrana, formando uma torta de filtração, como em uma filtração clássica. No caso da filtração tangencial, a solução escoia paralelamente à superfície da membrana, em sua maioria, e parte dos componentes que tende a se depositar na superfície é arrastado pela corrente de alimentação, minimizando a formação da torta (MULDER, 2003).

Figura 5. Representação esquemática da filtração convencional e com fluxo tangencial.



Fonte: Adaptado de TAN et al. (2012).

Membranas porosas, como as de MF e UF, promovem a separação por meio da exclusão de tamanhos dos solutos na alimentação. Usualmente, em processos que utilizam o diferencial de pressão como força motriz, o fluxo de permeado (J) no meio poroso é convectivo e proporcional ao gradiente de pressão aplicado (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006), podendo ser expresso pela equação 1:

$$J = L_p \cdot \Delta P \quad (1)$$

sendo J o fluxo de permeado, L_p a permeabilidade hidráulica da membrana e ΔP a pressão aplicada através da membrana. A permeabilidade hidráulica da membrana está relacionada a estrutura da membrana (porosidade, tamanho de poro, tortuosidade e espessura), assim como, da viscosidade do fluido (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Segundo Mulder (2003), a representação mais simples da estrutura porosa de uma membrana é a qual se considera uma matriz de cilindros paralelos com o mesmo raio, onde a altura desse cilindro é equivalente a espessura da membrana. Dessa forma, o fluxo de permeado pode ser descrito pela equação de Hagen-Poiseuille, equação 2:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r_p^2}{8\mu \cdot \tau} \frac{dP}{dz} \quad (2)$$

sendo que, ε a porosidade superficial, r o raio do poro, μ é a viscosidade do fluido, τ a tortuosidade e $\frac{dP}{dz}$ o gradiente de pressão aplicado através da membrana. Por essa equação, nota-se que a estrutura da membrana, como o tamanho de poro e a porosidade do material, apresentam grande influência no transporte (MULDER, 2003). Por comparação entre as equações 1 e 2, é possível definir a permeabilidade hidráulica pela equação 3:

$$L_p = \frac{\varepsilon \cdot r_p^2}{8\mu \cdot \tau} \quad (3)$$

Para membranas porosas e solventes puros, o fluxo de permeado também pode ser descrito pela lei de Darcy (4), que relaciona o fluxo volumétrico e a pressão aplicada através da membrana (MULDER, 2003):

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_t} \quad (4)$$

sendo J o fluxo de permeado, ΔP a pressão aplicada através da membrana, μ a viscosidade do solvente e R_t a resistência hidrodinâmica da membrana. A resistência da membrana a passagem do solvente é intrínseca do material e não varia com o aumento da pressão.

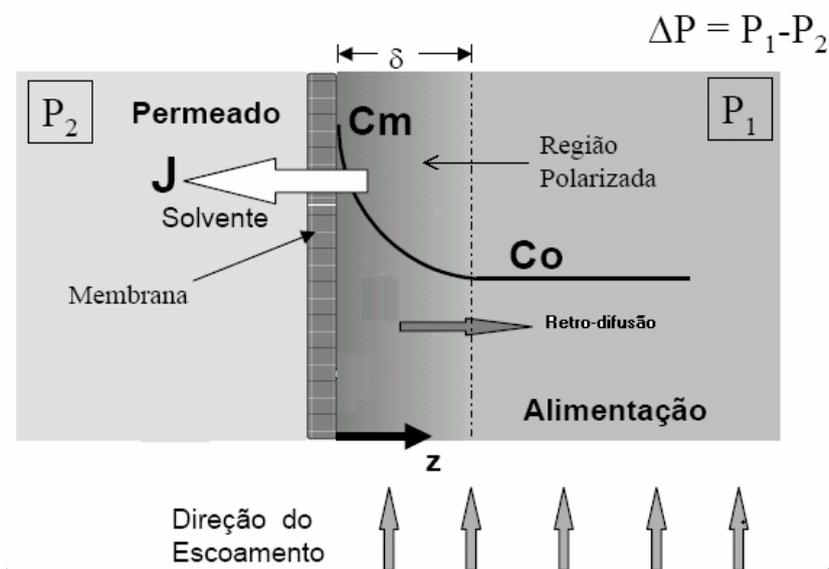
Desta forma, para solventes puros, o aumento da força motriz irá apresentar um aumento proporcional do fluxo de permeado. Entretanto, quando solutos são adicionados ao solvente os efeitos observados diferem, especialmente em MF e UF. Com o aumento

da pressão há um aumento do fluxo, mas após uma certa pressão aplicada não há um incremento do fluxo de permeado proporcional o aumento da pressão aplicada (MULDER, 2003). Esse fluxo máximo é chamado de fluxo limite.

Esse fluxo é fortemente dependente da concentração da alimentação, da temperatura e da velocidade de escoamento tangencial, pois esses influenciam o coeficiente de transferência de massa. Quando sistemas de MF e UF são operados em fluxo subcrítico acarreta menor incrustação e resistência a passagem do fluido, reduzindo custos de operação. Entretanto, no caso de filtração de água produzida em plataformas, onde a área de filtração é limitada, os sistemas são operados com pressões acima do fluxo crítico com um gerenciamento das incrustações (JEPSSEN et al., 2018).

Independente do modo de operação, com a passagem de solvente pela membrana, há um aumento da concentração dos solutos retidos na interface solução/membrana, formando um gradiente de concentração entre a concentração na interface e no seio (*bulk*) da solução. Esse fenômeno é conhecido como polarização de concentração, esquematizado na Figura 6.

Figura 6. Efeito de polarização de concentração.



Fonte: HABERT et al. (2006).

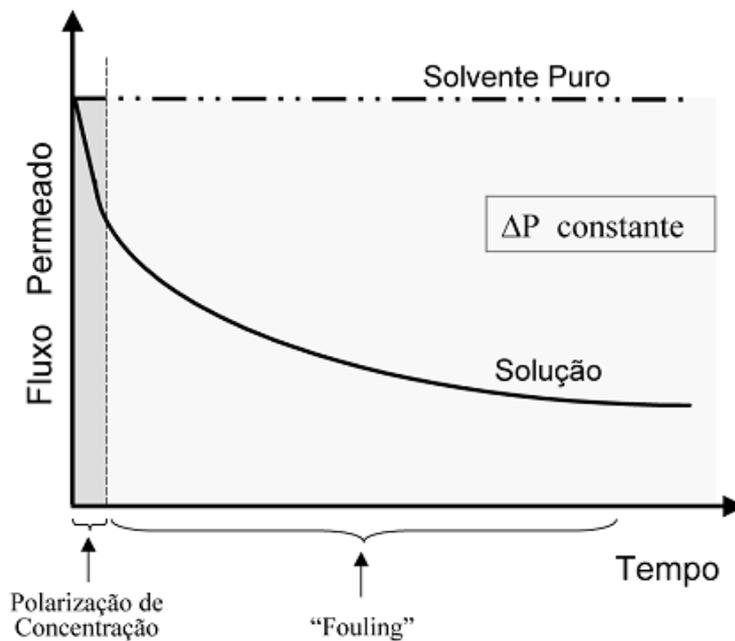
O gradiente de concentração de soluto na superfície da membrana irá promover um fluxo difusivo em direção ao seio da solução. Apesar desse fenômeno, a filtração frontal ocorre em regime transiente, já que o efeito predominante é o de acúmulo de soluto

na superfície da membrana. Na filtração tangencial, é possível operar em regime estacionário, equilibrando as quantidades de soluto na superfície da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A polarização de concentração é afetada por variações nas condições de escoamento da solução. Desta forma, com o aumento da velocidade de escoamento tangencial, há o aumento da turbulência do sistema (aumento do número de Reynolds), provocando uma redução da espessura da região polarizada (δ), presente na Figura 6 (BAKER, 2024).

O fenômeno da polarização de concentração se estabelece rapidamente, de modo a provocar uma queda intensa no fluxo de permeado. Todavia, é observado um decréscimo contínuo no fluxo de permeado ao longo do tempo (BAKER, 2024). Essa variação está relacionada a alterações na superfície da membrana, provocando, assim um aumento na resistência a passagem do solvente. Esse fenômeno é conhecido como incrustação (*fouling*) e sua influência na variação do fluxo de permeado pode ser verificada na Figura 7.

Figura 7. Variação esquemática no fluxo permeado com o tempo de operação ocasionada por polarização de concentração e incrustação.



Fonte: HABERT et al. (2006).

A incrustação da membrana é um problema inevitável em qualquer sistema de filtração por membrana. Este fenômeno ocorre pela deposição de partículas ou compostos rejeitados, denominados incrustantes, na superfície e poros das membranas. Este processo diminui o fluxo de permeado em sistemas de pressão constante e aumenta a diferença de pressão através da membrana (TMP) em sistemas de fluxo constante (ULLAH et al., 2021). As incrustações que podem ocorrer são classificadas em: incrustação por particulados, coloides, precipitação, a bioincrustação e orgânica (HENTHORNE; BOYSEN, 2015).

A incrustação por particulado refere-se à incrustação por material particulado em suspensão na água, muitas vezes são a principal fonte de sólidos suspensos totais e turbidez. A incrustação por colóide consiste na deposição de partículas microscópicas dispersas e relativamente estáveis em soluções aquosas. A bioincrustação é formada pela adesão de microrganismos na superfície e/ou poros da membrana, que se reproduzem e produzem coprodutos que se espalham pelo sistema.

A incrustação orgânica consiste na deposição, reação ou interação de moléculas orgânicas presentes na água com a superfície da membrana. A incrustação por precipitação constitui-se da cristalização e deposição de sais que estavam solúveis, mas por fatores operacionais atingiram seu limite de solubilidade (HENTHORNE; BOYSEN, 2015). Deve ser realçado que o fenômeno da polarização de concentração é reversível, recuperando-se o fluxo inicial através da limpeza da membrana. Já as incrustações podem ser consideradas como total ou parcialmente irreversíveis.

Durante a filtração de emulsões, gotículas de óleo comportam-se como outros agentes incrustantes durante a deposição na superfície da membrana. Entretanto, apresentam características únicas devido à sua não rigidez, capacidade de coalescer, se romper e selar os poros das membranas (TUMMONS et al., 2020; ULLAH et al., 2021). Nesse caso, quando ocorre a coalescência do óleo, o agregado formado pode dar origem a uma camada de torta ou penetrar através dos poros da membrana, caso a pressão de ruptura seja superada (ISMAIL et al., 2020).

A incrustação é um processo auto acelerado e que exerce um forte impacto na eficiência dos PSM, pois para se manter um fluxo de permeado constante aumenta-se a pressão de operação, elevando os custos com energia, intensifica-se a necessidade de

limpezas químicas, reduz-se a qualidade do permeado e reduz-se o tempo de vida útil da membrana (ULLAH et al., 2021).

Como consequência às incrustações temos: a redução do fluxo de solvente, devido ao aumento da pressão osmótica próximo à superfície da membrana; a precipitação de solutos, caso a concentração ultrapasse o limite de saturação do soluto; aumento de incrustações por deposição; favorecimento de transporte do soluto pela membrana, reduzindo a seletividade (MULDER, 2003).

Diferentes fatores afetam a formação de incrustações por óleo emulsionado como propriedades de superfície, tamanho de poro, surfactantes, modo de operação e a presença de outros compostos na composição do efluente (SUTRISNA et al., 2022). Por outro lado, diversas técnicas são estudadas para mitigar as incrustações em membranas como limpeza química, retrolavagem, vibração das membranas, ultrassom e modificação de superfícies (ULLAH et al., 2021). Dessa forma, esses fatores que afetam a formação de incrustações apresentados anteriormente serão discutidos detalhadamente a seguir.

2.3.1. Fatores que afetam a formação de incrustação por óleo emulsionado

De forma geral, o comportamento das gotículas de óleo na superfície da membrana é uma função complexa das propriedades do material e das condições e variáveis operacionais, por exemplo, a tensão interfacial entre óleo-água, densidade e viscosidade do óleo e da emulsão formada, concentração do óleo, tamanho das gotículas formadas, da presença de surfactantes e outros contaminantes e das condições hidrodinâmicas do processo de separação (SUTRISNA et al., 2022; TUMMONS et al., 2020). Essa seção irá discutir alguns dos principais fatores que afetam a formação de incrustação por óleo emulsionado.

Tensão interfacial e surfactantes

A tensão interfacial de uma mistura óleo-água é uma variável essencial para a formação de emulsões e a deformação, coalescência e rompimento de uma gotícula de óleo (TUMMONS et al., 2020). Surfactantes são majoritariamente moléculas orgânicas com uma ponta polar e uma calda apolar. Esses compostos são muitas vezes adicionados a água de injeção, para processo de recuperação avançada de petróleo, entretanto,

diferentes compostos presentes no próprio reservatório podem agir como surfactantes (DICKHOUT et al., 2017).

Surfactantes agem na interface óleo-água, onde a calda apolar interage com o óleo e a ponta polar com a água (DICKHOUT et al., 2017). Esse processo reduz a tensão interfacial, favorecendo a deformação e a quebra de gotas produzindo gotículas menores e uma emulsão mais estável. O desempenho dos surfactantes irá depender do tipo, concentração de óleo e surfactante, temperatura e a presença de outros componentes na fase contínua. A carga gerada por surfactantes iônicos favorece a estabilização da emulsão (TUMMONS et al., 2020).

A adsorção e acumulação de surfactantes na superfície e nos poros da membrana podem levar ao aumento da resistência, e conseqüentemente, a redução no fluxo de permeado. A adsorção dessas moléculas na superfície também pode alterar as propriedades de molhabilidade da membrana, podendo modificar suas características de hidrofílica em lipofílica ou vice-versa (HUANG; RAS; TIAN, 2018; SUTRISNA et al., 2022; TUMMONS et al., 2020).

Propriedades da membrana

Com relação às características das membranas, as principais propriedades que afetam a formação de incrustação são a estrutura da superfície (por exemplo, porosidade, tamanho de poro, energia superficial e molhabilidade) e a porosidade e distribuição de tamanho de poros.

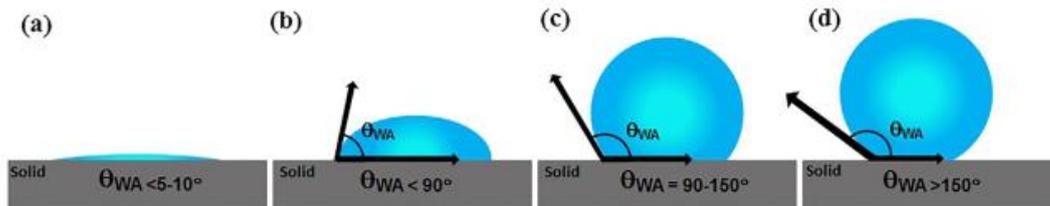
O molhamento reflete o comportamento de um líquido quando em contato com uma superfície. Essa característica é intrínseca da superfície do material, majoritariamente, determinada pela sua composição química e morfológica. Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície ideal no ar, o ângulo de contato entre o líquido e a superfície (CHEN et al., 2019) pode ser calculado pela equação de Young:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (5)$$

sendo θ é o ângulo de contato entre o líquido e a superfície, γ_{LV} é a tensão superficial do líquido, γ_{SV} é a energia superficial do sólido e γ_{SL} é a energia interfacial entre o sólido e o líquido.

Conforme a definição de Young, uma superfície é classificada como hidrofílica quando $\theta < 90^\circ$, hidrofóbica quando $\theta > 90^\circ$, superhidrofílica quando $\theta < 5 - 10^\circ$ e superhidrofóbica quando $\theta > 150^\circ$, como esquematizado na Figura 8.

Figura 8. Molhamento de uma gota de água em diferentes superfícies, em ar: (a) superhidrofílica, (b) hidrofílica, (c) hidrofóbica e (d) superhidrofóbica.



Fonte: ZARGHAMI et al. (2019).

A partir do modelo de Young também é possível calcular o ângulo de contato de uma gota de óleo submerso em água. Para isso, é necessário combinar a equação de Young para as diferentes interfaces do sistema formado, chegando à equação:

$$\cos \theta_{ow} = \frac{\gamma_{ov} \cos \theta_o - \gamma_{wv} \cos \theta_w}{\gamma_{ow}} \quad (6)$$

sendo θ_o e θ_w são o ângulo de contato do óleo e da água em ar, γ_{ov} , γ_{wv} e γ_{ow} são as tensões superficiais entre óleo-ar, água-ar e óleo-água, respectivamente.

Pela equação (6) é possível perceber que uma superfície será oleofílica quando $\gamma_{ov} \cos \theta_o$ é menor que $\gamma_{wv} \cos \theta_w$ e será oleofóbica quando apresentar uma relação inversa. Devido à tensão superficial da água ser maior que de óleos e compostos orgânicos, materiais com propriedades hidrofílicas são oleofóbicas quando submersos em água (CHEN et al., 2019). Dessa forma, com o aumento da afinidade de um material pela água, haverá uma maior rejeição ao contato de óleo em uma superfície submersa em água.

Entretanto, o modelo de Young é apenas aplicável para superfícies ideais. O modelo de Wenzel descreve que superfícies rugosas possuem uma área superficial maior do que sua área ideal. Dessa forma, seu modelo de molhamento, apresentado na equação a seguir, considera a rugosidade de uma superfície:

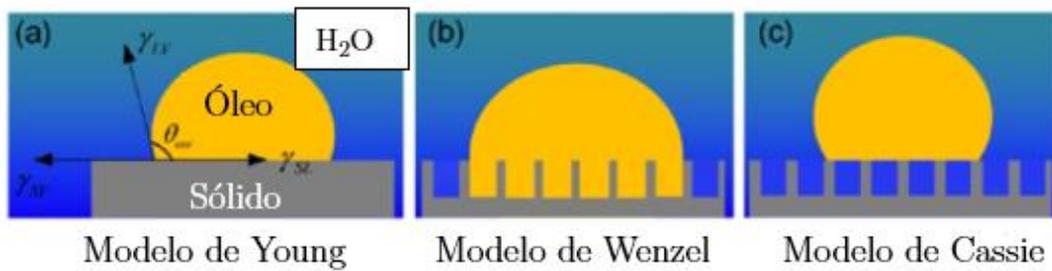
$$\cos \theta' = r \cos \theta \quad (7)$$

sendo θ' o ângulo de contato da gota de líquido em uma superfície rugosa e r a rugosidade, definido como a fração entre a área superficial do sólido rugoso e sua área proposta. Por essa equação é possível observar que a rugosidade pode aprimorar o molhamento de uma superfície (CHEN et al., 2019). Contudo, o modelo de Wenzel é limitado para superfícies sólidas muito rugosas e porosas. O modelo proposto por Cassie considera a heterogeneidade química de um material e assume que quando um líquido entra em contato com a superfície rugosa, bolhas de ar ficam presas abaixo do líquido (LIN; HONG, 2019). Esse modelo pode ser expresso pela equação apresentada abaixo:

$$\cos \theta'' = -1 + f_s(r \cos \theta + 1) \quad (8)$$

sendo que θ'' é o ângulo de contato de Cassie, f_s é a fração de sólido, r é a rugosidade e θ é o ângulo de contato de Young. A Figura 9 apresenta um esquema dos modelos de molhamento para uma gota de óleo submersa em água.

Figura 9. Ilustração dos modelos de Young, Wenzel e Cassie.



Neste contexto, pelo ajuste da energia de superfície do material e do projeto de uma estrutura rugosa é possível criar superfícies que apresentam propriedades de molhamento melhoradas (CHEN et al., 2019). Isso possibilita o desenvolvimento de materiais com propriedades aperfeiçoadas para a separação óleo-água, já que a incrustação irreversível é menor em membranas hidrofílicas e quando a carga de superfície é a mesma do surfactante, a incrustação na membrana é reduzida (SUTRISNA et al., 2022; TUMMONS et al., 2020).

Quando uma membrana porosa separa uma emulsão de óleo-água, a fase do óleo, dadas certas condições, pode entrar nos poros da membrana. Essas condições são definidas pelas propriedades da emulsão e da membrana. Nos casos em que o diâmetro da gotícula de óleo é muito menor que o tamanho de poro da membrana ($d_{gota} \ll d_{poro}$),

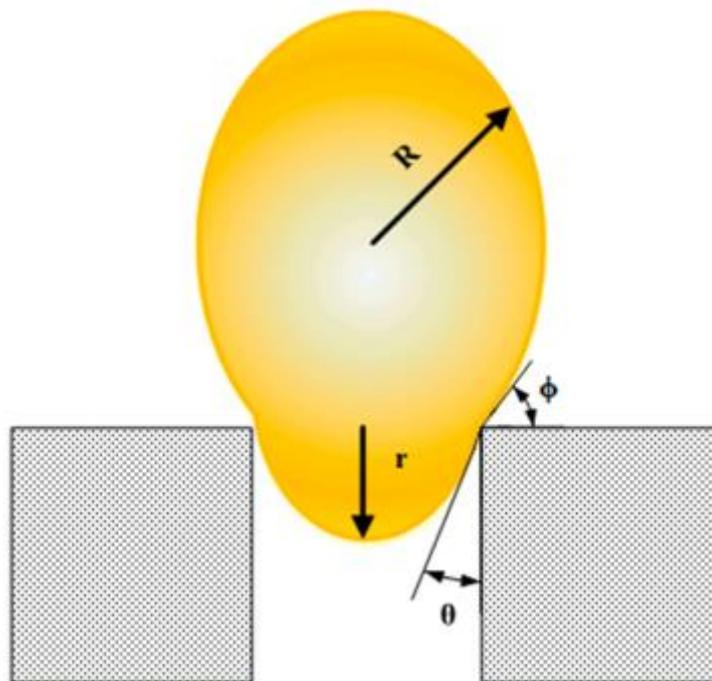
o óleo pode penetrar nos poros e contribuir para o seu bloqueio (TUMMONS et al., 2020). Nesses casos, a gotícula de óleo conseguirá penetrar os poros da membrana caso a pressão de operação do processo seja maior que a pressão crítica (ΔP_c), definida como a pressão máxima aplicada a uma superfície antes de um dado líquido permear pelos poros. Considerando poros cilíndricos, essa pressão pode ser calculada pela equação de Young-Laplace:

$$\Delta P_c = - \frac{2\gamma_l \cos \theta}{r_p} \quad (9)$$

sendo γ_l a tensão superficial do líquido, θ o ângulo de contato entre o líquido e a superfície e r_p o raio do poro. A partir dessa equação, pode-se notar que o ângulo de contato apresenta efeito na pressão de ruptura. Para líquidos que apresentam $\theta > 90^\circ$, a pressão de ruptura será positiva, necessitando a aplicação de uma pressão para que o líquido permeie através dos poros. Por outro lado, quando $\theta < 90^\circ$, a passagem do líquido ocorre de maneira espontânea, por contado molhamento completo da superfície.

No caso em que $\theta > 90^\circ$ e o diâmetro de poro da membrana é muito menor que o diâmetro da gotícula de óleo, a rejeição pela membrana será por exclusão de tamanho. Assim, com aumento da rugosidade e molhabilidade de uma superfície é possível desenvolver membranas capazes de promover a separação água-óleo apenas por gravidade. Entretanto, em sistemas de separação pressurizados a estabilidade da emulsão pode afetar a separação, pois pode haver deformação das gotículas de óleo, causando entupimento dos poros ou passagem de óleo para o permeado (JEPSEN et al., 2018; SUTRISNA et al., 2022). A Figura 10 ilustra uma gotícula de óleo se deformando para penetrar no poro da membrana. A gota apresenta raio inicial R da gota, r representa o raio da porção deformada, ϕ é o ângulo formado entre a gota e a superfície da membrana e θ é o ângulo formado pela porção deformada e o poro da membrana.

Figura 10. Ilustração esquemática da deformação de uma gotícula de óleo para entrar nos poros da membrana, sendo que R é o raio da gota, r representa o raio da porção deformada, ϕ é o ângulo formado entre a gota e a superfície da membrana e θ é o ângulo formado pela porção deformada e o poro da membrana.



Fonte: SUTRISNA et al. (2022).

Para emulsões estáveis, a gota de óleo tem menor propensão a coalescer, permitindo que as moléculas de água contornem as gotículas de óleo e alcancem a superfície da membrana. Por outro lado, em emulsões pouco estáveis, a coalescência das gotículas de óleo pode levar à formação de uma contínua camada de óleo, levando assim à redução do fluxo de permeado (TUMMONS et al., 2020).

Presença de contaminantes

No tratamento de água oleosa, um contaminante que pode alterar o fenômeno da incrustação são os sais. Na presença de sais dissolvidos, a tensão interfacial pode ser reduzida, favorecendo a deformação das gotículas de óleo e a penetração dessas gotas no meio poroso (DICKHOUT et al., 2017; SUTRISNA et al., 2022; WESCHENFELDER et al., 2019). Os sais também podem favorecer a coalescência das gotas de óleo, influenciando as incrustações (HUANG; RAS; TIAN, 2018).

Entretanto, WESCHENFELDER et al. (2019) verificaram que a presença de cloreto de sódio na ultrafiltração de água produzida por membranas cerâmicas levou a um aumento no fluxo de permeado, sugerindo que o acréscimo da força iônica da emulsão pode influenciar a interação entre o óleo e a superfície da membrana. DICKHOUT et al. (2017) descrevem que baixíssimas concentrações de sal podem melhorar a estabilidade da emulsão quando surfactantes iônicos são utilizados e que apesar de íons teoricamente não interagem com surfactantes não-iônicos, grupamentos hidroxilas podem deixar a superfície negativamente carregada.

Efeito das condições de operação

As condições de operação durante o processo de filtração de emulsões de óleo em água são fatores determinantes na formação das incrustações. A velocidade de escoamento e a pressão de operação são consideradas as principais condições operacionais que podem afetar a polarização de concentração e a formação das incrustações (SUTRISNA et al., 2022).

Em filtrações que operam com escoamento tangencial, o aumento da velocidade pode reverter e remover contaminantes da superfície da membrana (SHI et al., 2014; SUTRISNA et al., 2022; TUMMONS et al., 2020). Destaca-se que a coalescência de gotículas de óleo, formando gotas maiores, podem ser removidas com maior facilidade da superfície da membrana pelo escoamento tangencial. Além disso, quando as gotículas coalescem, há um aumento da pressão crítica, reduzindo a penetração de óleo nos poros da membrana (HUANG; RAS; TIAN, 2018).

Para filtração que frontal, a pressão de operação pode afetar a incrustação por óleo de maneira mais intensa, pois com o aumento da concentração de óleo na interface membrana solução e por não ser uma partícula rígida, a gotícula de óleo pode se deformar e penetrar nos poros da membrana. Além disso, a coalescência de gotículas na superfície da membrana pode levar à formação de um filme contínuo de óleo na membrana, especialmente para membranas lipofílicas (HUANG; RAS; TIAN, 2018). Por isso, o controle das condições de operação durante o processo de filtração é fundamental para operações de longo prazo (SUTRISNA et al., 2022).

2.3.2. Modelos e mecanismos de incrustação

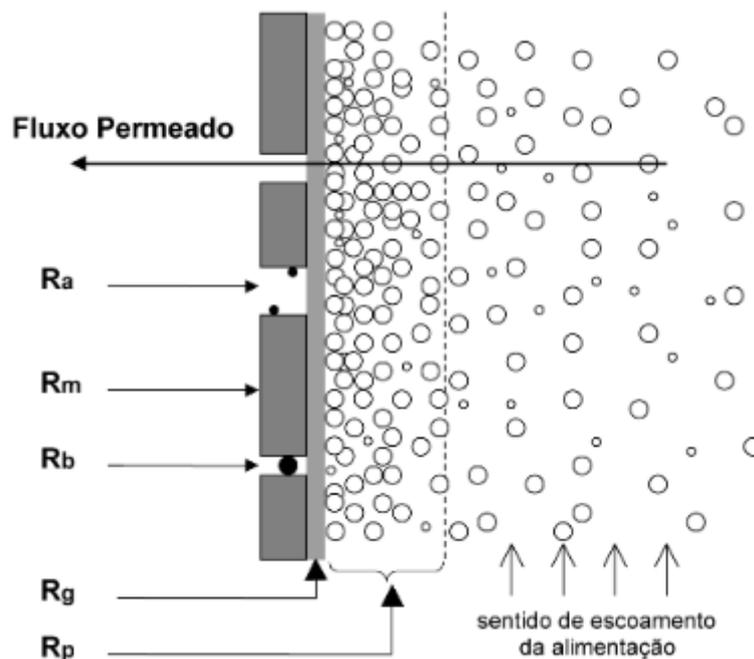
2.3.2.1. Modelo de resistências em série

A queda no fluxo de permeado é consequência direta da polarização de concentração e das incrustações, que representam resistências adicionais à transferência de massa através da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Assim, a resistência total no modelo de Darcy, equação 4, pode ser substituída pelo somatório das resistências presentes na membrana, como apresentado na equação abaixo:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_m + R_a + R_b + R_g + R_p)} \quad (10)$$

sendo R_m a resistência da membrana, R_a a resistência adicional devido à adsorção, R_b a resistência do bloqueio dos poros, R_g a resistência da camada gel e R_p a resistência imposta pela polarização de concentração. A Figura 11 apresenta uma ilustração do fenômeno descrito.

Figura 11. Resistências à transferência de massa em PSM, provocadas pela incrustação e polarização de concentração.



Fonte: HABERT et al. (2006)

As propriedades da membrana, da solução e o regime de escoamento farão com que as resistências contribuam em proporções distintas. As propriedades físico-químicas e de superfície da membrana e suas interações com a solução vão influenciar o processo de adsorção nos poros e na superfície da membrana. O modelo de resistência em série permite quantificar a incrustação reversível e irreversível durante o processo de filtração (HUANG; RAS; TIAN, 2018).

As várias resistências vão contribuir de maneira diferente para a resistência total em função da natureza da membrana, das espécies em solução ou suspensão e das condições de operação do sistema (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Durante a filtração de emulsões de óleo em água, é necessário otimizar as condições de operação para obter um alto fluxo de permeado e prevenir incrustações irreversíveis na membrana (HUANG; RAS; TIAN, 2018).

2.3.2.2. Modelos de bloqueio de poro e torta de filtração

O modelo de Hermia tem sido amplamente utilizado para descrever a tendência de incrustação de membrana em água oleosa (LUAN et al., 2022; NANDI et al., 2010; NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2010; VIRGA et al., 2022; ZHANG et al., 2020). O modelo de incrustação também pode ser usado para medir a severidade da deposição de óleo na membrana, assim como avaliar a melhoria alcançada com o uso de membranas modificadas (GIRO MAITAM; NICOLINI; DE ARAUJO KRONEMBERGER, 2022). A equação generalizada para o modelo de Hermia é apresentada na equação (11).

$$\frac{d^2 t}{dV^2} = K \cdot \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (11)$$

sendo V o volume do permeado, t o tempo de permeação, K o coeficiente fenomenológico para filtração convencional e n um índice geral que assume valores diferentes dependendo do mecanismo de incrustação. O modelo de bloqueio de poros e de torta de filtração foram elaborados para explicar os mecanismos de incrustação por partículas. Quatro modelos foram propostos: bloqueio total de poros, obstrução de poros, bloqueio parcial de poros e torta de filtração.

O modelo de bloqueio dos poros (n=2) descreve a situação em que o tamanho da partícula é maior que o tamanho de poro da membrana; dessa forma, quando a partícula é depositada na superfície da membrana há um bloqueio do poro da membrana sem sobreposição, reduzindo o número de canais de filtração. O modelo de obstrução de poros

(n=1,5) descreve a deposição ou adsorção de partículas nas paredes dos poros da membrana, reduzindo o tamanho do poro (BRIÃO; TAVARES, 2012).

Já o bloqueio parcial de poros (n=1) admite que apenas algumas das partículas responsáveis pela incrustação estão em contato direto com a membrana, enquanto outras estão depositadas uma em cima das outras. O modelo de torta de filtração (n=0) descreve a deposição de múltiplas camadas de partícula na superfície da membrana, formando uma torta de particulados filtrante e, conseqüentemente, adicionando uma nova resistência ao fluxo de permeado (DICKHOUT et al., 2017; HUANG; RAS; TIAN, 2018; SHI et al., 2014, p. 201; TUMMONS et al., 2020). A Tabela 2 lista as equações linearizadas dos modelos de Hermia para filtração convencional e diferentes valores de n.

Tabela 2. Formas linearizadas dos modelos de Hermia para diferentes valores de n.

n	Classificação dos modelos	Equação linearizada	Ilustração do fenômeno
2	Bloqueio de poros	$\ln\left(\frac{1}{J}\right) = \ln\left(\frac{1}{J_0}\right) + K \cdot t$	
1.5	Obstrução de poros	$\left(\frac{1}{J}\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{J_0}\right)^{1/2} + K \cdot t$	
1	Bloqueio parcial de poros	$\left(\frac{1}{J}\right) = \left(\frac{1}{J_0}\right) + K \cdot t$	
0	Torta de filtração	$\left(\frac{1}{J^2}\right) = \left(\frac{1}{J_0^2}\right) + K \cdot t$	

Para esses modelos específicos de incrustação, é importante salientar que as partículas incrustantes que possuem uma forte capacidade de adsorção e as que se aderem fortemente nas paredes dos poros da membrana podem desempenhar um papel significativo no processo de formação das incrustações de caráter irreversível. Em contrapartida, aquelas partículas que não possuem essa mesma afinidade podem ser removidas com relativa facilidade por meio de técnicas de limpeza apropriadas, o que as torna responsáveis pela formação das incrustações reversíveis.

Devido a simplicidade, os modelos de Hermia podem variar no ajuste dos dados experimentais de uma filtração. Diferentes fatores, como o aparato experimental, as propriedades do fluido e a interação fluido-membrana, podem influenciar no ajuste do modelo. Além disso, a filtração de emulsões pode apresentar uma complexidade superior

àquela que os modelos clássicos de incrustação de Hermia conseguem descrever. Isso se deve ao fato de que as gotículas de óleo são deformáveis, podendo interagir com a superfície da membrana e os modelos não consideram o transporte dos agentes incrustantes no sentido inverso ao fluxo de permeado (HUANG; RAS; TIAN, 2018; TUMMONS et al., 2020). Assim, diversos autores adaptaram os modelos de Hermia para melhor ajustar os dados utilizados (CORBATÓN-BÁGUENA et al., 2016; GOMES et al., 2021; PEREIRA et al., 2023; VIRGA et al., 2022). Entretanto, como citado anteriormente, no tratamento de emulsões de óleo em água, os modelos de Hermia conseguem ser ajustado de maneira adequada aos dados experimentais.

2.3.2.3. Camada gel

Outro mecanismo que tenta explicar a incrustação na membrana por óleo emulsionado é o de camada gel. A formação da camada gel ocorre pela consolidação de uma camada concentrada de partículas próximas à superfície da membrana, iniciada pela polarização de concentração. A transição entre a polarização e incrustação ocorre quando as forças de atração eletrostática são maiores que as de repulsão. A formação da camada gel ocorre na condição de fluxo limite e define, o fluxo de permeado máximo que pode ser obtido no estado estacionário (SHI et al., 2014).

TUMMONS et al. (2020) avaliaram diferentes estudos sobre a formação da camada gel por óleo emulsionado. Os autores destacam que a camada gel formada por óleo é compressível com o aumento da pressão hidráulica e que as gotas da camada gel apresentam um maior tamanho médio e distribuição mais dispersa que observada na alimentação.

2.4. TÉCNICAS DE MITIGAÇÃO DE INCRUSTAÇÃO

A mitigação das incrustações durante a separação de emulsão óleo-água por membrana tem sido o foco de diversas pesquisas e revisões de literatura (HUANG; RAS; TIAN, 2018; SUTRISNA et al., 2022; TUMMONS et al., 2020). Como discutido anteriormente, as incrustações são afetadas pelas propriedades da alimentação, da membrana e das condições operacionais. Dessa forma, diferentes técnicas são estudadas para mitigar e prevenir a formação das incrustações. De maneira geral, a minimização das incrustações pode ser analisada por diferentes técnicas de limpeza e modificações nas membranas. Os tópicos a seguir discutirão técnicas convencionais e não-convencionais

de limpeza de membranas, assim como, algumas das modificações de membranas que visam a mitigação das incrustações.

2.4.1. Limpeza física

Um dos métodos mais comuns para o controle das incrustações em membranas é a retrolavagem, onde a direção do fluxo de permeado é invertida para remover partículas acumuladas nos poros e na superfície da membrana, podendo ser usado o próprio permeado, água deionizada ou ar (TUMMONS et al., 2020; ULLAH et al., 2021). Usualmente, utiliza-se o permeado da filtração, visto que água deionizada será custoso para uma operação em larga escala e ar pode causar ressecamento da membrana e levar a problemas de integridade (ULLAH et al., 2021).

Apesar de ser um método de limpeza vantajoso em relação à limpeza química, que pode danificar a membrana, a retrolavagem não é aplicada em membranas planas devido à sua estrutura. Em membranas de fibra oca deve-se assegurar que as fibras possuem resistência mecânica suficiente para manterem a integridade durante o processo de retrolavagem. Os parâmetros operacionais mais importantes na utilização dessa técnica são a duração, fluxo e frequência.

A limpeza de membrana pneumática é chamada aspersão de ar, limpeza de ar ou borbulhamento de ar. O ar é usado para limpeza direta ou para aumentar o fluxo nas etapas de filtração como lavagem com água/ar. O processo de limpeza pneumática tem as vantagens de baixo custo de manutenção, fácil integração em sistemas existentes e dispensa agentes de limpeza. No entanto, as desvantagens do borbulhamento de ar incluem eficácia de limpeza limitada e altos custos de bombeamento. Uma combinação de borbulhamento de ar e limpeza por retrolavagem hidráulica é comumente usada em biorreator com membranas e em módulos em espiral de NF para reduzir a bioincrustação (LIN; LEE; HUANG, 2010). Entretanto, recentemente essa técnica tem sido avaliada para remoção de incrustações de óleo. A retrolavagem com ar pressurizado, por um período curto de tempo (0,1 a 1 s), mostrou-se eficiente para a remoção de incrustações de óleo em membranas (ULLAH et al., 2021).

2.4.2. Limpeza química

Em geral, a limpeza química é uma maneira eficiente, fácil e rápida de restaurar o desempenho da membrana. Um método comum de lidar com a incrustação de membranas

é a limpeza regular de membranas fisicamente e/ou quimicamente incrustadas. O papel do agente de limpeza é de remover a incrustação da superfície da membrana e transportá-lo para o seio da solução. Essa técnica de limpeza pode ser conduzida de diferentes formas (LIN; LEE; HUANG, 2010):

- imersão direta das membranas na solução contendo o agente químico, trocando a alimentação original pela solução de limpeza;
- imergir as membranas em tanque com alta concentração do agente de limpeza;
- adição do químico na solução de alimentação;
- adição do agente de limpeza durante a etapa de limpeza física.

O agente de limpeza irá atuar dissolvendo, deslocando ou modificando quimicamente a incrustação. Esses compostos podem ser divididos em seis categorias: ácidos, alcalinos, oxidantes, surfactantes, quelantes e enzimas. Os principais agentes de limpeza são apresentados na Tabela 3 abaixo. A maioria dos agentes químicos utilizados na limpeza das membranas são comercialmente disponíveis e sua escolha dependerá dos componentes a serem removidos. Soluções comerciais de limpeza costumam ser uma mistura desses compostos, mas sua composição não é de conhecimento público (SHI et al., 2014).

Tabela 3. Principais agentes de limpeza e suas possíveis interações entre o agente e a incrustação.

Grupos	Exemplos	Função
Ácidos	HCl, HNO ₃ , H ₃ PO ₄ e ácidos cítrico	regular o pH, dissolução de compostos inorgânicos precipitados
Alcalinos	NaOH, KOH e Na ₂ CO ₃	regular o pH, altera a carga de superfície, hidrólise de proteínas e saponificação
Oxidantes	NaClO e H ₂ O ₂	oxidação de compostos orgânicos e desinfecção
Surfactantes	SDS, CTAB e Tween 20	dispersão de emulsões
Quelantes	EDTA	formação de complexos com metais e remoção de minerais
Enzimas	protease e lipases	remoção de substratos específicos

Fonte: Adaptado de SHI et al. (2014).

Durante a separação de emulsões óleo-água, a incrustação predominante é de compostos orgânicos. Os produtos químicos comumente utilizados em incrustações orgânicas são bases, oxidantes e surfactantes. No entanto, os agentes de limpeza podem danificar membranas e equipamentos (ULLAH et al., 2021). Dessa forma, deve ser feita

uma escolha do agente químico adequado, sua dosagem e o tempo de limpeza necessária para a remoção da incrustação, de modo a não degradar o material da membrana.

O hidróxido de sódio é o agente de limpeza mais comumente utilizado para membranas que sofreram incrustação durante a filtração de emulsão óleo-água. O hidróxido de sódio consegue dissolver ácidos carboxílicos e grupos funcionais fenólicos, suficiente para a limpeza de incrustações externas, que é tipicamente o caso de membranas incrustadas por óleo (SUTRISNA et al., 2022; ULLAH et al., 2021). Bases fortes também são responsáveis por saponificar óleos e gorduras, emulsificar materiais coloidais e regular o pH para o correto funcionamento de outros agentes (LIN; LEE; HUANG, 2010).

Os oxidantes como hipoclorito de sódio (NaOCl) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) são agentes de limpeza fortes. A principal função dos oxidantes é de desinfecção, ou seja, eliminação de microrganismos. Usualmente utiliza-se hipoclorito de sódio para desinfecção, devido ao baixo custo, solubilidade em água e facilidade de armazenamento. Apesar de o uso de agentes oxidantes ser bastante comum, esses compostos podem oxidar a superfície da membrana, reduzindo o tempo de vida da membrana (LIN; LEE; HUANG, 2010).

Outros agentes de limpeza comumente utilizados para remover incrustações provenientes da filtração de emulsões óleo e água são surfactantes como SDS, Tween 20 e CTAB. Eles ajudam a solubilizar e dispersar óleos e proteínas presentes na superfície da membrana. Para a limpeza da membrana, as concentrações de detergente são geralmente mantidas acima da concentração micelar crítica (CMC), e o processo de formação de micelas é reconhecido como um componente chave do processo de purificação. A CMC é quando as moléculas de surfactante na solução aquosa se agregam em micelas, com a região hidrofílica em contato com a água circundante e o região hidrofóbica voltada para o interior da micela (LIN; LEE; HUANG, 2010).

Os tensoativos catiônicos, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB), são carregados positivamente e consistem em grupos amino ou nitrogênio quaternário. Eles podem ser usados com produtos de limpeza ácidos, mas geralmente são insolúveis em soluções alcalinas. Sua principal desvantagem é que eles podem ser fortemente adsorvidos a membranas carregadas negativamente, carga superficial comumente presente na superfície das membranas (LIN; LEE; HUANG,

2010). WESCHENFELDER et al. (2019) investigaram o efeito de DTAB na filtração de água produzida em membranas de cerâmica e verificaram que o surfactante favoreceu a adesão de óleo na superfície da membrana, reduzindo o fluxo de permeado. Por outro lado, ULLAH et al. (2021) verificaram na literatura que CTAB apresentou maior eficiência durante o processo de limpeza de membranas de NF do que o SDS.

Os tensoativos aniônicos têm uma carga negativa quando se dissociam em água, como sabões domésticos (geralmente sais de ácidos carboxílicos) e dodecil sulfato de sódio (SDS). Os tensoativos não iônicos, como Tween 20, geralmente possuem longas cadeias de grupos hidrofílicos combinados com cadeias de álcool. Substâncias não iônicas não são afetadas por cátions metálicos, portanto podem ser usadas em água com elevada dureza. Eles são comumente usados em produtos de limpeza mistos formulados para incrustações orgânicas porque são estáveis em soluções ácidas e alcalinas (LIN; LEE; HUANG, 2010).

2.4.3. Ultrassom

A limpeza de membranas por ultrassom utiliza sons em alta frequência para agitar o meio aquoso. O ultrassom produzido por transdutores em um ambiente líquido se move em uma série de ondas de compressão e rarefação (LIN; LEE; HUANG, 2010; ULLAH et al., 2021). O mecanismo de atuação do ultrassom é complicado. A literatura sugere que a vibração em alta frequência, cavitação ultrassônica, fluxo acústico e efeito térmico sejam os principais mecanismos (ZHANG et al., 2019).

A cavitação ultrassônica promove ondas de choque absorvidas pelo sistema de fluido, causando bolhas de cavitação espalhadas pela superfície da membrana. A movimentação dessas bolhas são responsáveis pela movimentação de partículas e formação de rachaduras na camada de polarização de concentração ou na torta, facilitando a sua retirada pelo fluxo de líquido e mitigando a incrustação (SHI et al., 2014; ZHANG et al., 2019). No caso de incrustação por óleo, o ultrassom interrompe a dupla camada elétrica ao redor das gotículas de óleo para desmulsificá-las e aumentar a energia de interação entre as gotículas de óleo (ULLAH et al., 2021).

O efeito do ultrassom na redução da incrustação tem sido estudado principalmente durante o processo de filtração ou como uma etapa de limpeza da membrana. Essa técnica tem se destacado em sistemas de UF e MF, especialmente em membranas planas, pela facilidade de adaptação dos sistemas (SHI et al., 2014; ZHANG et al., 2019). Dois

parâmetros importantes na geração de ultrassom são a frequência e a intensidade de saída, preferidas frequências mais baixas e intensidades de saída mais altas.

A literatura sugere que o aumento da potência empregada leva a um acréscimo na capacidade de limpeza das membranas. Entretanto, ao se tratar de emulsões óleo-água o aumento de potência pode levar a formação de gotículas de óleo menores, reduzindo a rejeição (SHI et al., 2014; ULLAH et al., 2021). Dessa forma, sistemas de ultrassom apresentam maior eficiência em emulsões quando empregados de forma intermitente ou durante a etapa de limpeza.

Uma preocupação da aplicação de ultrassom para a limpeza de membranas está relacionada a capacidade de o material da membrana manter sua integridade. ULLAH et al. (2021) destacam que a limpeza deve ser apenas usada para membranas com morfologia integral, feita de apenas um material, visto que as membranas compostas podem se desintegrar. Entretanto, FU et al. (2021) verificaram que após 60 min de limpeza em ultrassom, membranas de PTFE, PP e PVDF recobertas com PDA-PEI não apresentaram mudanças nas medidas de ângulo de contato, sugerindo que as membranas foram resistentes a limpeza por ultrassom.

2.5. MODIFICAÇÕES DE MEMBRANAS

Uma forma eficiente de reduzir as incrustações ao óleo é modificar as membranas, de forma a aumentar a hidrofiliabilidade da superfície ou reduzir a rugosidade deixando as membranas resistentes a incrustação (TANUDJAJA et al., 2019). A modificação das membranas também pode alterar as propriedades de transportes das membranas. Dessa forma, é preciso aliar o aumento da resistência as incrustações com as modificações nas propriedades de transporte.

Diversas técnicas são exploradas para modificar membranas poliméricas. Entre elas, destacam-se (YAN et al., 2020; ZOUBEIK et al., 2018):

- **mistura de polímeros** – incorporação de diferentes polímeros para otimizar as propriedades da membrana;
- **misturas de partículas** – incorporação de partículas ou nanopartículas, como por exemplo partículas inorgânicas, MOF e óxidos de grafeno, de forma a alterar a matriz polimérica e alterar suas propriedades físico-químicas;

- **recobrimento** – aplicação de camadas adicionais na superfície da membrana buscando melhorar a hidrofiliabilidade e resistência a incrustações;
- **polimerização interfacial** – reações químicas na interface da membrana para introduzir grupos funcionais;
- **tratamento por plasma e UV** – processos de ativação superficial para alterar a estrutura química da membrana.

No caso de membranas cerâmicas, outras técnicas podem ser utilizadas. A seguir, apresenta-se uma lista das principais modificações em membranas cerâmicas, destacando suas características e efeitos (CHEN; HEIJMAN; RIETVELD, 2021; EWIS et al., 2021; USMAN et al., 2021):

- **mistura ou dopagem** – introdução de outros materiais como metais ou óxidos específicos, pode alterar as propriedades químicas e físicas da membrana cerâmica;
- **enxerto químico** – esta técnica é baseada em compostos que podem ser adicionados à superfície da membrana e ligados ao grupo hidroxila dos óxidos.
- **deposição química a vapor** – consiste na deposição de uma camada sólida, que ocorre por reações químicas em meio gasoso a alta temperatura;
- **sol-gel** – técnica baseada na deposição do sol precursor no suporte da membrana para formação da camada filtrante (por exemplo, por revestimento por imersão ou centrifugação) ou moldado em um recipiente adequado com o formato desejado para obter a membrana;
- **recobrimento** – aplicação de uma fina camada de material, muitas vezes polímeros, nanopartículas e surfactantes, na superfície do material cerâmico, buscando alterar suas propriedades de transporte e superfície.

Como esta tese avalia o recobrimento de membranas, este tópico será discutido em detalhes.

2.5.1. Recobrimento superficial de membranas

Como as propriedades de superfície apresentam papel crucial durante o processo de separação, diversos trabalhos têm dado atenção para a modificação de superfície das membranas. Propriedades de superfície como molhabilidade, carga superficial e

rugosidade são fatores importantes no desempenho de separação e na resistência a incrustação das membranas (YANG et al., 2015; ZOUBEIK et al., 2018).

Buscando melhorar as propriedades de separação, modificações para aumento das características hidrofílicas das membranas são largamente adotadas (YAN et al., 2020). Para isso, diferentes compostos vêm sendo pesquisados como nanopartículas metálicas, óxidos metálicos, orgânicos e outros.

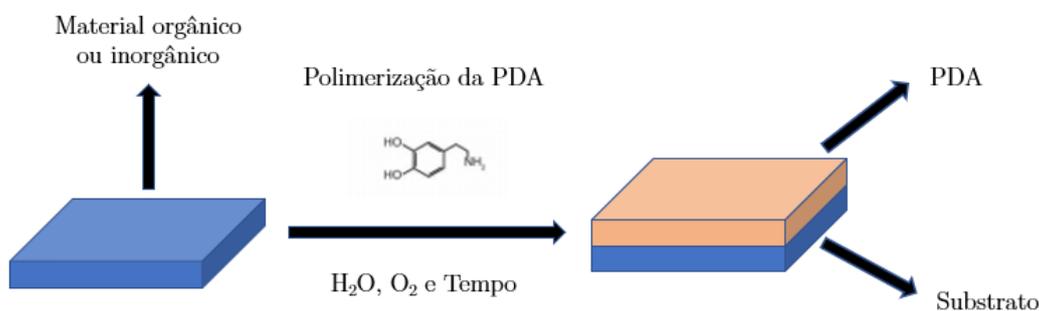
Como apresentado anteriormente, diferentes rotas podem ser utilizadas para a modificação das superfícies das membranas. Conforme YAN et al. (2020) relatam, a aderência física desses materiais à membrana é limitada pela compatibilidade entre o composto introduzido e a superfície da membrana. A capacidade adesiva entre o componente adicionado à superfície da membrana é uma das principais preocupações dessa estratégia (WANG et al., 2019). Devido muitas vezes a baixa interação, a camada de revestimento pode ser removida pela turbulência do escoamento, etapas de limpeza e a retrolavagem (EWIS et al., 2021; YAN et al., 2020).

Dentro desse contexto, modificações da superfície da membrana utilizando a rota química, por materiais adesivos, como o método *mussel-inspired*, para fixação dos compostos anteriormente mencionados tem se mostrado promissores. Esse método é inspirado pela capacidade adesiva da secreção de mexilhões (KWON; BETTINGER, 2018; WANG et al., 2019; YAN et al., 2020).

Essa técnica consiste na auto polimerização da dopamina (DA) sendo capaz de se ligar a diversas superfícies. Além disso, o recobrimento com poli(dopamina) (PDA) apresenta elevado potencial de pós-modificação, pois a combinação do grupo catecol e amina primária permitem a interações de coordenação, π - π *stacking*, ligações de hidrogênio, atração eletrostática e ligações covalentes (KWON; BETTINGER, 2018; WANG et al., 2019; YANG et al., 2015), permitindo assim a adição de outros compostos à superfície das membranas. Essa técnica ainda apresenta facilidade de deposição, assim como versatilidade para diversas aplicações (YANG et al., 2015).

A polimerização da dopamina ocorre espontaneamente pela oxidação da dopamina em meio aquoso pH levemente básico (pH > 7,5). Esse método de recobrimento pela síntese da PDA é vantajoso por ser feito em meio aquoso, com condições brandas de reações e é compatível com outros substratos como metais, óxidos e polímeros (KWON; BETTINGER, 2018), sendo apresentado esquematicamente na Figura 12.

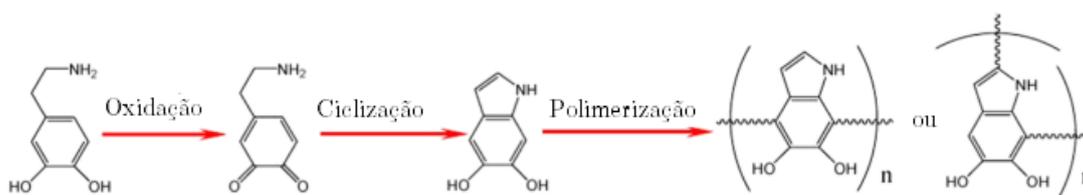
Figura 12. Recobrimento com poli(dopamina) em um substrato.



Fonte: Adaptado de KWON et al. (2018).

Para o protocolo de recobrimento mais comum, oxidação aeróbica em solução tampão de TRIS ou fosfato, o mecanismo de auto polimerização é conhecido, e esquematicamente apresentado na Figura 13. Sugere-se que o grupo catecol e a reticulação formada pela auto oxidação sejam os principais responsáveis pela capacidade de adesão em diversas superfícies promovendo condições para modificações futuras (LEE et al., 2007; YAN et al., 2020; YANG et al., 2015).

Figura 13. Mecanismo de polimerização da dopamina em poli(dopamina) em meio de Tris-HCl.



Fonte: Adaptado de YANG et al. (2015).

Apesar da facilidade do recobrimento com poli(dopamina), seu mecanismo de polimerização não é totalmente compreendido, pois sua estrutura pode variar com as condições de reação (DING; FLOREN; TAN, 2016). Entretanto, a fase crucial na formação do revestimento de poli(dopamina) é a oxidação da dopamina em dopamina quinona. Mudanças nas condições experimentais tais como pH, concentração de

dopamina, superfície aderente e solvente podem alterar a taxa de formação e deposição da PDA (LAKSHMINARAYANAN; MADHAVI; SIM, 2018).

Além do oxigênio dissolvido, outros elementos podem levar a oxidação da dopamina em dopamina quinona, permitindo que o recobrimento com PDA seja realizado sob uma variedade de condições experimentais (LAKSHMINARAYANAN; MADHAVI; SIM, 2018). A maioria das alterações de PDA utiliza membranas poliméricas como base e envolve a co-deposição de dopamina (DA) juntamente com outros reagentes para facilitar a presença de grupos funcionais na superfície da membrana (SHI et al., 2016; WANG et al., 2015; ZHANG et al., 2020), o que pode demandar até 24 horas e pode ser inviável para aplicações industriais. Buscando reduzir o tempo de recobrimento, diferentes técnicas vêm sendo estudadas na literatura.

ZHOU et al. (2014) avaliaram o impacto da temperatura e da agitação vigorosa na formação do filme de PDA em materiais médicos. Os autores constataram que o filme gerado após 30 minutos de deposição, sob uma agitação de 300 rpm e a uma temperatura de 60 °C, apresentava características comparáveis às de um filme produzido em 24 horas em um shaker, evidenciando como a mudança nas condições experimentais pode afetar a formação do filme depositado.

PONZIO et al. (2016) investigaram o uso de periodato de sódio, peroxodissulfato de amônio e sulfato de cobre no recobrimento de superfícies. Os autores demonstraram que o periodato de sódio foi capaz de gerar um filme com espessura de 90 nm após duas horas de recobrimento a 70 °C. Com base nessa condição experimental, LUO e LIU (2017) avaliaram o efeito do periodato de sódio na oxidação da poli(dopamina) durante a preparação do recobrimento de membranas de PVDF, em comparação com a oxidação realizada com O₂. As membranas foram testadas em um sistema de filtração a vácuo, resultando em um fluxo de água pura de 11.934 L.h⁻¹.m⁻² para a membrana com PDA oxidada por periodato de sódio por duas horas. No entanto, ao realizar a filtração de uma emulsão de óleo diesel em água, o fluxo obtido foi de 850 L.h⁻¹.m⁻², evidenciando uma queda significativa em relação ao fluxo de água inicial.

BUCHER et al. (2017) estudaram o impacto do tempo de recobrimento da poli(dopamina) em membranas de poli(éster sulfona). Os autores observaram que as membranas submetidas a um período de deposição de 4 horas apresentaram o fluxo de permeado de água pura mais elevado, atingindo 5.729 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, o que corresponde

a um incremento de 10% em relação à membrana não modificada. Em experimentos com escoamento tangencial utilizando albumina sérica bovina (BSA), os pesquisadores constataram que a membrana recoberta com PDA apresentou uma menor redução no fluxo de permeado ao longo de 60 minutos de filtração.

Agentes oxidantes como permanganato ou peróxido de hidrogênio são usados para reduzir o tempo necessário para modificação da superfície da membrana com PDA. ZHU et al. (2018) desenvolveram uma metodologia para acelerar a deposição de PDA sobre membranas de poli(acrilonitrila) usando cloreto de ferro (III)/peróxido de hidrogênio ($\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) sob condições ácidas. Os íons Fe (III) na presença de peróxido de hidrogênio geram radicais hidroxila que possuem alta capacidade oxidativa, aumentando as taxas de polimerização e deposição, e formando uma membrana composta PAN-PDA estável em 1 h de reação. As membranas modificadas com PDA exibiram uma permeabilidade à água de $17,5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ e retenção de corante de $> 98\%$.

GAO et al. (2019) usaram uma solução de CuSO_4 e H_2O_2 para acelerar a deposição de PDA em uma superfície de membrana cerâmica e reduzir o tempo de deposição. A membrana exibiu super-hidrofobicidade no ar e boa estabilidade em vários solventes.

Buscando facilitar o recobrimento de membranas cerâmicas, XIONG et al. (2022) depositaram dinamicamente uma camada de PDA sob condições de alta temperatura em uma membrana tubular de cerâmica para reduzir o tempo de revestimento. Este método de deposição foi realizado em um sistema de filtração com escoamento tangencial usando uma solução de DA (1 mg.mL^{-1}), CuSO_4 (5 mM) e H_2O_2 (19,6 mM) dissolvidos a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ em solução tampão Tris-HCl (pH 8,5, 50 mM). Foi usado uma velocidade de escoamento de 4 m.s^{-1} e diferença de pressão através da membrana de 4 bar. As membranas preparadas e originais exibiram fluxos de água pura de $151 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e $173 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, respectivamente. Na avaliação das propriedades antiincrustantes da membrana, observou-se que a membrana preparada demonstrou o maior fluxo estável para a filtração de xarope redissolvido de açúcar mascavo.

WANG et al. (2023) investigaram a deposição de PDA em membranas cerâmicas utilizando permanganato de potássio (KMnO_4). Os autores observaram a formação de uma camada de PDA com espessura de 43 nm sobre uma membrana plana de alumina em um intervalo de apenas 10 minutos, ao introduzirem KMnO_4 para promover a oxidação da PDA e, conseqüentemente, aumentar a velocidade de polimerização. A eficiência de

rejeição do corante vermelho Congo pela membrana composta foi significativamente aprimorada, passando de 47,7% para 80,4%, enquanto o fluxo de permeado apresentou uma redução de 524 L.h⁻¹.m⁻² para 429 L.h⁻¹.m⁻².

ZHOU et al. (2024) investigaram o tempo de deposição de PDA e poli(etilenoimina) (PEI) em membranas cerâmicas de óxido de zircônio, seguido pela deposição de nano-sílica na camada co-depositada de PDA/PEI. Os autores relataram que, após 8 horas de deposição, não ocorreram alterações significativas na quantidade de material depositado na superfície da membrana. O desempenho da membrana foi avaliado na filtração de óleo de soja em água, emulsificado com dodecil sulfato de sódio (SDS). A permeância da membrana modificada aumentou em 1,5 vezes, medindo 159 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, enquanto a membrana não modificada, que alcançou 104 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, e a rejeição ao óleo foi de 99%.

A partir da avaliação de diversos trabalhos da literatura foi possível notar que embora novas técnicas de modificação das membranas de PDA tenham sido desenvolvidas, a maioria dos estudos foram conduzidos com longos tempos de preparo ou com diferentes etapas de modificação da membrana, o que pode dificultar o escalonamento. Além disso, há crescente preocupação com os custos associados às modificações para permitir uma mudança de escala na aplicação dessas membranas. Desse modo, é necessário realizar um estudo buscando entender os efeitos das condições de deposição da PDA em membranas e avaliar os efeitos dessas mudanças no desempenho do tratamento de emulsões de águas oleosas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Membrana comercial de poli(fluoreto de vinilideno) 100 kDa (PVDF, HFM-180, STERLITECH, USA). Para o preparo das membranas de fibra oca de alumina, utilizou-se alumina em pó comercial (Solotest, Brasil) com tamanho médio de partícula de 4 μm . A solução polimérica foi então preparada usando N-metil-2-pirrolidona (NMP, Isofar) como solvente, polietersulfona com uma massa molar média de $63.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PES, Solvay Veradel 3000P) como ligante polimérico e poli(vinilpirrolidona) (PVP, K90, Sigma-Aldrich) como aditivo dispersante.

Cloridrato de dopamina (DA), tris (hidroximetil) aminometano (TRIS-HCl) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA). O dodecilsulfato de sódio (SDS), o ácido clorídrico, cloreto férrico, permanganato de potássio e hexano foram adquiridos da Neon, Ltd. (Brasil). O petróleo bruto (gravidade 28° API) utilizado na preparação da emulsão foi fornecido pela Petrobras.

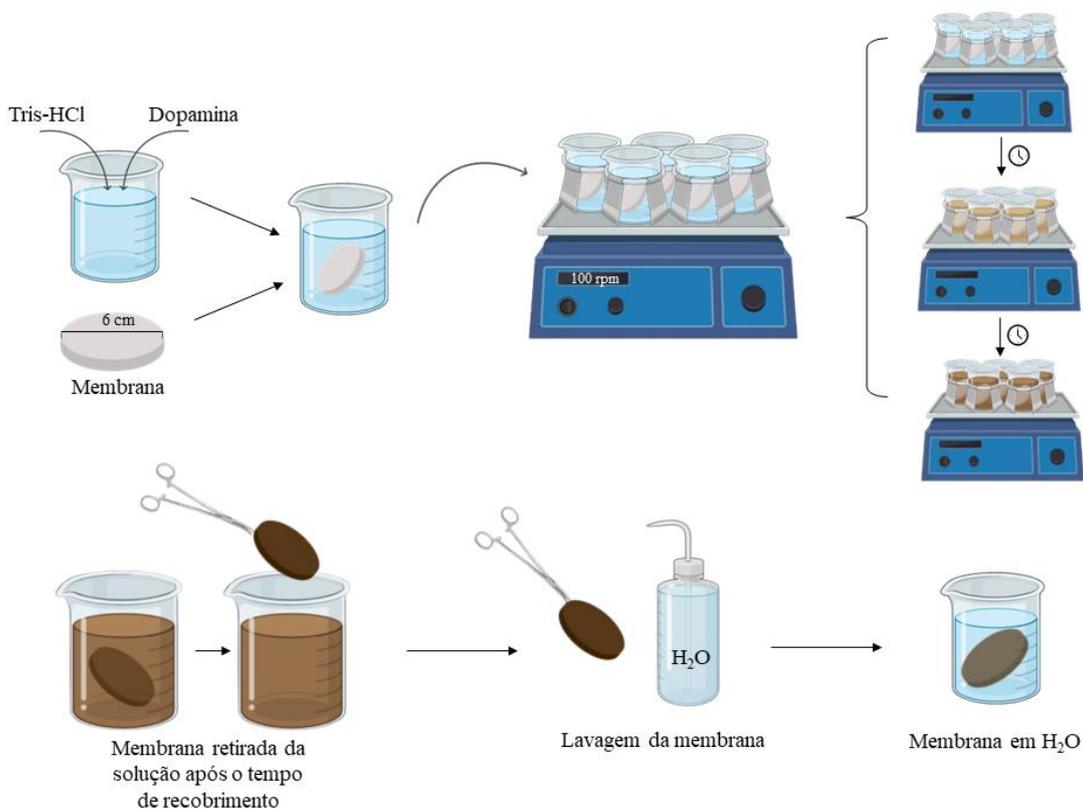
3.2. RECOBRIMENTO POR IMERSÃO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

A membrana de ultrafiltração de PVDF (100 kDa) foi cortada em discos de 6 cm de diâmetro e imersa em água destilada durante a noite. A solução de recobrimento de PDA foi preparada dissolvendo cloridrato de dopamina em uma solução tampão de 40 mM de Tris-HCl em pH 8,5, condição de polimerização comumente utilizada na literatura (LIEBSCHER, 2019; RYU; MESSERSMITH; LEE, 2018). O pH da solução de Tris-HCl foi ajustado antes da adição do cloridrato de dopamina com solução de HCl ou NaOH para o valor desejado.

Os cupons de membrana foram adicionados a um bécher contendo 150 mL de uma solução tampão de Tris-HCl e 2 g/L de cloridrato de dopamina para a deposição de uma camada funcional de PDA na membrana plana de PVDF. Uma velocidade de agitação de 150 rotações por minuto e uma temperatura de 25°C foram utilizadas durante todas as etapas de modificação. As membranas foram preparadas com os seguintes tempos de deposição de PDA: 2 h, 4 h, 8 h, 18 h e 24 h. Após o tempo desejado de recobrimento, as

membranas foram retiradas do bécher, lavadas com água destilada e armazenadas em água destilada. A Figura 14 apresenta um esquema ilustrativo da metodologia de recobrimento por imersão das membranas poliméricas de PVDF utilizada.

Figura 14. Ilustração esquemático da deposição por imersão de PDA nas membranas planas de PVDF.



3.3. PREPARO DAS MEMBRANAS DE FIBRA OCA DE ALUMINA

Foram produzidas membranas de fibra oca de alumina para microfiltração por inversão de fases e sinterização, com base na metodologia utilizada por Barbosa et al. (2024). A solução polimérica foi preparada dissolvendo os polímeros em solvente sob agitação mecânica de alta velocidade. Em seguida, a alumina em pó foi adicionada gradualmente e agitada por 48 horas para garantir dispersão adequada. Após a desgaseificação durante a noite num reservatório de aço inoxidável.

Em seguida, a suspensão foi pressurizada com nitrogênio e extrusada através de uma extrusora com dimensões específicas (3,8 mm de diâmetro externo e 1,6 mm de diâmetro interno) a uma vazão de 4,0 mL.min⁻¹. Foi utilizada uma distância de 3,5 cm

entre a extrusora e o banho de precipitação. Água foi utilizada tanto no banho de precipitação quanto como fluido interno no lúmen da fibra, a uma vazão de $3,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

As fibras ocas precursoras ou fibras verdes foram imersas em água por 24 horas para eliminar o solvente residual. Então, as amostras foram cortadas e secas ao ar à temperatura ambiente. As fibras verdes foram sinterizadas em forno elétrico tubular, utilizando um procedimento de temperatura em três estágios. Inicialmente, a temperatura aumentou gradativamente de 25 a 200 °C a uma taxa de $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e permaneceu nessa temperatura por 1 h. Em seguida, a temperatura foi elevada para 600 °C a uma taxa de $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantida por 2 h. Por fim, a temperatura foi elevada para 1.550 °C a uma taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantida por 4 h. O forno foi então resfriado lentamente até 25 °C. Os procedimentos esquemáticos das etapas utilizadas para a preparação de membranas de fibra oca de alumina são fornecidos na Figura 15. Um resumo das condições de fiação e sinterização é apresentado na Tabela 4.

Figura 15. Procedimentos esquemáticos das etapas utilizadas para preparação de membranas de fibra oca de alumina.

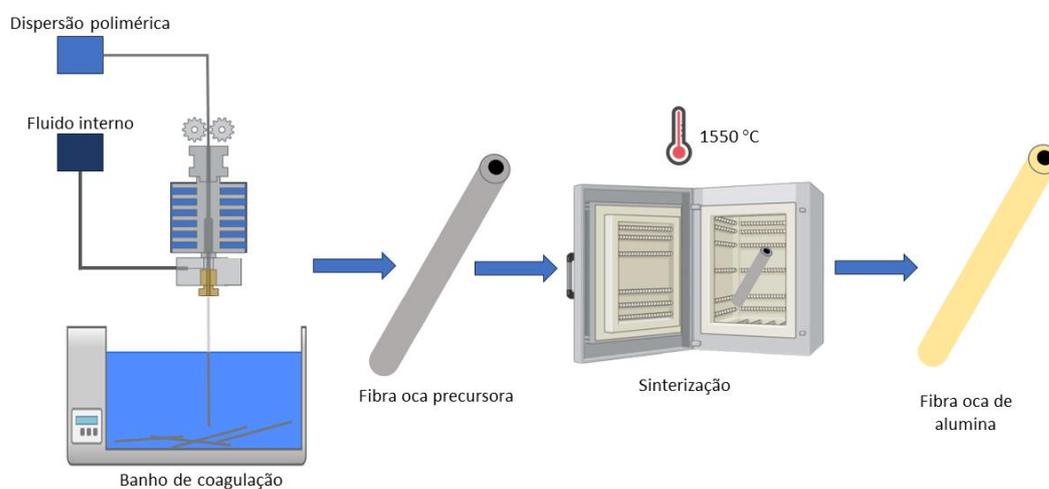


Tabela 4. Condições de preparo das membranas de fibra oca de alumina.

Solução polimérica	
Al ₂ O ₃ (m/m %)	45.0
Poli(étersulfona) (m/m %)	6.0
Poli(vinilpirrolidona) (m/m %)	0.5
N-metil-2-pirrolidinona (m/m %)	48.5
Parâmetros de fiação	
Taxa de extrusão (mL.min ⁻¹)	4.0
Taxa do fluido interno (ml.min ⁻¹)	3.0
Distância extrusora-banho (cm)	3.5
Precipitante interno e externo	Água microfiltrada
Temperatura de precipitação	Temperatura ambiente (25 °C)
Parâmetros de sinterização	
Temperatura de sinterização (°C)	1,550
Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	2/2/5
Platô de temperatura (°C)	200/600/1,500

3.4. ESTUDO DE DEPOSIÇÃO RÁPIDA DE PDA EM MEMBRANAS DE FIBRA OCA

Buscando reduzir o tempo de recobrimento das membranas e avaliar as condições de polimerização, estudou-se a variação da temperatura de recobrimento e o uso de outros agentes oxidantes. Para a deposição de uma camada funcional de PDA por imersão e sob agitação magnética, membranas de fibra oca foram imersas em uma solução tampão de Tris-HCl (40mM, pH 8,5) contendo cloridrato de dopamina (2 g/L). As membranas foram preparadas nas temperaturas de 25 °C e 45 °C.

Para as membranas preparadas com o agente oxidante permanganato de potássio, adicionou-se 1 g de Na_2CO_3 e 0,2 g de KMnO_4 a 1 L de água deionizada sob forte agitação. Em seguida, cloridrato de dopamina foi adicionado para preparar uma solução de 2 g/L, procedimento experimental utilizado por WANG et al. (2023) no desenvolvimento de membranas de cerâmica com PDA para nanofiltração. Logo após a adição da dopamina, as membranas foram imersas em solução.

Outro procedimento de deposição rápida de PDA estudado foi a combinação de cloreto férrico e peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Para esses experimentos ajustou-se o pH da solução de Tris-HCl para 3,5 utilizando HCl e adicionou-se FeCl_3 à solução obtendo uma solução de 3 mM. Em seguida, foi adicionado o peróxido de hidrogênio, obtendo uma concentração de 19,8 mM, para a geração dos radicais oxidativos sob a presença de catalisador Fe^{3+} . Então, a dopamina foi adicionada a solução para se obter uma concentração de 2 g/L (ZHU et al., 2018). Para os ensaios que utilizaram agentes oxidantes utilizou-se temperatura ambiente (25 °C).

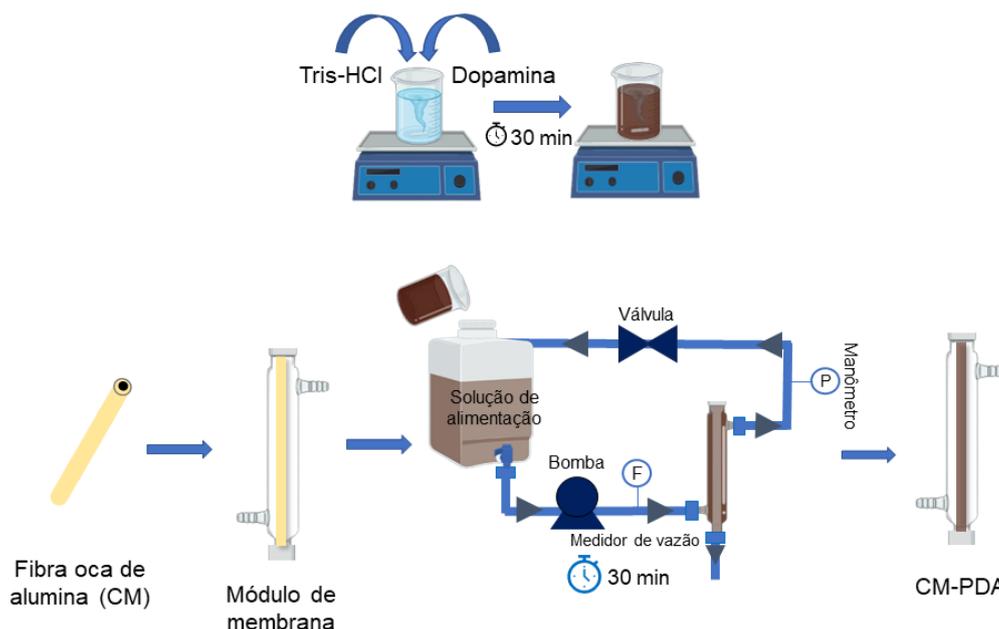
As membranas foram imersas na solução sob agitação, em placa de agitação magnética a 200 rpm, e retiradas nos tempos de 10, 20, 30 e 60 min. Em seguida, as membranas foram lavadas com água destilada, para remover partículas não aderidas na superfície da membrana, e colocadas para secar em temperatura ambiente. O método de recobrimento descrito se assemelha ao ilustrado pela Figura 14.

3.5. DEPOSIÇÃO DINÂMICA DE PDA EM MEMBRANAS DE FIBRA OCA DE ALUMINA

O dispositivo experimental utilizado para deposição dinâmica de PDA e filtração de escoamento tangencial é mostrado na Figura 16. Uma camada funcional de PDA foi depositada na superfície externa da membrana de fibra oca de alumina por polimerização oxidativa de dopamina.

Adicionou-se 2 g de cloridrato de dopamina a 1 L de solução tampão Tris-HCl (pH 8,5, 40 mM) sob agitação por 30 min, transformando-se em uma solução de coloração marrom escuro/preto durante esse período. A polimerização de DA foi realizada a 25 °C e 45 °C para avaliar os efeitos da temperatura de reação no desempenho das membranas resultantes.

Figura 16. Ilustração esquemático da deposição dinâmica de PDA na membrana de fibra oca cerâmica.



A solução preparada foi colocada no tanque de alimentação e circulando no casco da membrana (superfície externa da fibra oca) a uma vazão de 125 L.h^{-1} (número de Reynolds: 4.019). Um regime de fluxo turbulento foi escolhido para reduzir a espessura da camada de PDA depositada na superfície da membrana e obter melhor uniformidade ao longo do comprimento da fibra. Após 30 min, o sistema foi completamente drenado, enxaguado com água deionizada por 2 h para remover partículas soltas de PDA e as membranas revestidas dinamicamente resultantes foram denominadas CM-PDA25 e CM-PDA45, respectivamente.

3.6. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

A morfologia da membrana e a composição da superfície foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) equipada com Raios X de Energia Dispersiva (EDS) (modelo VEGA 3, TESCAN). Antes das análises, as membranas foram secas e armazenadas em dessecador. Para garantir que as amostras fossem condutoras, uma fina camada de ouro foi depositada por *sputtering*. A distribuição do tamanho de poro das membranas foi determinada pela análise das fotomicrografias da seção superficial das membranas, utilizando o programa Image J. As imagens de MEV foram convertidas para 8-bits (branco e preto), em que as áreas pretas representam os poros e as áreas brancas representam a superfície do sólido (ALMARZOOQI et al., 2016).

A Microscopia de Força Atômica (AFM, JPK Instruments, Alemanha) foi utilizada para analisar a rugosidade superficial das diferentes membranas. Foi utilizado o padrão de varredura da sonda no modo *Tapping*. As membranas foram mantidas em dessecador até o momento da análise para garantir que não houvesse água na superfície e nos poros da membrana. O ensaio foi conduzido ao ar e uma área medida de 10,0 μm x 10,0 μm . O software Gwyddion foi utilizado para analisar imagens e gerar gráficos 3D. A rugosidade da superfície (R_a), a rugosidade quadrática média (R_q), e a diferença vertical máxima entre os pontos mais altos e mais baixos (R_t) são apresentados como uma média de pelo menos três medidas nas membranas preparadas em iguais condições, e a barra de erro é o desvio padrão dentre esses resultados.

A estrutura química da superfície das membranas foi investigada através da análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com refletância total atenuada (ATR-FTIR, modelo Cary 630 FTIR, Agilent Technologies). Antes das análises, as membranas foram armazenadas em dessecador para remover a umidade. Os espectros foram determinados com 30 varreduras na região de 4.000-650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

O ângulo de contato (CA) da superfície das membranas mensura a hidrofiliicidade da superfície. As medidas foram realizadas em goniômetro (modelo OCA-15EC, Dataphysics) pelo método da gota séssil com uma gota d'água de 3 μL . Cada valor reportado é a média de pelo menos 4 medidas obtidas em membranas preparadas em condições iguais, e foram utilizados os valores das medidas dos ângulos do lado direito e esquerdo. As barras de erro representam o desvio padrão das medidas. Um ângulo de contato menor à água indica que a membrana tem uma superfície mais hidrofílica. Para as medidas de ângulo de contato dinâmico utilizou-se o mesmo aparelho e condições de operação. Entretanto, a análise era filmada e as medidas dos ângulos era realizada ao longo do tempo no programa Image J.

As propriedades mecânicas das membranas de fibra oca de alumina foram caracterizadas por um analisador de textura (modelo TA HD plus, Stable Micro Systems) através de um ensaio de flexão de três pontos com carga de 0,5 kN.

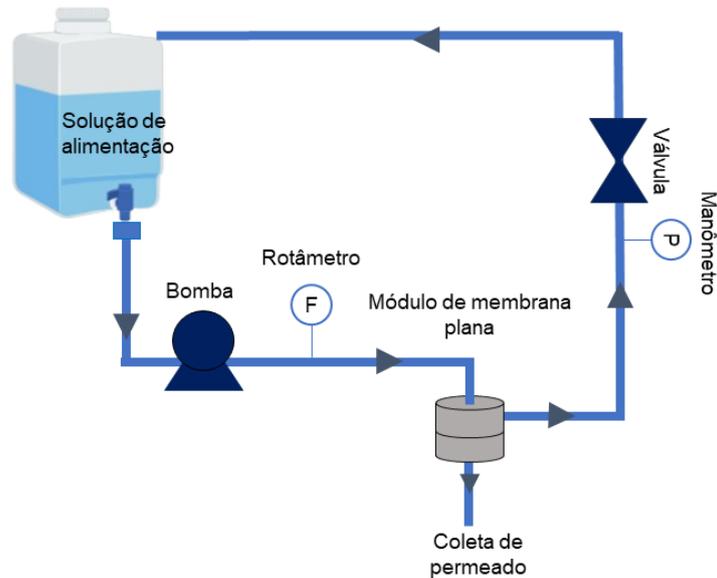
3.7. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA EMULSÃO DE ÓLEO EM ÁGUA

Para o preparo da emulsão de óleo em água, 2 L de água destilada foram aquecidos até 50 °C em placa de aquecimento. Em seguida, adicionou-se o óleo cru sob agitação em um misturador mecânico Ultra Turrax (Modelo T-50) a 11.000 rpm por 10 min. Durante os experimentos, a concentração de óleo foi determinada na alimentação e no permeado usando um espectrofotômetro UV-visível de feixe duplo a 257 nm (UV-2550, Shimadzu) (NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2009; NI et al., 2022; ZHANG et al., 2024; ZIN et al., 2019). A concentração média das emulsões preparadas foi de 100 mg.L⁻¹.

3.8. AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DAS MEMBRANAS

Os experimentos com as membranas planas foram realizados em um sistema de escoamento tangencial, com módulo de permeação radial, apresentados na Figura 17. O módulo de permeação possui área útil de 0,00282 m² e uma altura do distribuidor interno ajustável. Para as membranas de fibra oca de alumina, a configuração experimental é mostrada na Figura 16. A alimentação foi bombeada do tanque de alimentação para o lado da carcaça do módulo de membrana, e a permeação ocorreu de fora para dentro das fibras ocas durante a filtração.

Figura 17. Ilustração esquemática do sistema de permeação com escoamento tangencial para as membranas planas.



As correntes de retido e permeado retornavam ao tanque de alimentação. O fluxo de permeação e a rejeição de óleo foram medidos periodicamente em triplicata utilizando amostras do permeado. A pressão através da membrana (TMP) variou de 0,3 a 1,2 bar e a vazão de alimentação foi de 140 L.h⁻¹ e 125 L.h⁻¹, para o módulo de membrana plana e fibra oca, respectivamente. Para a membrana plana, a altura interna do distribuidor foi de 10mm, e assim o número de Reynolds para condições experimentais utilizadas para membrana plana e da fibra oca foram de 3.854 e 4.019, respectivamente. O fluxo de água pura foi medido nas mesmas condições. A permeância da água foi obtida a partir do coeficiente angular do gráfico fluxo de permeado vs. TMP. O fluxo de permeado foi calculado usando a Equação (12).

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (12)$$

sendo que J é o fluxo de permeação da membrana (L m⁻² h⁻¹), V é o volume do permeado coletado em um determinado intervalo de tempo (L), A é a área de filtração da membrana (m²) e Δt (h) é o intervalo de tempo de operação.

A rejeição (R,%) foi calculada usando a Equação (13):

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \cdot 100 \quad (13)$$

sendo que C_p e C_f são as concentrações de óleo (mg L^{-1}) nas soluções de permeado e alimentação, respectivamente.

Após cada experimento com água oleosa, a membrana era limpa. A limpeza foi realizada a partir da recirculação de 1 L de solução de dodecil sulfato de sódio de 1 g L^{-1} (SDS) durante 30 min no sistema, seguido do enxágue com 1 L de água deionizada para remover o agente de limpeza residual. Todos os experimentos de permeação e procedimentos de limpeza foram realizados sem retro-lavagem. Para avaliar o desempenho do antiincrustante, foram calculadas a taxa de recuperação de fluxo (FRR, %) e a redução relativa de fluxo (RFR, %) usando as Equações (14) e (15):

$$\text{FRR} = \left(\frac{J_r}{J_o} \right) \cdot 100 \quad (14)$$

$$\text{RFR} = \left(1 - \frac{J_p}{J_o} \right) \cdot 100 \quad (15)$$

sendo que J_0 é o fluxo de água pura da membrana antes da exposição à água oleosa, J_r é o fluxo de água pura da membrana limpa após exposição à água oleosa e J_p é o fluxo de água pura após a exposição à água oleosa e antes da limpeza.

4. RESULTADOS

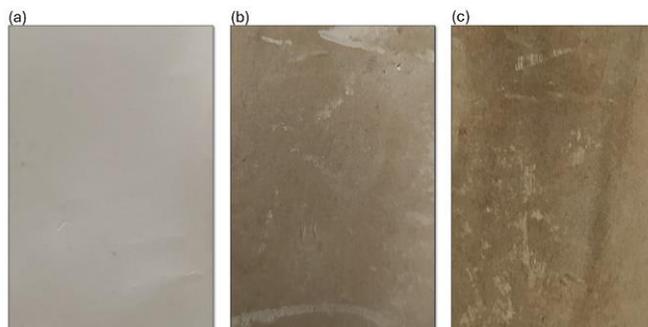
Esse capítulo apresentará os resultados obtidos nesta tese, divididos em três seções. Na primeira seção serão apresentados os resultados relativos às membranas poliméricas de PVDF. Em seguida, os resultados das membranas cerâmicas de fibra oca, e por fim, uma análise comparativa entre elas. Além disso, cada seção apresenta as conclusões parciais obtidas.

4.1. MEMBRANAS DE PVDF MODIFICADAS COM PDA POR IMERSÃO

4.1.1. Caracterização das membranas

Durante o processo de deposição da dopamina em superfícies, um dos primeiros sinais que indicam o sucesso da deposição é a detecção visual da alteração de cor. Especificamente, ao realizar o revestimento da membrana de PVDF, é possível notar a transição da tonalidade branca para uma coloração marrom/preta, conforme exemplificado na Figura 18. De acordo com Bucher e colaboradores (2017), é possível observar que a tonalidade da coloração presente na superfície da membrana recoberta pode apresentar variações significativas em função do período de recobrimento a que foi submetida, e que é um fator indicativo da espessura da camada de polímero que foi depositada sobre o substrato.

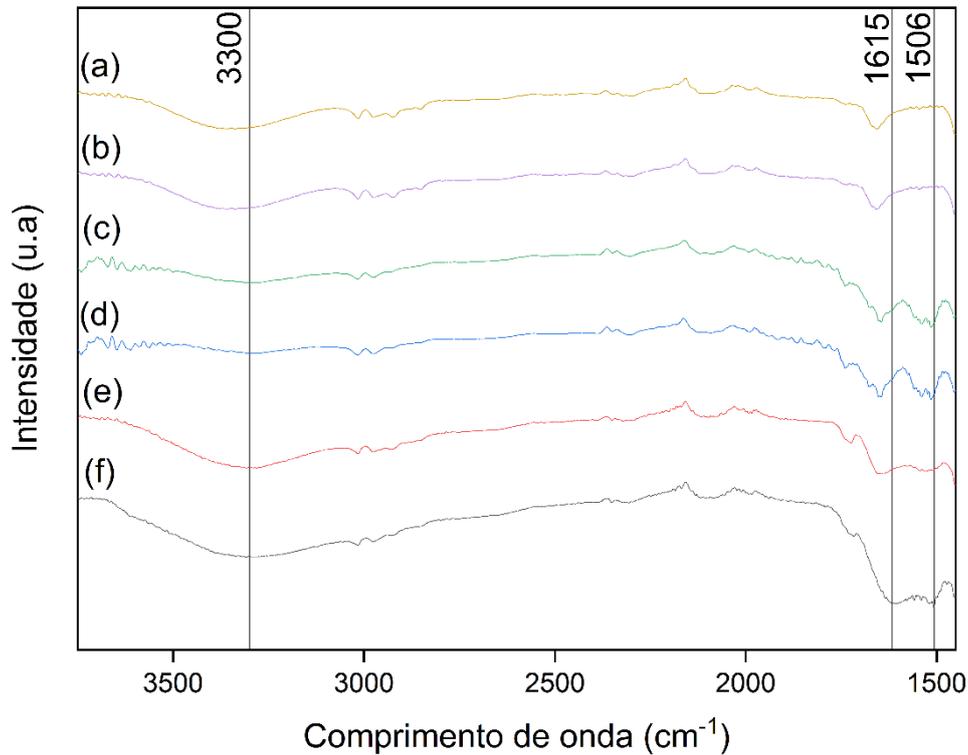
Figura 18. Mudança de coloração da membrana de PVDF de branco para marrom: (a) PVDF original, (b) PDA-4h e (c) PDA-24h.



A técnica de espectroscopia FTIR possibilita uma análise mais abrangente da eficácia da deposição de PDA, já que analisa a estrutura química da amostra. Os picos característicos de absorção do PDA são observados entre os comprimentos de onda de $1.450 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$ e, por conseguinte, para uma melhor compreensão, os espectros de ATR-FTIR da membrana original e das membranas modificadas com diferentes tempos de recobrimento apresentados na Figura 19 se encontram dentro dessa faixa. A banda larga na faixa de $3.600 - 3.200 \text{ cm}^{-1}$ corresponde às vibrações de estiramento das ligações N-H e O-H identificadas no PDA. Adicionalmente, é possível observar duas outras bandas que indicam as vibrações de ressonância C=C e C=N da amina aromática presente no PDA nos valores de onda de 1.594 cm^{-1} e 1.506 cm^{-1} , respectivamente (CUI et al., 2019; SHAH; PRASETYA; LI, 2021; ZUO et al., 2018).

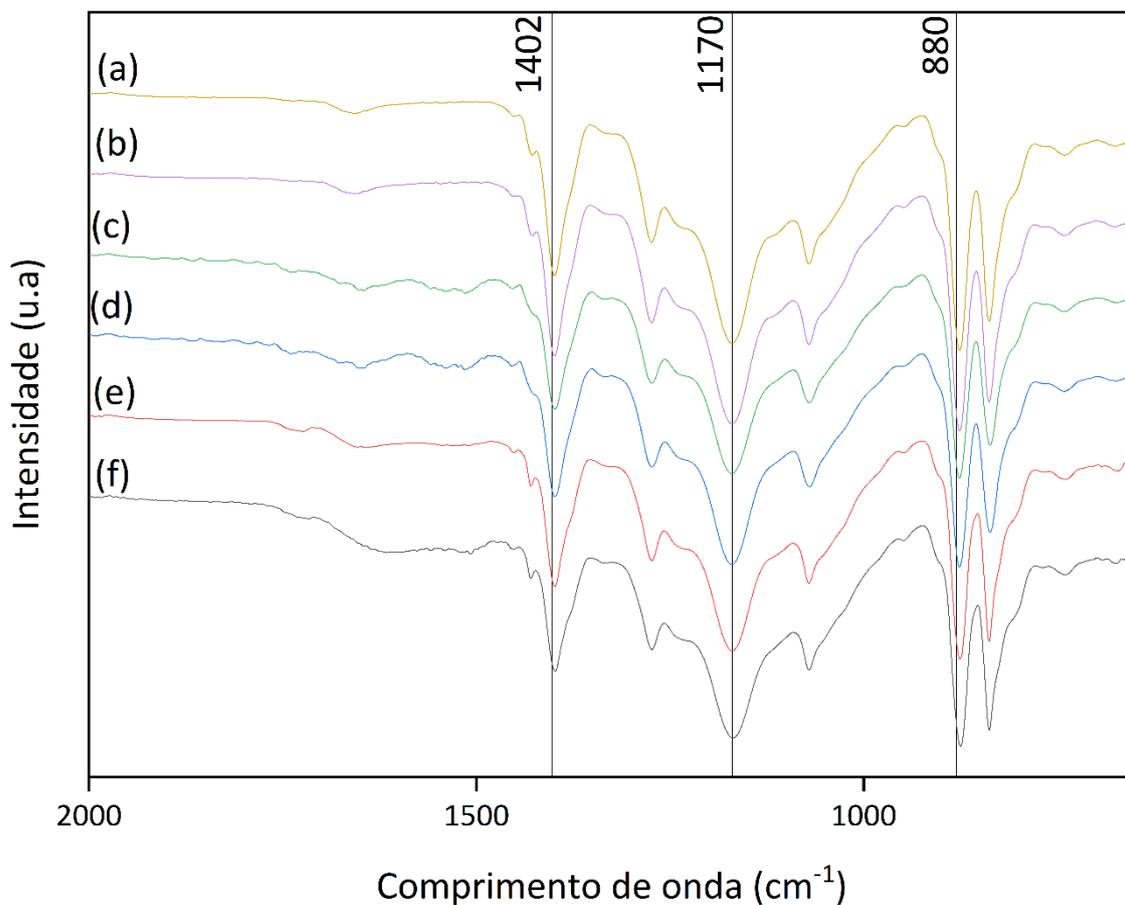
A partir da análise de ATR-FTIR, nota-se que não houve alteração na membrana com preparada com 2 h de deposição de PDA, quando comparada com a membrana original. Apesar dessa membrana apresentar mudança de coloração, a baixa concentração de material na superfície da membrana impossibilitou a identificação dos picos esperados. Por outro lado, a partir da membrana com 4 h de deposição observa-se a presença dos picos característicos do PDA na região de $1.600 - 1.500 \text{ cm}^{-1}$. A banda na região de $3.600 - 3.200 \text{ cm}^{-1}$ foi detectada somente nas membranas com tempos prolongados de deposição, ou seja, 18 horas e 24 horas. Esses resultados sugerem que há uma maior concentração de PDA na superfície da membrana com o maior tempo de deposição.

Figura 19. ATR-FTIR na região de 4.000 – 1.450 cm^{-1} da membrana original (a) e das membranas modificadas com uma solução de dopamina 2 g/L a 25 °C em diferentes intervalos de (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h, (e) 18 h e (f) 24 h.



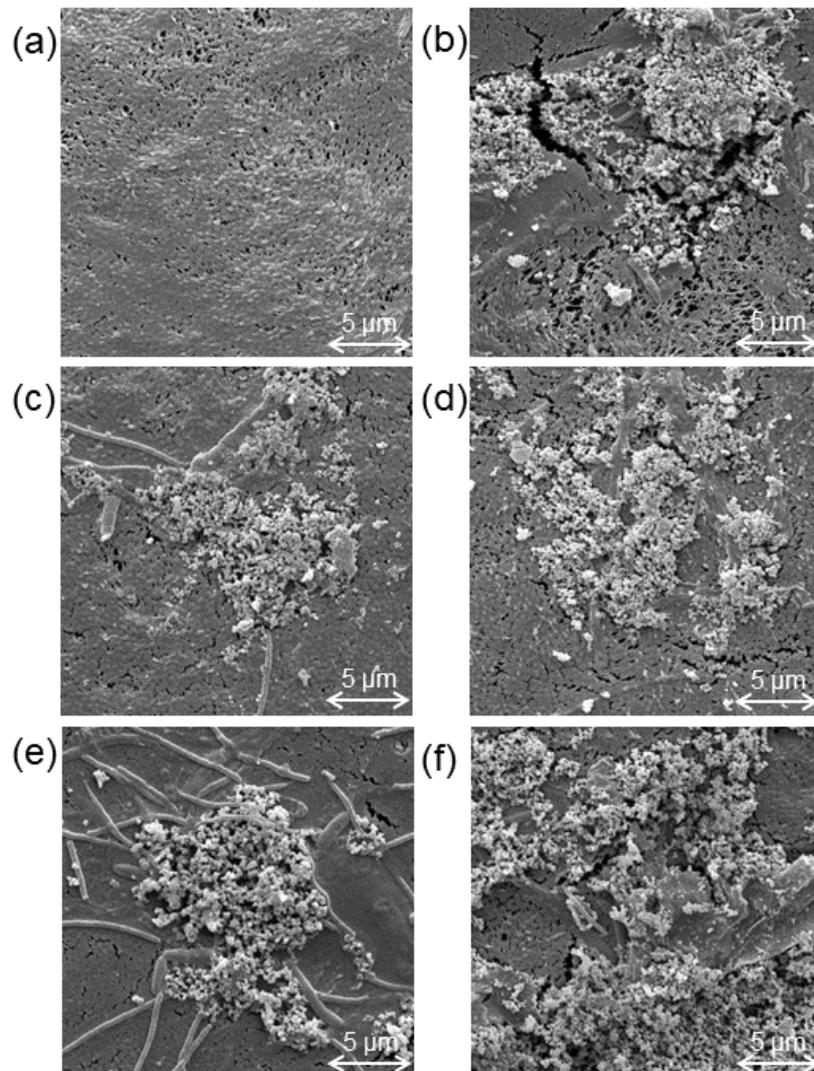
A Figura 20 apresenta os resultados de ATR-FTIR entre os comprimentos de 2.000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} . Nesse resultado notam-se os picos 1.402 cm^{-1} , 1.170 cm^{-1} e 880 cm^{-1} indicando a vibração de flexão C–H, alongamento C–F, o alongamento simétrico da ligação CF_2 , da cadeia polimérica do PVDF para todas as membranas analisadas. Como a consistência de intensidade das bandas de absorção das diferentes fases cristalinas do PVDF praticamente não se altera com o aumento do tempo de imersão na solução de dopamina, é possível inferir que a estrutura cristalina inicial da membrana de PVDF permanece inalterada por esse processo.

Figura 20. ATR-FTIR na região de 2.000 - 650 cm^{-1} da membrana original (a) e das membranas modificadas com uma solução de dopamina 2 g/L a 25 °C em diferentes intervalos de (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h, (e) 18 h e (f) 24 h



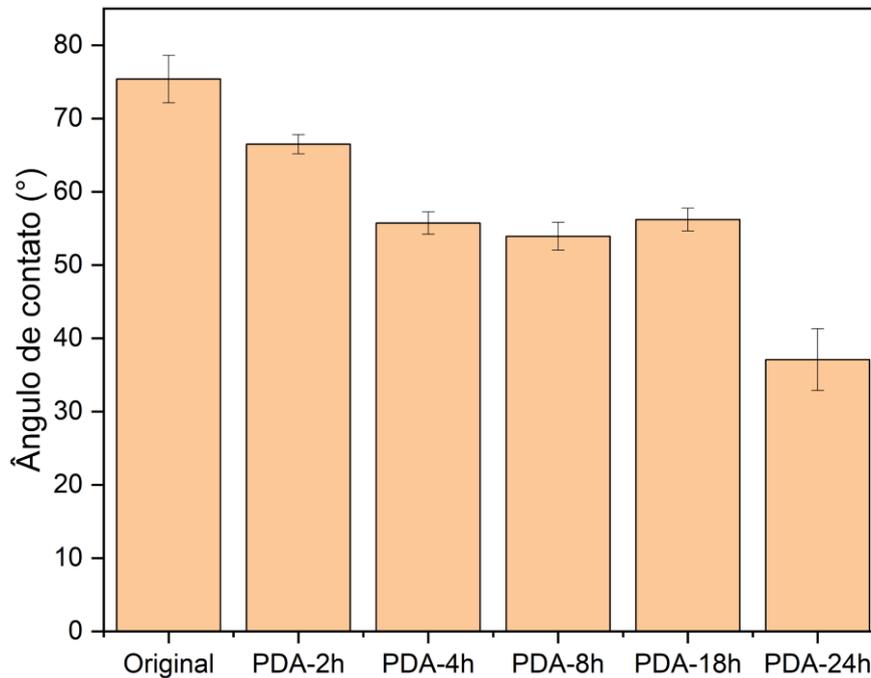
A membrana original e das recobertas com PDA foram caracterizadas pela análise de MEV, resultados apresentados na Figura 21. A membrana de PVDF original, Figura 21 (a), apresentou uma superfície lisa e com poucos poros, consistentes com uma membrana de ultrafiltração de 100 kDa. Para as membranas modificadas, Figura 21 (b)-(f), observa-se a presença de pequenas partículas na superfície, com uma tendência ao aumento da aglomeração dessas partículas conforme o tempo de recobrimento aumenta.

Figura 21. Fotomicrografias da morfologia superfície da membrana (a) original e com diferentes tempos de recobrimento por deposição com uma solução de dopamina 2 g/L a 25 °C (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 8 h, (e) 18 h e (f) 24 h.



A Figura 22 apresenta os resultados obtidos em relação ao ângulo de contato com a água para diversas amostras que passaram por modificações com PDA. Observou-se que o ângulo de contato da membrana original de PVDF era aproximadamente $75 \pm 3^\circ$. Após a deposição da camada de PDA, houve uma redução no ângulo de contato com a água para todas as membranas, em comparação com a membrana original. Esse resultado mostram o aumento da hidrofiliicidade da membrana devido à deposição do PDA. Em suma, uma molécula com maior energia superficial foi adicionada à superfície da membrana, alterando suas propriedades (CUI et al., 2019).

Figura 22. Ângulo de contato em água da membrana controle e das membranas recobertas com PDA com diferentes tempos de recobrimento (2 h, 4 h, 8 h, 18 h e 24 h).



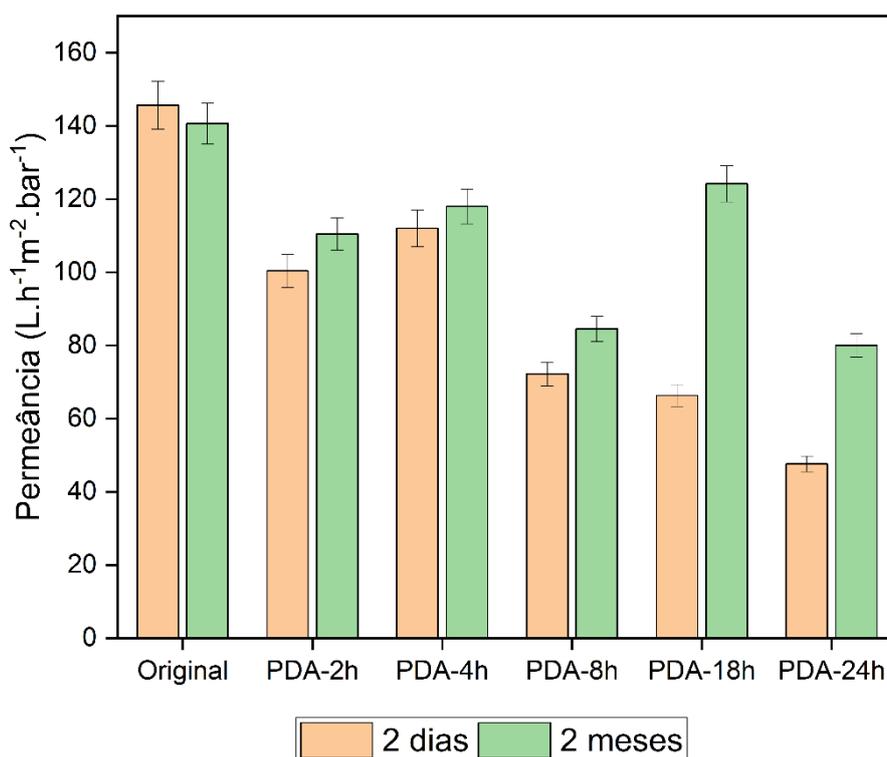
À medida que o tempo de deposição na solução contendo PDA aumenta, observa-se uma diminuição no ângulo de contato, o que indica um aumento bem-sucedido na hidrofilicidade da superfície da membrana. Contudo, é possível notar uma tendência à estabilização nos resultados das membranas com tempos de imersão entre 4 e 18 horas, antes de ocorrer outra redução significativa em 24 horas.

Shah et al. (2021) propõem que, após a formação inicial da camada superficial que ocasiona a redução nas primeiras horas, o prolongamento do tempo de deposição é contrabalançado pela cobertura interna dos poros. Os pesquisadores indicam que o bloqueio dos poros pode resultar em alterações na rugosidade da superfície do material, sem que seja observada uma diminuição adicional no ângulo de contato. Ao exceder esse ponto, como evidenciado na membrana com 24 horas de deposição, a energia superficial volta a predominar, levando a ângulos de contato ainda mais baixos, de $37 \pm 4^\circ$. Reduções semelhantes nos ângulos de contato também foram documentadas em outros estudos que empregaram PDA para a modificação da superfície do PVDF (FANG et al., 2020; SHAH; PRASETYA; LI, 2021; YANG et al., 2014).

O efeito da deposição de PDA também pode ser observado nos resultados de permeância. A Figura 23 exhibe os resultados de permeância para a membrana original e

as membranas modificadas após 2 dias e 2 meses de preparação. Durante o intervalo entre as medições, as amostras foram mantidas imersas em água destilada, que era regularmente substituída. Conforme evidenciado no resultado de 2 dias, nota-se uma redução na permeância de todas as membranas modificadas em comparação com a membrana original. Contudo, com longos tempos de recobrimento (após 8 horas) ocorre uma redução significativa na permeância das membranas. As membranas PDA-18h e PDA-24h apresentaram uma permeância de $66 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ e $47 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$, respectivamente, o que equivale a uma redução de 54% e 67%, respectivamente, quando comparada com a membrana original que apresentou permeância de $145 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. Esses resultados indicam um aumento substancial na resistência ao fluxo, sugerindo um aumento no bloqueio de poros, e conseqüente diminuição nas porosidades superficiais em amostras modificadas por períodos prolongados.

Figura 23. Permeância das membranas após o preparo e após 2 meses imersas em água destilada.



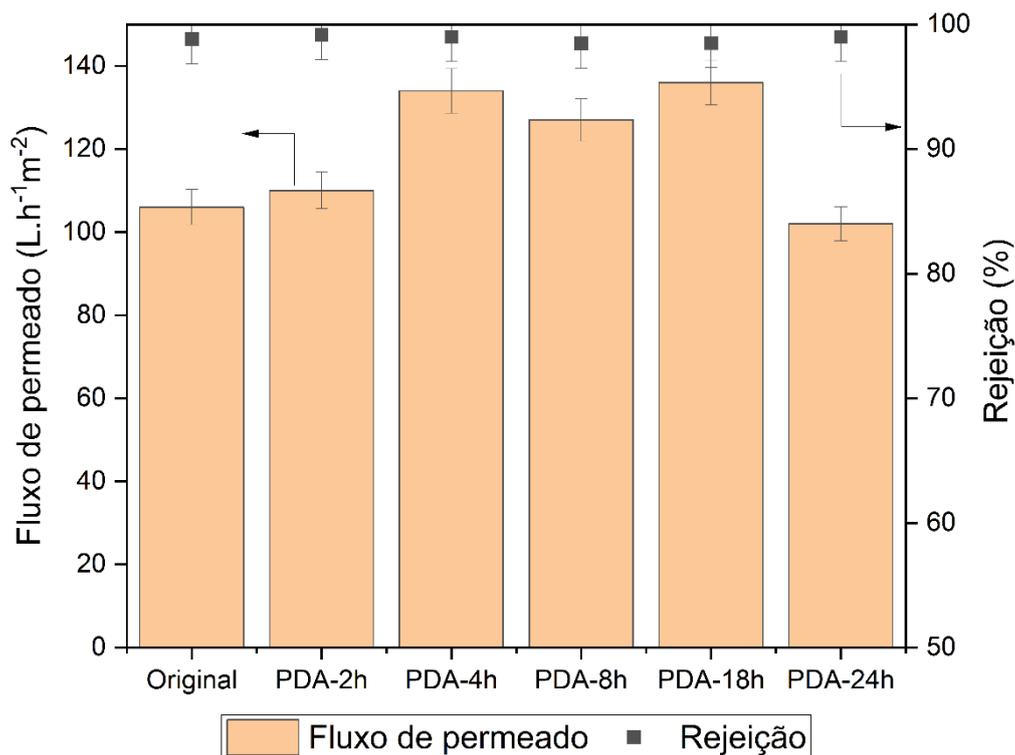
Os resultados obtidos a partir da análise da permeância das membranas submersas em água, decorridos dois meses, mostram um aumento na permeância à água pura em todas as membranas modificadas, conforme evidenciado na Figura 23. É possível observar que a membrana PDA-8h revela um acréscimo de 17% em sua permeância em comparação ao período de 2 dias de imersão, enquanto as membranas PDA-18h e PDA-24h apresentam aumentos mais significativos, de 87% e 64%, respectivamente.

Esses resultados sugerem que, com a prolongada duração dos processos de deposição, uma parcela do PDA depositado nas membranas pode estar se despreendendo do material. Com a redução do material depositado na superfície e nos poros da membrana, observa-se uma menor resistência à transferência de massa, o que resulta numa maior permeância observada. A partir desses resultados também podemos inferir sobre a estabilidade da deposição da PDA em membranas poliméricas, isto que a elevada deposição de PDA em PVDF pode se desprender longo do tempo, quando imersa em água.

4.1.2. Desempenho das membranas de PVDF na separação da emulsão de óleo-água

O desempenho das membranas para separação de água oleosa foi avaliado utilizando uma emulsão contendo 100 mg.L^{-1} de óleo bruto em água, recirculando o retido e o permeado para o tanque de alimentação e medindo periodicamente o fluxo de permeado e a rejeição de óleo. Devido à deposição de óleo na superfície e poros da membrana, o fluxo do permeado apresenta uma redução contínua ao longo do tempo, aproximando-se de um valor assintótico em função da concentração do óleo de alimentação, do regime escoamento e da diferença de pressão através da membrana. A Figura 24 mostra o fluxo de permeado e a rejeição de óleo após 180 min do experimento realizado com pressão de 2 bar e vazão de 140 L.h^{-1} para a membrana original de PVDF e as membranas modificadas com PDA com diferentes tempos de recobrimento.

Figura 24. Fluxo de permeado e rejeição de óleo após 180 min de experimento para membrana de PVDF original e recobertas com PDA, ensaio realizado com pressão de 2 bar e vazão de 140 L.h⁻¹.



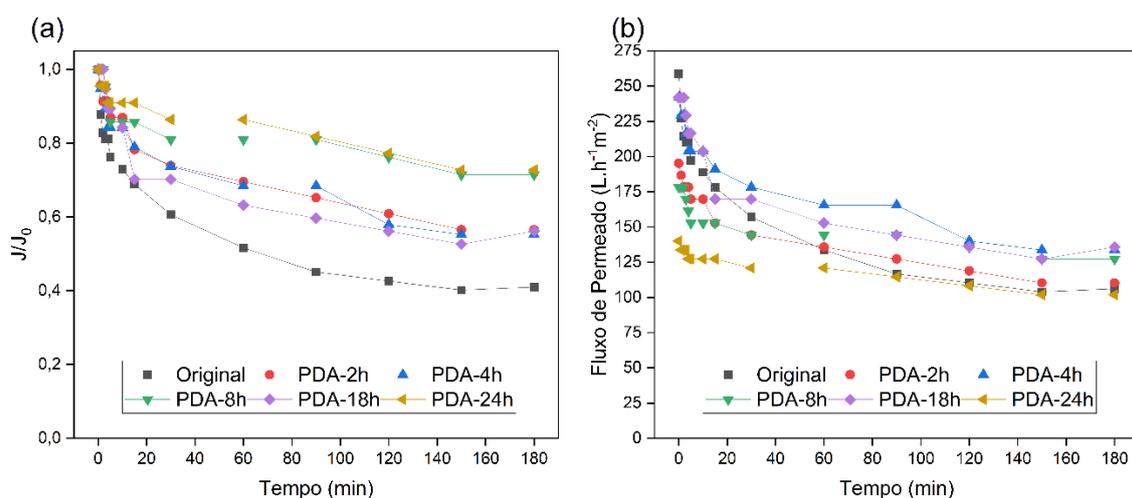
Conforme discutido anteriormente, a deposição da camada de PDA na superfície da membrana levou a uma redução da permeância, possivelmente devido ao bloqueio parcial dos poros. No entanto, após 180 min de experimento, o fluxo de permeado das membranas modificadas com PDA é maior ou igual ao da membrana de PVDF original. As membranas PDA-4h, PDA-8h e PDA-18h apresentaram um fluxo de permeado de 134 L.h⁻¹.m⁻², 127 L.h⁻¹.m⁻² e 136 L.h⁻¹.m⁻², respectivamente, um aumento de até 28% quando comparado com a membrana original, que apresentou um fluxo final de apenas 106 L.h⁻¹.m⁻².

Esses resultados podem ser consequência da adesão mais fraca da fase oleosa à superfície da membrana, reduzindo a incrustação da membrana e levando a um maior fluxo de permeado. Entretanto, é interessante notar que para os extremos de deposição, PDA-2h e PDA-24h, as membranas apresentam um fluxo de permeado similar a membrana original. Isso pode sugerir que um baixo tempo de deposição de PDA na membrana não apresenta efeitos significativos no fluxo final de permeado. Por outro lado, um elevado tempo de deposição PDA aumenta a resistência à transferência de massa na membrana, dificultando a passagem de água, de forma a não compensar a redução da incrustação da fase oleosa na membrana. Devido à baixa porosidade e elevada rejeição

ao óleo da membrana de PVDF original, as membranas modificadas apresentaram características similares.

A resistência à incrustação das membranas modificadas com PDA em comparação com membrana de PVDF original pode ser observada na Figura 25 (b), que mostra a redução do fluxo de permeado em função do tempo. Conforme mostrado na Figura 25 (a), o fluxo de permeado normalizado (J/J_0) da membrana original atingiu o menor valor, 0,40, entre as membranas investigadas, indicando intensa incrustação da membrana pela fase oleosa. Por outro lado, as membranas PDA-8h e PDA-24h apresentaram a redução do fluxo permeado menos intensa, atingindo valores de 0,71 e 0,72, respectivamente. As membranas modificadas PDA-2h, PDA-4h e PDA-18h apresentaram um fluxo de permeado normalizado final maior que a membrana original, de aproximadamente 0,56. Pelos resultados obtidos do fluxo de permeado normalizado no tratamento de uma emulsão de óleo em água, é possível inferir que uma menor redução relativa do fluxo significa uma maior resistência à incrustação. Portanto, a deposição de uma camada de PDA na superfície da membrana de PVDF diminui a interação entre a fase oleosa e a membrana, reduzindo as incrustações.

Figura 25. Declínio do fluxo de permeado: (a) fluxo normalizado (J/J_0); e (b) valores absolutos, para a membrana PVDF original e modificadas com PDA, teste realizado com pressão de 2 bar e vazão de 140 $L.h^{-1}$.



Após a exposição da membrana à água oleosa em experimentos de filtração de escoamento tangencial, é esperada uma redução no fluxo de água quando comparado ao

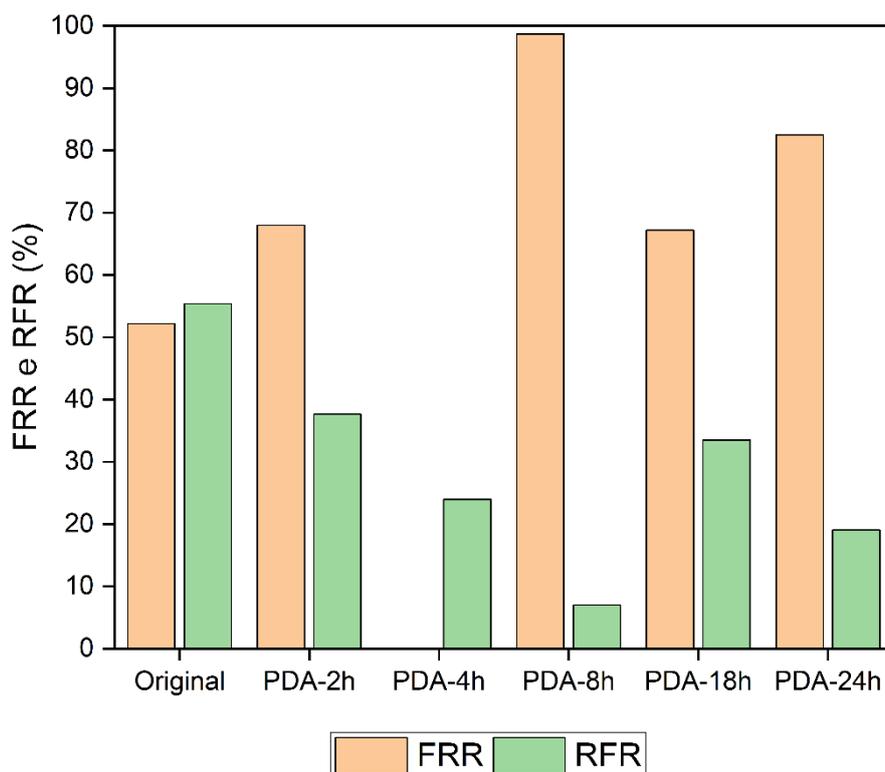
valor obtido antes do contato com o efluente, devido à camada de incrustação do óleo na superfície da membrana e poros da membrana. A relação entre esses fluxos de água é expressa pela redução relativa do fluxo (RFR, %), definida na equação (15), que indica a intensidade da incrustação da membrana. Conforme mostrado na Figura 26, foi observado um RFR de 55% para a membrana de PVDF original, enquanto todas as membranas modificadas apresentaram resultados menores que a membrana original, confirmando deposição menos intensa de incrustação na membrana quando uma camada de PDA estava presente. Destacam-se as membranas PDA-8h e PDA-24h que apresentaram RFR de 7% e 19%.

Após os experimentos de permeação de água oleosa, as membranas incrustadas foram submetidas a um procedimento de limpeza recirculando uma solução de SDS 1 g.L⁻¹ para remover a fase oleosa aderida à membrana. O fluxo do permeado de água foi medido e comparado com o valor obtido antes do contato com a água oleosa. A relação entre esses fluxos de água é representada pela taxa de recuperação de fluxo (FRR, %), definida na equação (14), e indica a reversibilidade da adesão do óleo à membrana. Uma FRR de apenas 52% foi observada para membrana original.

Por outro lado, para as membranas modificada com deposição de PDA, os menores valores FRR atingidos foram de 65% e 75% para PDA-2h e PDA-18h, respectivamente. Além disso, a membrana PDA-8h pôde recuperar 98% do fluxo após a limpeza. Esses resultados demonstram claramente que a presença de uma camada de PDA reduz efetivamente a interação do PVDF com a fase oleosa, facilitando o desprendimento do óleo depositado da superfície da membrana.

Além disso, uma quantidade otimizada de polímero dopamina (PDA) consegue minimizar a interação com a fase oleosa e, conseqüentemente, maximizar a recuperação do fluxo de permeado. ZOU et al. 2022 observaram em sua pesquisa que as gotículas de óleo aderiram às membranas de PVDF/PSF quando imersas em água deionizada. No entanto, quando as membranas modificadas com PDA foram submersas em água, as gotículas de óleo se desprendiam da superfície da membrana. Esses resultados demonstram a alta capacidade do PDA em repelir o óleo da membrana e, assim, recuperar o fluxo após uma etapa de limpeza.

Figura 26. Razão de recuperação de fluxo (FRR) e redução relativa de fluxo (RFR) da membrana de PVDF original e modificadas com PDA.



Devido à hidrofilicidade da PDA, as membranas modificadas demonstram maior propensão para estabelecer ligações de hidrogênio e formar uma camada fina de hidratação na superfície da membrana. Isso resulta em uma maior resistência à deposição de camadas de óleo, contribuindo para a redução da incrustação. Em síntese, observou-se que a otimização da resistência à incrustação da membrana modificada e a melhoria do fluxo de permeado no tratamento de emulsões de óleo em água são viáveis por meio da modificação do tempo de deposição de PDA.

4.1.3. Mecanismos de incrustação

Para melhor compreender o mecanismo de incrustação do óleo na separação da emulsão, tanto das membranas planas de PVDF quanto das membranas modificadas com deposição da camada de PDA, os dados experimentais do fluxo de permeado ao longo do tempo foram ajustados usando os modelos de incrustação de Hermia. A Tabela 5 apresenta os resultados do coeficiente de correlação e do parâmetro de incrustação (k) obtidos para cada mecanismo de incrustação. Para melhor visualização dos resultados, a Figura 27

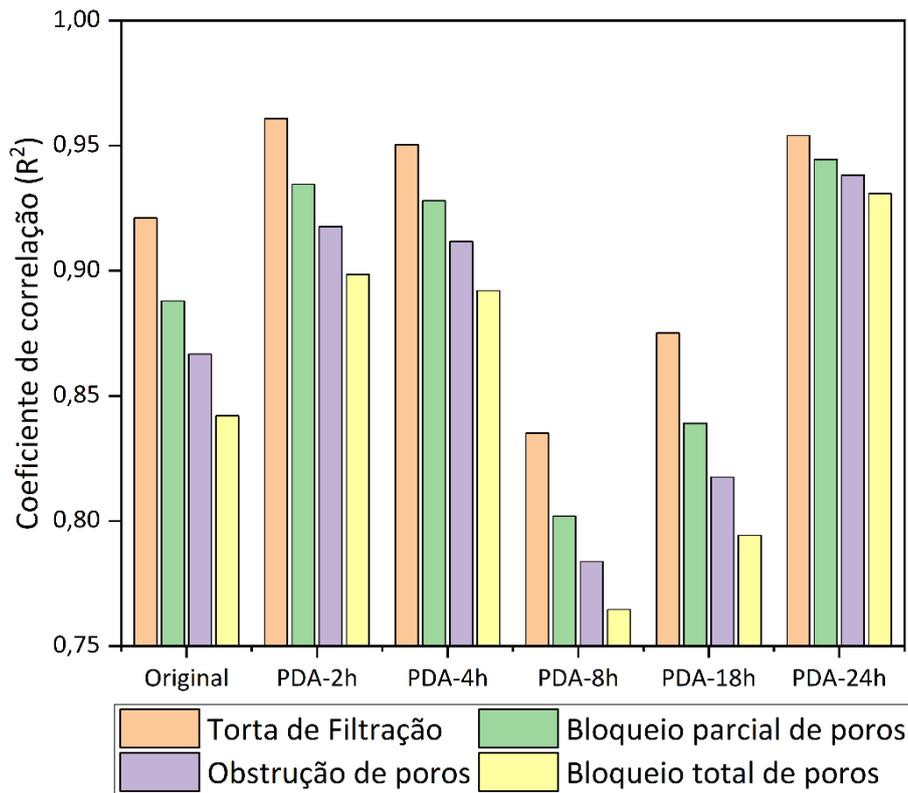
apresenta os valores do coeficiente de correlação para os diferentes modelos de incrustação de Hermia.

Tabela 5. Parâmetro da incrustação (k) e coeficiente de correlação (R^2) para os modelos de incrustação de Hermia das membranas de PVDF original e modificadas (PDA-2h, PDA-4h, PDA-8h, PDA-18h, PDA-24h).

Membrana	Bloqueio parcial de						Bloqueio total de	
	Torta de filtração		poros		Obstrução de poros		poros	
	$k(s.m^{-2})$	R^2	$k(s^{1/2}.m^{1/2})$	R^2	$k(m^{-1})$	R^2	$k(s^{-1})$	R^2
Original	4,8E-09	0,921	3,8E-07	0,888	2,4E-06	0,867	6,1E-05	0,842
PDA-2h	5,2E-09	0,961	3,6E-07	0,935	2,1E-06	0,918	5,1E-05	0,899
PDA-4h	3,6E-09	0,950	3,0E-07	0,928	2,0E-06	0,912	5,1E-05	0,892
PDA-8h	2,5E-09	0,835	1,8E-07	0,802	1,1E-06	0,784	2,7E-05	0,765
PDA-18h	4,0E-09	0,875	3,4E-07	0,839	2,2E-06	0,818	5,8E-05	0,794
PDA-24h	3,9E-09	0,954	2,3E-07	0,945	1,2E-06	0,938	2,6E-05	0,931

A Figura 27 explicita os resultados do coeficiente de correlação para os diferentes modelos avaliados. Nessa figura, observa-se que para todas as membranas os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de torta de filtração, seguindo de bloqueio parcial de poros, obstrução de poros e bloqueio total de poros. O melhor ajuste da membrana original apresentou um R^2 de 0,921 para o mecanismo de incrustação de torta de filtração. Para esse mecanismo, todas as membranas modificadas também apresentaram o melhor ajuste, 0,961, 0,950, 0,835, 0,875 e 0,954, para as membranas PDA-2h, PDA-4h, PDA-8h, PDA-18h e PDA-24h, respectivamente. Segundo ZHANG et al. (2020), esse mecanismo sugere uma contínua aderência do óleo na superfície da membrana que pode levar a uma incrustação severa.

Figura 27. Coeficiente de correlação (R^2) para os diferentes modelos de incrustação de Hermia para a de PVDF original e modificadas (PDA-2h, PDA-4h, PDA-8h, PDA-18h, PDA-24h).



Destacam-se as membranas de PDA-8h e PDA-18h, que apresentaram os menores valores do coeficiente de correlação entre os dados experimentais e dados dos modelos avaliados. Para essas membranas, possivelmente os mecanismos podem ocorrer de maneira simultânea, necessitando a utilizando de modelos mais elaborados para ajustar melhor os dados experimentais.

4.1.4. Conclusões parciais

A seção 4.1 contemplou a avaliação a deposição de PDA por imersão em membranas planas de PVDF variando o tempo de deposição. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- a modificação de membranas de PVDF de ultrafiltração por imersão com PDA foi capaz de modificar a hidrofobicidade das membranas, aumentando a resistência a incrustação ao óleo durante o tratamento de água oleosa;

- o desempenho da membrana se mostrou dependente do tempo e que após 2 meses imersas em água, as membranas exibiram um aumento do fluxo de permeado, mas mantiveram a propriedade anti-incrustante. No entanto, as membranas utilizadas apresentam um baixo fluxo de permeado durante a filtração de emulsões de óleo em água.

Com base nestas conclusões, decidiu-se pelo uso de membranas de fibra oca de alumina, visando combinar a alta relação área de permeação/volume da membrana com a elevada permeância do material.

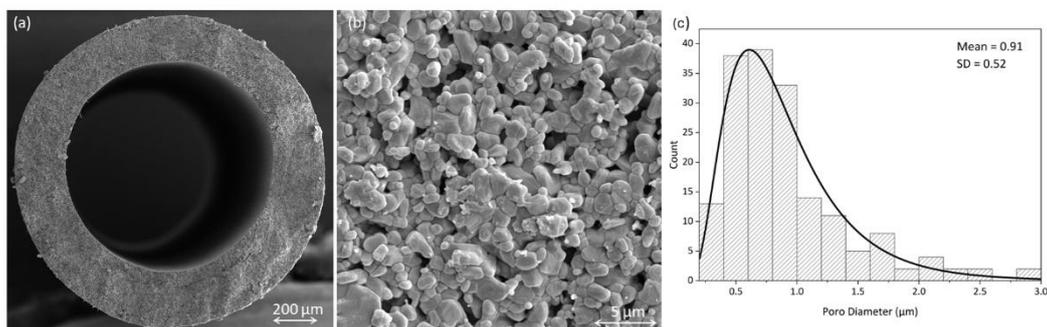
4.2. MEMBRANAS DE FIBRA OCA DE ALUMINA

4.2.1. Caracterização das membranas de fibra oca de alumina

As membranas de microfiltração de fibra oca de alumina foram preparadas para uso no tratamento de água oleosa e suas superfícies foram modificadas com PDA por duas técnicas distintas, a deposição rápida por imersão e a deposição. Espera-se que o depósito de PDA reduza o tamanho dos poros e que modifique as propriedades superficiais da membrana resultante, que foi caracterizada para entender melhor os efeitos da modificação de superfície.

Após o preparo e sinterização das membranas, a Figura 28 mostra fotomicrografias da seção transversal e superfície externa da fibra oca. As membranas apresentaram uma morfologia esponjosa simétrica e uniforme, o que pode ser atribuído à lenta velocidade de precipitação da solução polimérica durante a preparação das fibras precursoras (ABDULHAMEED et al., 2017; ABDULLAH et al., 2016). As membranas apresentaram diâmetros externos e internos médios de 1,4 mm e 0,9 mm, respectivamente. A Figura 28 (b) apresenta a superfície externa da fibra oca, que foi utilizada para calcular o tamanho médio dos poros utilizando o software ImageJ.

Figura 28. Fotomicrografias das membranas de fibra oca de alumina: (a) seção transversal; (b) superfície externa; (c) distribuição de diâmetro de poros.



Usualmente, os poros nas membranas cerâmicas são criados por vazios gerados pelo empacotamento das partículas durante a etapa de sinterização. Entretanto, a fibra oca precursora foi preparada pelo processo de inversão de fase, que induz a formação de poros pela separação líquido-líquido durante a precipitação da solução polimérica. Assim, espera-se que a morfologia formada pela inversão de fases permaneça após a degradação do polímero por tratamento térmico, e seja fixada pela sinterização das partículas de alumina. A Figura 28 (c) mostra a distribuição do diâmetro dos poros da superfície externa da fibra oca de alumina, que apresentava diâmetro médio dos poros de 0,91 µm.

A análise da distribuição dos poros mostra que a membrana produzida possui ampla distribuição, o que é consistente com as membranas de microfiltração. Os poros grandes não colapsaram devido à formação de contatos, denominados como “pescoço” de sinterização”, entre as partículas maiores, fenômeno que foi acelerado pelo aumento da temperatura de sinterização. Da mesma forma, alguns poros minúsculos são eliminados devido a este fenômeno em altas temperaturas (LI et al., 2016).

Controlando as condições de tratamento térmico e os parâmetros que afetam a formação da membrana através da inversão de fases, foi possível produzir um suporte poroso com alta resistência mecânica e permeabilidade à água ($2.980 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$). O tamanho médio dos poros e a permeabilidade à água são compatíveis com as propriedades de transporte das membranas de microfiltração; entretanto, geralmente para tratamento de água oleosa, membranas com tamanhos de poros menores são selecionadas para alcançar alta retenção e minimizar incrustações pelo mecanismo de bloqueio de poros.

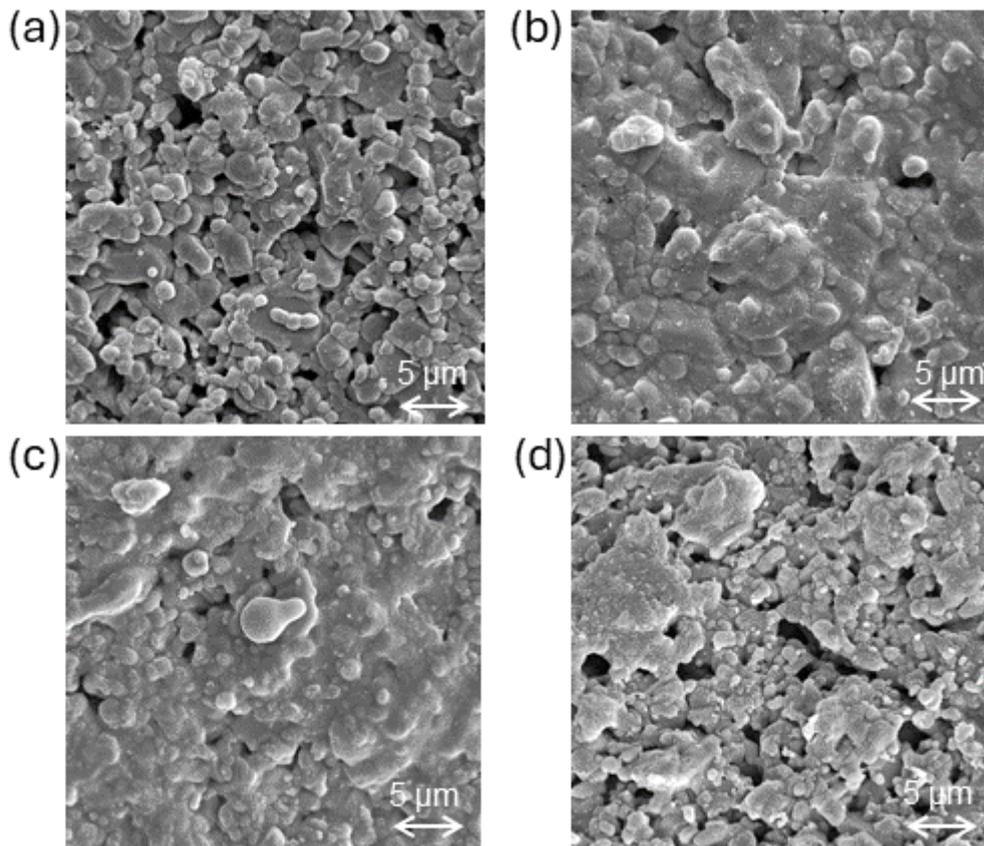
4.2.2. Caracterização das membranas de fibra oca de alumina modificadas com PDA e diferentes agentes oxidantes por imersão

O mecanismo de oxidação da dopamina em poli(dopamina) em solução de Tris-HCl é uma rota lenta, sendo reportado na literatura um nível de cobertura de 45 ± 5 nm em 24 h no recobrimento de superfícies (LAKSHMINARAYANAN; MADHAVI; SIM, 2018). Buscando reduzir o tempo necessário para o recobrimento de membranas cerâmicas, um estudo foi realizado para avaliar o efeito da temperatura e do uso de agentes oxidantes.

As membranas de fibra oca de alumina foram submetidas à deposição de PDA por imersão para investigar o impacto de distintos agentes oxidantes e avaliar a eficiência desses agentes na cobertura do material. A Figura 29 ilustra as fotomicrografias das membranas revestidas em uma solução contendo 2 g/L de cloridrato de dopamina em uma solução de Tris-HCl com pH 8,5 a 25 °C com deposição de 10 min, 20 min, 30 min e 60 min. Essas membranas foram denominadas PDA25-I10, PDA25-I20, PDA25-I30 e PDA25-I60, respectivamente.

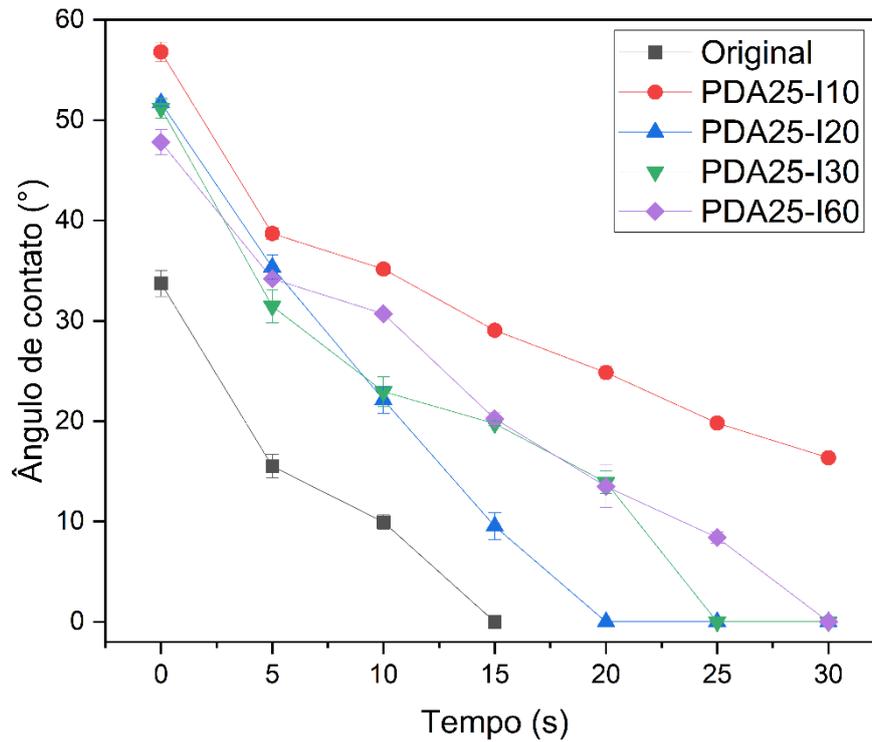
A Figura 29 (a) ilustra a fotomicrografia da membrana PDA25-I10, na qual, após 10 minutos de contato com a solução de recobrimento, não se evidencia a presença de partículas na superfície da membrana. Embora as membranas tenham sido imersas na solução após 30 minutos de polimerização, um período de contato de 10 minutos entre a membrana e a solução não foi suficiente para a adesão de poucas partículas de PDA na membrana. Para as membranas PDA25-I20 e PDA25-I30, representadas na Figura 29 (b) e (c), já foi possível observar a presença de partículas na superfície. Por outro lado, na membrana que permaneceu em contato com a solução de PDA por 60 minutos, conforme mostrado na Figura 29 (d), nota-se a presença de aglomerados na superfície.

Figura 29. Fotomicrografias da superfície externa das membranas de fibra oca de alumina com diferentes tempos de deposição de PDA a 25 °C: (a) 10 min; (b) 20 min, (c) 30 min e (d) 60 min.



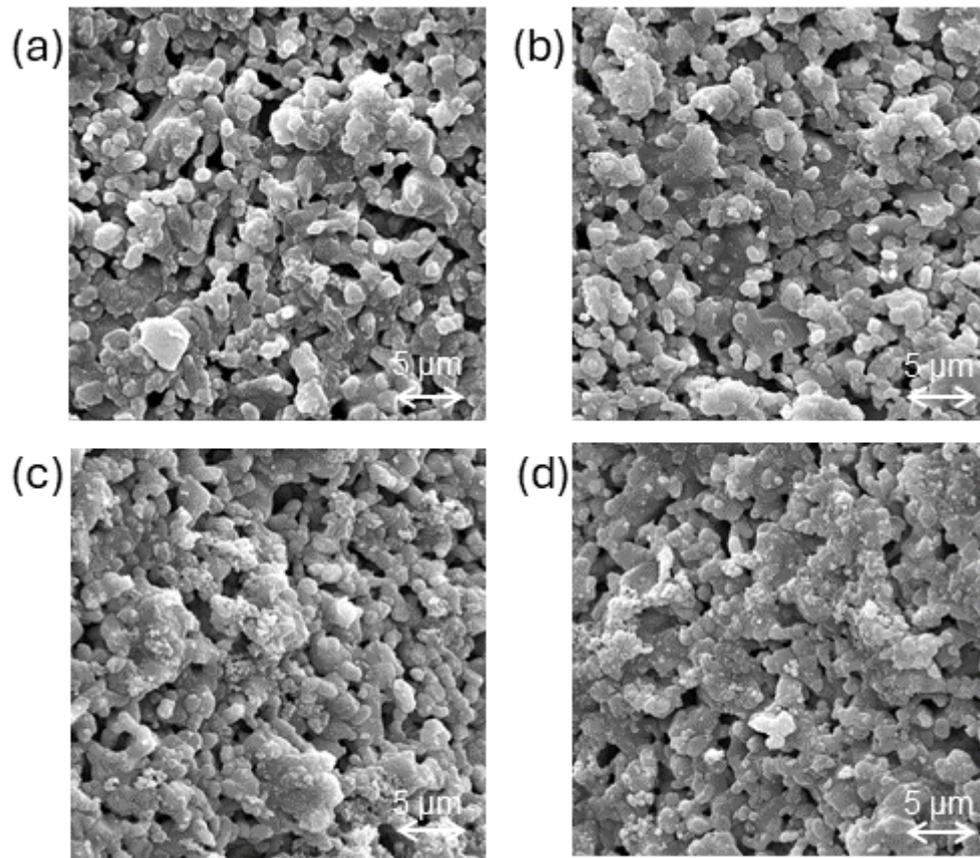
A Figura 30 ilustra os resultados do ângulo de contato dinâmico com água para a membrana original e as membranas modificadas com PDA a 25 °C. Os resultados indicam que a membrana original de alumina possui um ângulo inicial de aproximadamente 35 °, com o ângulo final em relação à água atingindo 0 ° após 15 segundos de contato. Por outro lado, as membranas modificadas exibem um ângulo de contato inicial em torno de 50 °, com uma redução gradual ao longo do tempo. Apesar de demandarem um tempo maior para a redução do ângulo, os resultados evidenciam que, mesmo após o recobrimento com PDA, as membranas mantêm sua propriedade.

Figura 30. Ângulo de contato em água da membrana original e das membranas recobertas com PDA a 25 °C por imersão com diferentes tempos de recobrimento (10 min, 20 min, 30 min e 60 min).



As membranas de fibra oca também foram modificadas com recobrimento de PDA sendo realizado a 45 °C. Os resultados de MEV para essas modificações são apresentadas na Figura 31. No caso desse procedimento de revestimento, a membrana PDA45-I10 exibe uma quantidade reduzida de material particulado em sua superfície, de forma análoga ao observado para o revestimento preparado a 25 °C. No entanto, para as membranas com tempos de deposição mais prolongados foi possível identificar a presença de um maior número de partículas de PDA na superfície. Tal resultado era esperado, uma vez que o aumento da temperatura favorece a reação de polimerização da dopamina e, por conseguinte, influencia a taxa de deposição do material na superfície da membrana.

Figura 31. Fotomicrografias da superfície externa das membranas de fibra oca de alumina com diferentes tempos de deposição de PDA a 45 °C: (a) 10 min; (b) 20 min, (c) 30 min e (d) 60 min

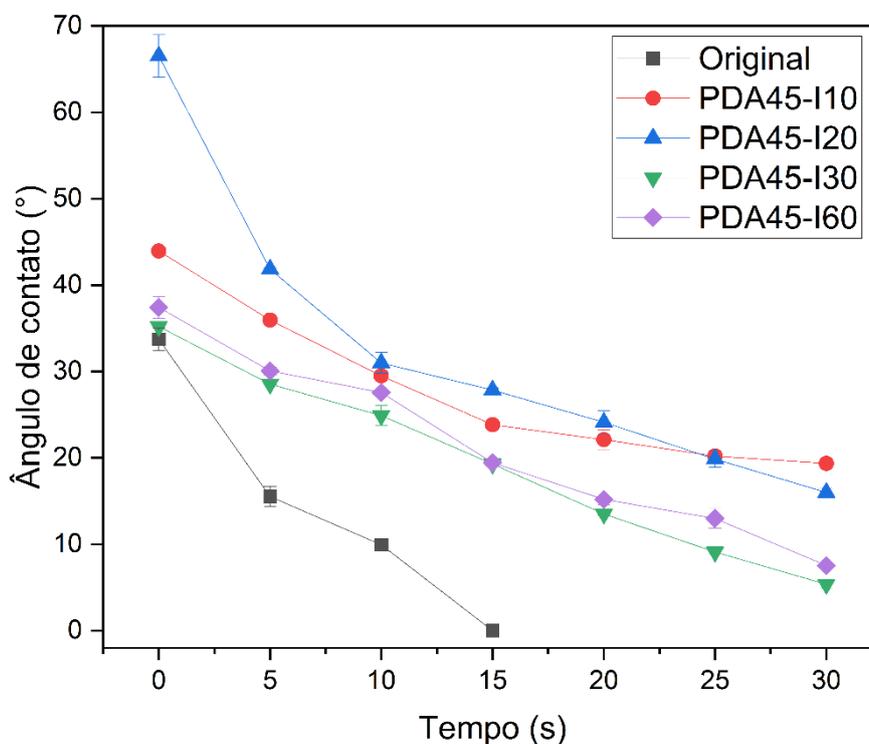


A Figura 32 ilustra os resultados da medição do ângulo de contato dinâmico com água para a membrana original e as membranas modificadas com PDA a 45 °C. As membranas modificadas apresentaram um ângulo de contato inicial em torno de 40 °, com exceção da membrana PDA45-I10, que registrou um ângulo de 67 °. No entanto, todas as membranas exibem um comportamento similar, com uma diminuição gradual ao longo do tempo resultando em um ângulo final de 10 ° para as membranas PDA45-I30 e PDA45-I60, e 20 ° para as membranas PDA45-I10 e PDA45-I20, respectivamente.

Os resultados obtidos a partir desse ensaio indicam que o incremento da temperatura durante o processo reacional resultou em uma deposição mais significativa de PDA na superfície da membrana. Em decorrência desse fenômeno, observou-se que os ângulos de contato com a água apresentaram valores superiores para todas as membranas que passaram pelo processo de modificação em comparação com a membrana original, após um período de 30 segundos de interação com a gota de água. Apesar dessas alterações, é importante ressaltar que todas as membranas modificadas ainda conservam

sua característica hidrofílica, propriedade importante para a separação de emulsões de óleo em água.

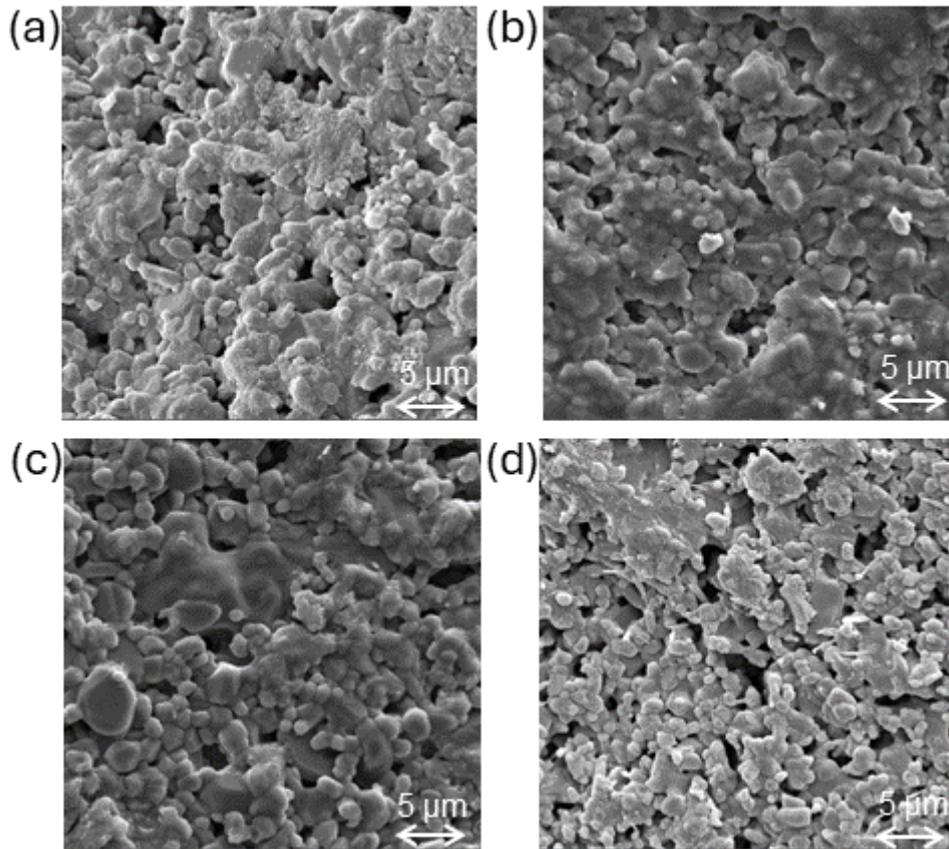
Figura 32. Ângulo de contato em água da membrana original e das membranas recobertas com PDA a 45 °C por imersão com diferentes tempos de recobrimento (10 min, 20 min, 30 min e 60 min).



ZHOU et al. (2014) modificaram biomateriais com PDA e observaram em seus estudos que o uso de temperaturas mais elevadas e elevada agitação aumentaram a taxa de polimerização da dopamina. É importante ressaltar que essas alterações nas condições de formação do material não provocaram variações químicas na camada de PDA resultante. Ademais, foi observada uma maior massa e espessura do material depositado, de forma análoga ao que foi evidenciado nesta tese.

A Figura 33 apresenta as fotomicrografias das membranas de alumina modificadas com PDA utilizando o agente oxidante permanganato de potássio. Observa-se na imagem da membrana KMnO_4 -10, Figura 33 (a), que houve uma maior quantidade de material depositado na superfície da membrana em comparação com o método de deposição convencional a 25 e 45 °C. Resultados semelhantes são observados para os tempos de deposição de 20, 30 e 60 minutos.

Figura 33. Fotomicrografias da morfologia superfície externa das membranas de fibra oca de alumina com diferentes tempos de deposição de PDA com uso de agente oxidante KMnO_4 a 25 °C: (a) 10 min; (b) 20 min, (c) 30 min e (d) 60 min.



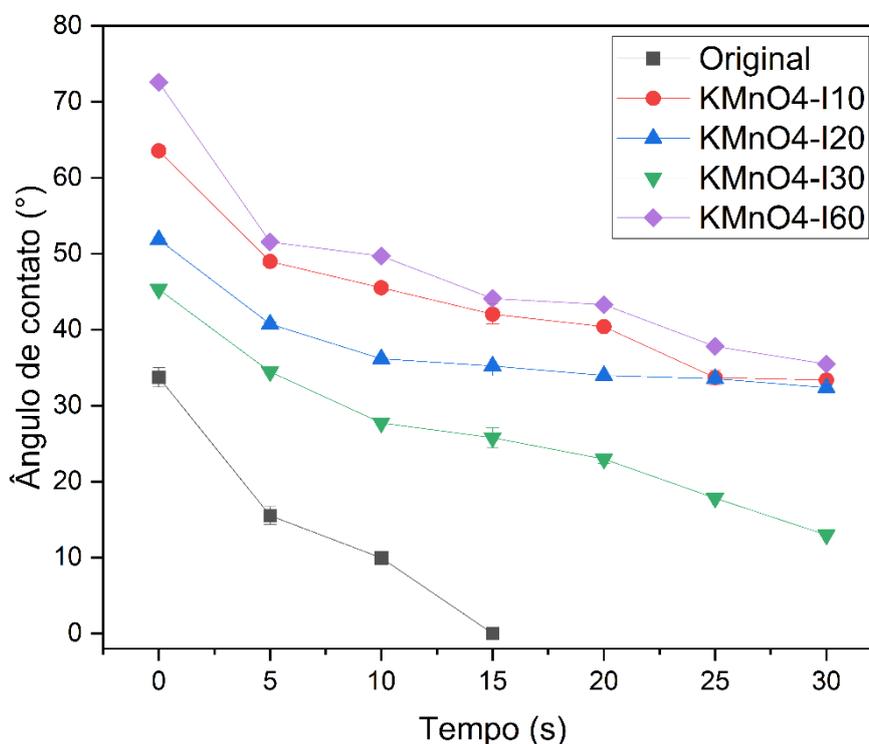
WANG et al. (2023) verificaram o efeito do uso de permanganato e de temperatura no recobrimento de membranas cerâmicas de alumina ($0,1 \mu\text{m}$) com PDA. Os autores observaram que com o uso do agente oxidante e temperatura para $40 \text{ }^\circ\text{C}$, houve a formação de uma camada de 45 nm na superfície da membrana com apenas 10 min de contato da membrana e a solução de recobrimento. Essa espessura é compatível com as reportadas na literatura para recobrimentos utilizando o protocolo de Tris-HCl em pH 8,5 e 24 h de contato, evidenciando a efetividade do agente oxidante para o recobrimento de membranas (LAKSHMINARAYANAN; MADHAVI; SIM, 2018). Nos resultados apresentados na Figura 33, não foi possível observar a formação de um filme uniforme, possivelmente devido a elevada porosidade da membrana original.

Os resultados relativos ao ângulo de contato das membranas que foram submetidas à modificação com PDA e permanganato podem ser visualizados de forma gráfica na Figura 34. Ao analisar atentamente o referido gráfico, é possível constatar que

todas as membranas examinadas demonstraram uma tendência semelhante de redução do ângulo de contato ao longo do tempo, até atingirem um patamar estável após um período de 30 segundos de interação com a gota de água. O valor final do ângulo de contato registrado para as membranas modificadas foi de 35°, um ângulo que se aproxima daquele observado em uma camada de PDA pura.

As membranas modificadas e testadas a temperaturas de 25 e 45 °C exibiram resultados de ângulo de contato após os 30 segundos de interação mais próximos aos valores obtidos para a membrana original, ao passo que a membrana tratada com PDA e permanganato apresentou um ângulo de contato mais próximo ao da PDA pura. Diante disso, tais resultados indicam que a utilização desse agente oxidante pode acelerar o processo de formação da PDA, resultando em uma modificação mais significativa na superfície da membrana, assim como foi evidenciado pela análise de MEV.

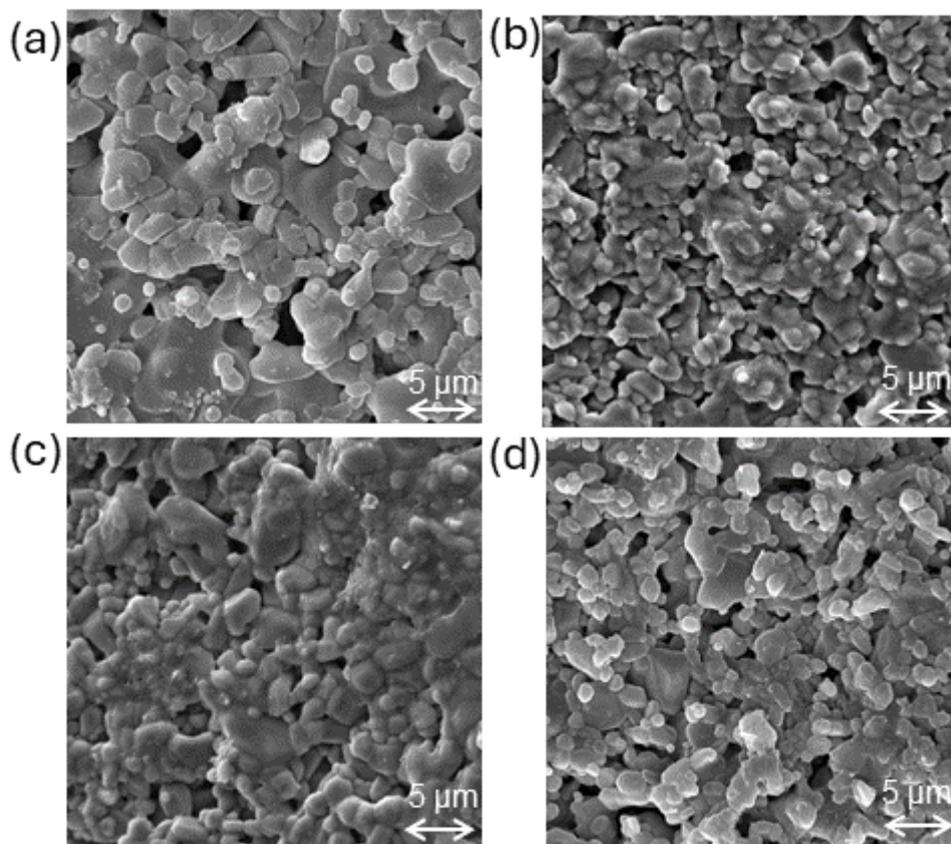
Figura 34. Ângulo de contato em água da membrana original e das membranas recobertas com PDA com o agente oxidante KMnO_4 a 25 °C por imersão com diferentes tempos de recobrimento (10 min, 20 min, 30 min e 60 min).



As fotomicrografias das membranas modificadas com PDA e com o uso de cloreto férrico e peróxido de hidrogênio, como agentes oxidantes, são apresentadas na Figura 35.

Nota-se nas imagens que para os tempos de recobrimentos estudados, 10 a 60 min, não foi possível visualizar a formação de agregados na superfície das membranas, sugerindo um recobrimento mais uniforme.

Figura 35. Fotomicrografias da morfologia superfície externa das membranas de fibra oca de alumina com diferentes tempos de deposição de PDA com uso de agente oxidante $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ a 25 °C: (a) 10 min; (b) 20 min, (c) 30 min e (d) 60 min.

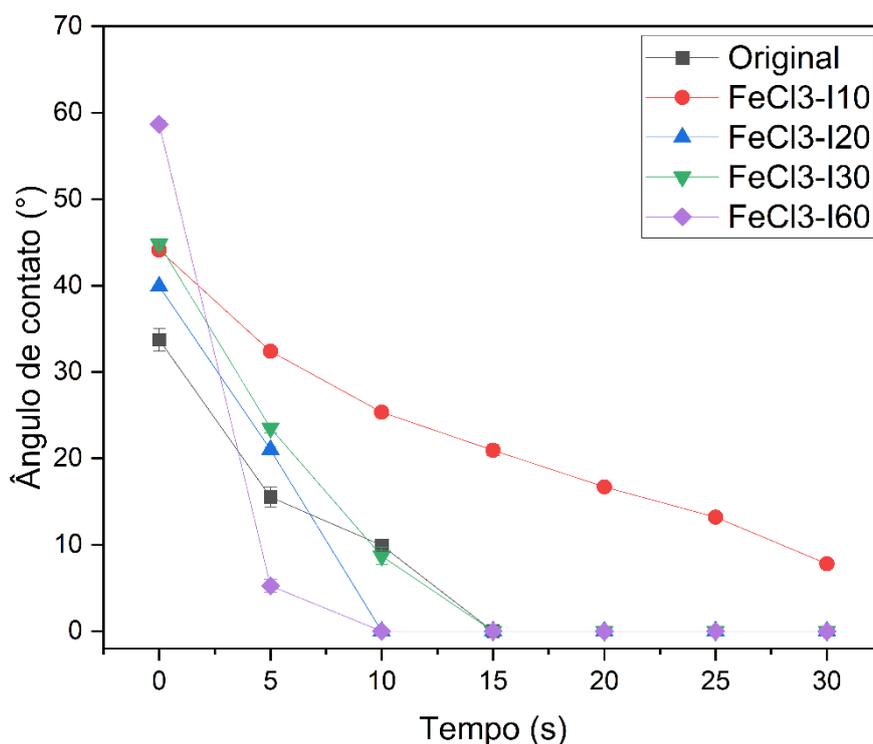


A Figura 36 apresenta os resultados de ângulo de contato para as membranas modificadas com PDA com os agentes oxidantes cloreto férrico e peróxido de hidrogênio. Observa-se que não houve mudança significativa nos resultados de ângulo de contato para as membranas preparadas, em todos os tempos de contato. A partir dos resultados de MEV e ângulo de contato, verificou-se que o recobrimento não ocorreu de maneira efetiva com a metodologia adotada nesse trabalho.

De acordo com o trabalho de ZHU et al. (2008), o uso de cloreto férrico com peróxido de hidrogênio ajuda na formação de nano agregados de PDA, e essas partículas então se aderem facilmente ao substrato formando uma camada de PDA uniforme e sem

defeitos. Destaca-se que os autores utilizaram uma metodologia de recobrimento diferente para a deposição do PDA e que utilizaram membranas poliméricas, o que pode ter influenciado para a aderência dos nano agregados na membrana. Além disso, o radical hidroxila gerado pela reação do cloreto férrico e peróxido de hidrogênio em meio ácido é um radical não seletivo, o que pode ter levado a formação de outros compostos químicos que não a PDA.

Figura 36. Ângulo de contato em água da membrana original e das membranas recobertas com PDA com o agente oxidante FeCl_3 e H_2O_2 por imersão com diferentes tempos de recobrimento (10 min, 20 min, 30 min e 60 min).



4.2.3. Membranas de fibra oca de alumina modificadas por deposição dinâmica com PDA

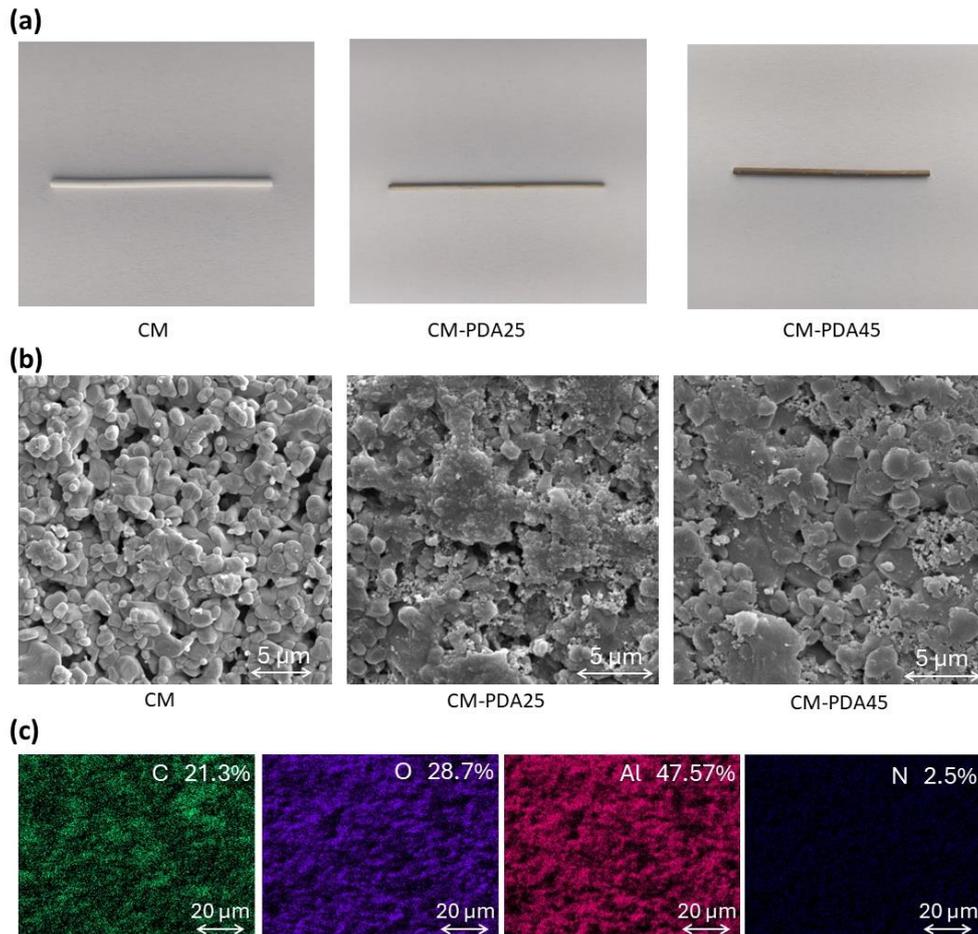
4.2.3.1. Caracterização das membranas

As fibras ocas de alumina foram usadas para preparar um módulo de permeação de escoamento tangencial com água oleosa sendo alimentada no lado do casco e permeado coletado no lado do tubo das fibras. A modificação da superfície com PDA foi conduzida por recirculação no lado da alimentação de uma solução de poli(dopamina) previamente preparada a temperaturas de polimerização de 25°C e 45°C. Assim, durante a recirculação

da solução, o PDA foi depositando-se progressivamente na superfície da alumina. A superfície externa da membrana de fibra oca de alumina antes e depois da deposição de PDA foi analisada, e as Figuras 37 e 39 mostram as fotomicrografias MEV e imagens AFM, respectivamente. Além disso, os resultados de tamanho de poro da membrana original e das membranas modificadas são apresentados na Figura 38.

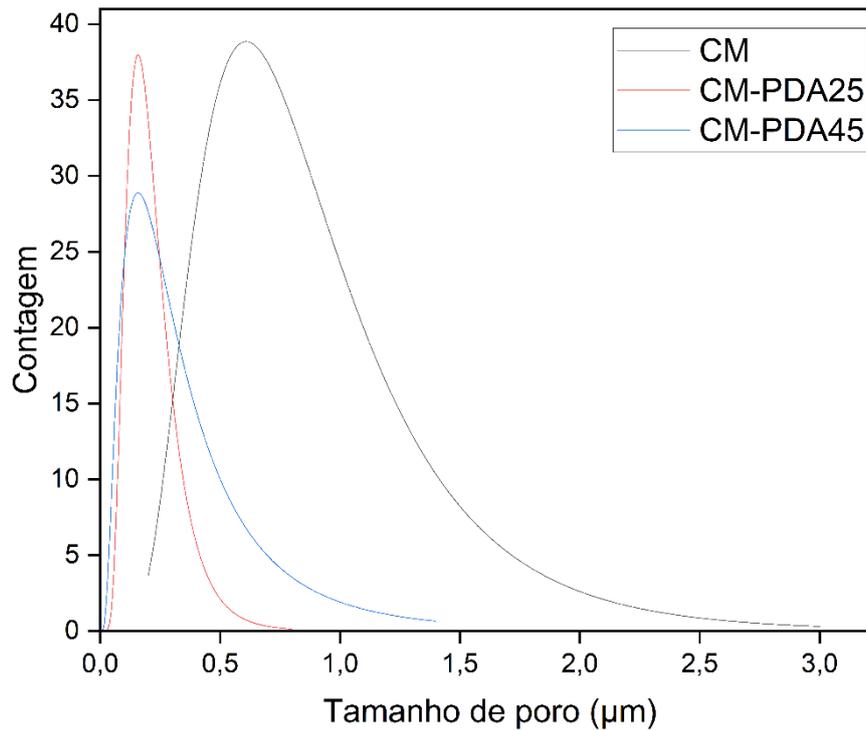
Na Figura 37 (a), pode-se notar uma mudança na cor da fibra oca de alumina original (CM) de branca para marrom escuro com deposição de PDA; a intensidade do marrom torna-se mais forte com a espessura da camada de PDA em função da temperatura de recobrimento de 25 e 45 °, como observado na comparação entre CM-PDA25 e CM-PDA45, fenômeno comum observado na deposição de PDA em membranas (NI et al., 2022; XIONG et al., 2022, p. 20; ZHU et al., 2018; ZIN et al., 2019). Nas fotomicrografias da Figura 37 (b), é possível observar a presença de material depositado na superfície da membrana, bloqueando alguns poros ou reduzindo seu tamanho efetivo. As imagens de mapeamento elementar da Figura 37 (c) revelam que o N está distribuído uniformemente por toda a superfície externa da membrana, com proporção atômica de 2,5%, confirmando a eficácia do recobrimento de PDA. A presença de átomos de Al (47,5%) e O (28,7%) na superfície da membrana é esperada para membranas a base de Al_2O_3 .

Figura 37. Fotografias das membranas (a); MEV fotomicrografias (b) da superfície da membrana original (CM) e membranas de fibra oca de alumina modificadas (CM-PDA25 e CM-PDA45); e mapeamento da seção superficial por EDS da membrana CM-PDA45 com suas respectivas porcentagens.



Na Figura 38 é possível notar que a membrana original apresentava um tamanho médio de poro de $0,91 \mu\text{m}$ e que as membranas modificadas apresentaram uma redução no tamanho médio, sendo de $0,22 \mu\text{m}$ e $0,40 \mu\text{m}$, para a membrana CM-PDA25 e CM-PDA45. Além disso, é importante observar que a membrana original apresentou uma distribuição mais abrangente de poros, com valores de até $2,5 \mu\text{m}$, enquanto para a membrana modificada o maior tamanho de poro encontrado foi de $1,5 \mu\text{m}$. Esta mudança no perfil do tamanho de poros promove uma maior resistência à permeação de água, devido à camada de PDA bloquear os poros da membrana de alumina, o que corrobora os resultados de permeância encontrados.

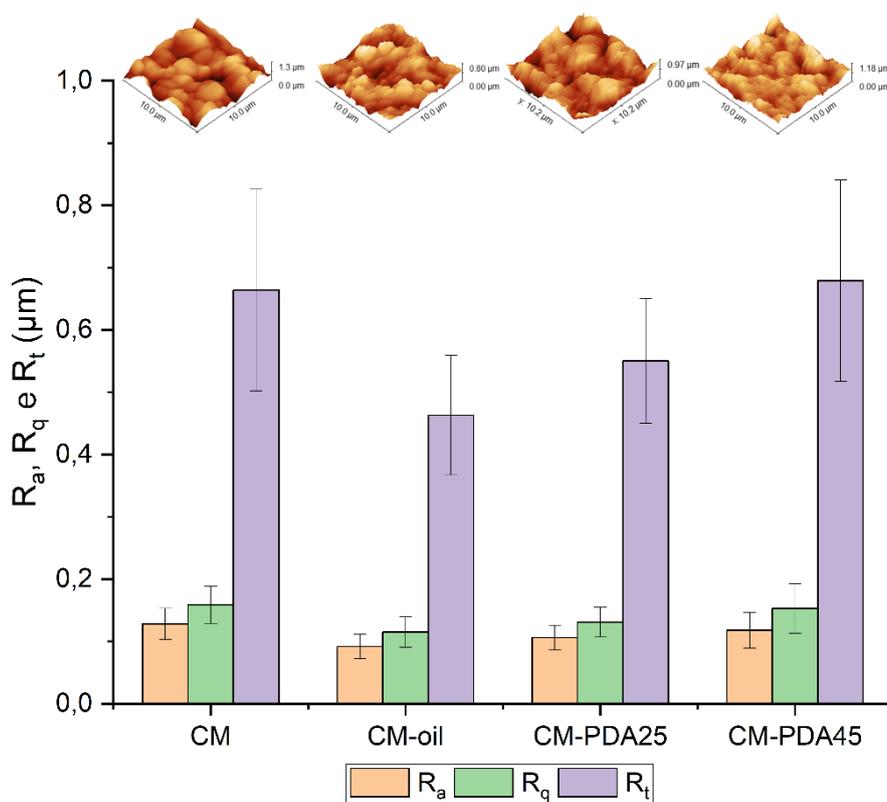
Figura 38. Distribuição de tamanho de poro para a membrana original e modificadas.



A Figura 39 mostra a rugosidade da superfície (R_a), a rugosidade quadrática média (R_q), a diferença vertical máxima entre os pontos mais altos e mais baixos (R_t) e imagens 3D AFM das membranas de fibra oca de alumina obtidas a partir de varreduras AFM a $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. A área mais clara revela o ponto mais alto da membrana, enquanto a área escura apresenta os vales ou poros da membrana. É bem conhecido que a rugosidade superficial da membrana desempenha um papel importante nas propriedades de transporte da membrana, uma vez que membranas com maior rugosidade superficial estão relacionadas à ampla distribuição de partículas e poros maiores. Em contraste, uma superfície lisa pode reduzir a deposição na superfície da membrana (BONEKAMP, 1996). A membrana pura apresentou rugosidade superficial ($R_a = 0,128 \mu\text{m}$ e $R_q = 0,159 \mu\text{m}$), comparável aos resultados já relatados na literatura para membranas de fibra oca de alumina para microfiltração (AWANG CHEE et al., 2020). As membranas modificadas não apresentaram alterações significativas na rugosidade superficial em comparação com a membrana pura, possivelmente devido ao curto tempo de deposição, levando assim a uma fina camada depositada. Zhu et al. (2018) observaram uma redução na rugosidade superficial média de 22% para o recobrimento de PDA na superfície de uma membrana polimérica. No entanto, a membrana suja (após o experimento com óleo) exibiu uma

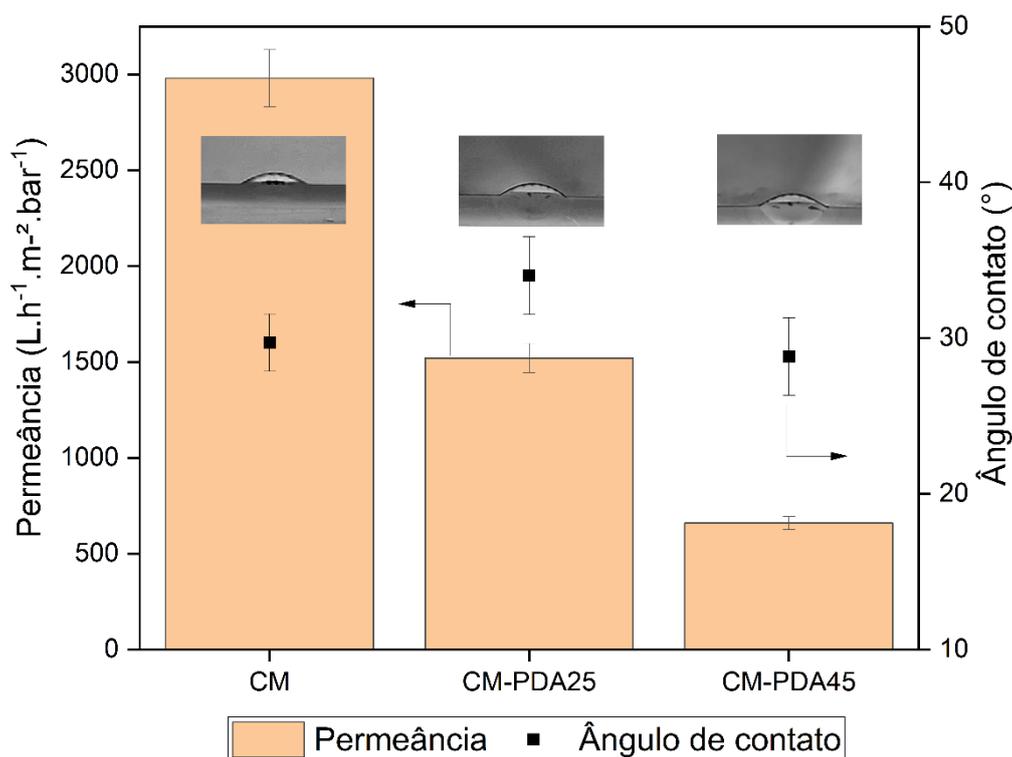
diminuição na rugosidade superficial ($R_a = 0,092 \mu\text{m}$ e $R_q = 0,115 \mu\text{m}$), possivelmente devido à deposição de óleo na superfície da membrana.

Figura 39. AFM 3D imagens e valores das medidas de rugosidade (R_a , R_q e R_t) da superfície externa da membrana original, original incrustada (CM-oil) e da fibra oca modificada (CM-PDA25 e CM-PDA45).



As fibras ocas de alumina pura e modificada foram caracterizadas por permeação para determinar a permeância à água e pela medição do ângulo de contato com a água para observar mudanças na hidrofobicidade da superfície externa da membrana, resultados apresentados na Figura 40. Notavelmente, a deposição de PDA na superfície da membrana reduziu a permeância à água, que foi intensificada pelo PDA preparado a temperaturas de polimerização mais elevadas. A permeância à água diminuiu para 1.500 e $660 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ utilizando a solução de PDA após polimerização a 25°C e 45°C , respectivamente, o que pode estar relacionado à maior massa molar do PDA em temperaturas de polimerização mais elevadas.

Figura 40. Permeância à água e ângulo de contato instantâneo das membranas de fibra oca original (CM) e fibra ocas modificadas (CM-PDA25 e CM-PDA45).

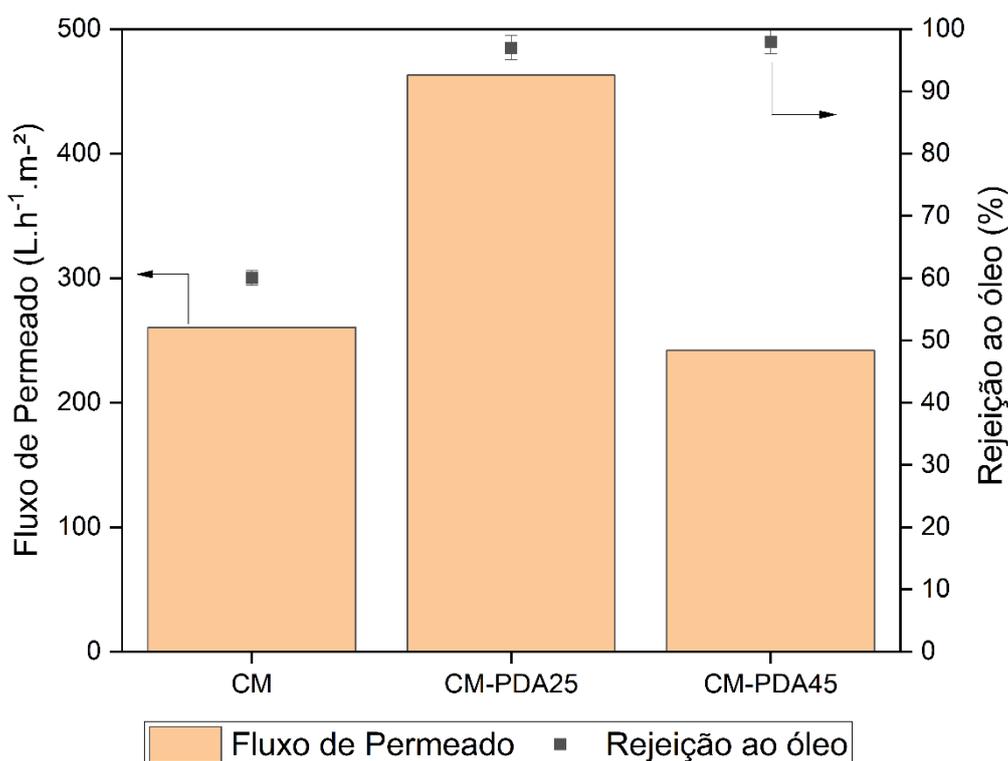


A Figura 40 também mostra os ângulos de contato instantâneo, medida realizada logo após o contato da gota de água com o material, da membrana original e das modificadas após a deposição de PDA. As fibras ocas de alumina não modificada já exibiam uma superfície hidrofílica, conforme observado por um ângulo de contato com a água de 30°. A deposição de PDA na superfície externa da membrana não levou a uma variação significativa no ângulo de contato com a água, que foi de aproximadamente 30° para ambas as condições de deposição de PDA, o que também está mais próximo do valor observado para um filme de PDA puro. Consequentemente, o recobrimento de fibras ocas de alumina com PDA reduz o tamanho dos poros, mantém a hidrofílicidade e, assim, poderá diminuir a adesão do óleo à superfície e o efeito de bloqueio dos poros, levando a um aumento no fluxo de permeado estabilizado e melhora na eficiência na recuperação da permeabilidade da membrana após um procedimento de limpeza.

4.2.3.2. Desempenho das membranas de fibra oca de alumina na separação de emulsão óleo-água

O desempenho das membranas para separação de água oleosa foi avaliado utilizando uma emulsão contendo 100 mg.L^{-1} de óleo bruto em água, recirculando o retido e o permeado para o tanque de alimentação e medindo periodicamente o fluxo de permeado e a rejeição de óleo. Devido à incrustação da membrana, o fluxo do permeado apresenta uma redução contínua ao longo do tempo, aproximando-se de um valor assintótico em função da concentração do óleo de alimentação, do regime de fluxo e da diferença de pressão transmembrana. Para comparação, a Figura 41 mostra o fluxo de permeado e a rejeição de óleo após 180 min do experimento para a fibra oca de alumina pura (CM) e para a fibra oca revestida com PDA, CM-PDA25 e CM-PDA45.

Figura 41. - Fluxo de permeado e rejeição de óleo após 180 min de experimento para a membrana original e recobertas com PDA, ensaios realizados com pressão de 1 bar e vazão de 125 L.h^{-1} .

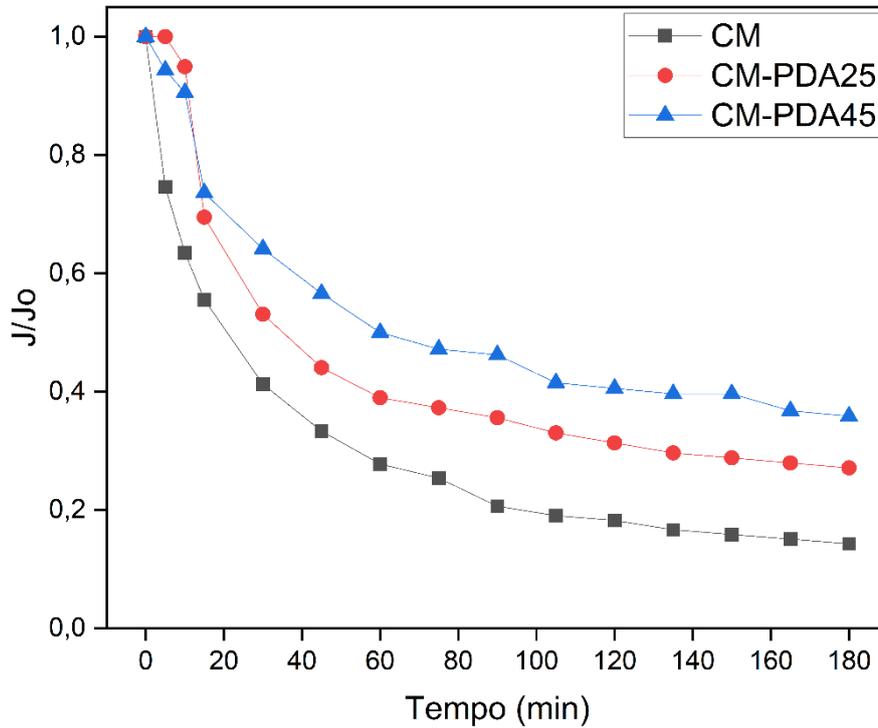


Conforme discutido anteriormente, a permeabilidade à água diminuiu acentuadamente com a deposição de PDA na superfície da fibra oca de alumina, o que foi relacionado ao bloqueio parcial dos poros da membrana. No entanto, após 180 min de

experimento o fluxo de permeado das membranas modificadas com PDA é maior ou igual ao da fibra oca de alumina não modificada. As membranas CM-PDA25 e CM-PDA45 apresentaram fluxo de permeado de 463,0 L.h⁻¹.m⁻² e 241,9 L.h⁻¹.m⁻², respectivamente, enquanto para membrana não modificada (CM) foi de 260,4 L.h⁻¹.m⁻². Esses resultados podem ser consequência da adesão mais fraca da fase oleosa à superfície da membrana, o que reduz a incrustação da membrana. O comportamento de rejeição da fase oleosa também é interessante: a membrana não modificada teve uma rejeição de óleo relativamente baixa de 60% devido ao seu tamanho médio de poro maior. Porém, após a deposição de PDA, CM-PDA25 e CM-PDA45 exibiram rejeição de óleo de 97% e 98%, respectivamente, o que pode estar relacionado à formação de uma camada de PDA, levando a maior resistência à permeação de óleo.

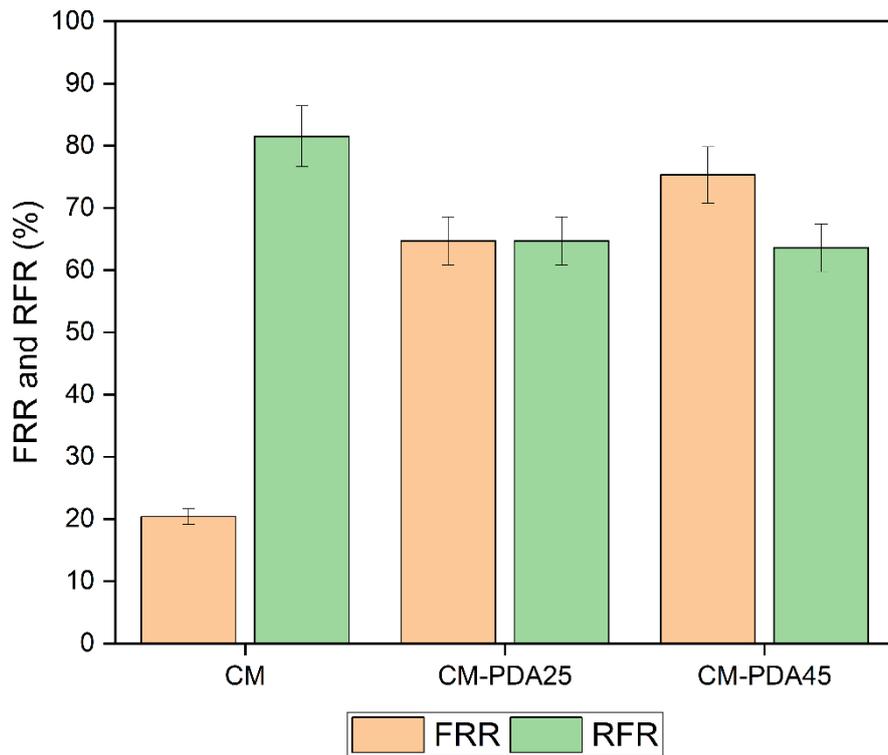
A resistência à incrustação da fibra oca modificada com PDA em comparação com a fibra oca de alumina pura pode ser melhor observada em função da redução normalizada do fluxo de permeado. Conforme mostrado na Figura 42, o fluxo de permeado normalizado (J/J_0) da membrana CM atingiu o menor valor (0,14) entre as membranas investigadas, indicando intensa incrustação da membrana pela fase oleosa. Por outro lado, nas membranas CM-PDA25 e CM-PDA45, a redução do fluxo permeado foi menos intensa, atingindo valores de 0,27 e 0,36, respectivamente. Apesar de diferentes fluxos iniciais de permeado de água de cada membrana dificultarem a comparação absoluta das membranas, é possível inferir que uma menor redução relativa do fluxo significa uma maior resistência à incrustação. Portanto, a deposição de uma camada de PDA na superfície das fibras ocas de alumina diminui a interação entre a fase oleosa e a membrana e reduz o bloqueio interno dos poros devido à redução no tamanho efetivo dos poros na superfície da membrana.

Figura 42. Declínio do fluxo de permeado normalizado (J/J_0) para a membrana de fibra oca original e modificadas com PDA, ensaio realizado com pressão de 1 bar e vazão de 125 L.h⁻¹.



Após a exposição da membrana à água oleosa em experimentos de filtração de escoamento tangencial, verificou-se a formação de uma camada de incrustação na superfície da membrana, resultando em uma redução no fluxo de água em comparação com o valor prévio à exposição ao efluente. A relação entre esses fluxos de água é quantificada pela redução relativa do fluxo (RFR, %), conforme definido na equação 15, refletindo a magnitude da incrustação na membrana. A análise da Figura 43 revelou um RFR de 82% para a fibra oca de alumina (CM), enquanto para CM-PDA25 e CM-PDA45 foi de 64%, indicando uma menor deposição de incrustação na membrana na presença de uma camada de PDA.

Figura 43. Razão de recuperação de fluxo (FRR) e redução relativa de fluxo (RFR) da membrana de fibra oca original (CM) e modificadas (CM-PDA25 e CM-PDA45).



Após experimentos de permeação de água oleosa, as membranas incrustadas foram submetidas a um procedimento de limpeza recirculando uma solução de SDS 1 g.L⁻¹ para remover a fase oleosa aderida à membrana. O fluxo do permeado de água foi medido e comparado com o valor obtido antes do contato com a água oleosa. A relação entre esses fluxos de água é representada pela taxa de recuperação de fluxo (FRR, %), definida na equação (14), e indica a reversibilidade da adesão do óleo à membrana. Uma FRR de apenas 20% foi observada para a fibra oca de alumina não modificada (CM), indicando forte incrustação da membrana pela fase dispersa em óleo. Porém, para fibra oca de alumina modificada com deposição de PDA foi possível atingir valores de FRR de 65% e 75% para CM-PDA25 e CM-PDA45, respectivamente. Esses resultados demonstram claramente que a presença de uma camada de PDA reduz efetivamente a interação da alumina com a fase oleosa, facilitando o desprendimento do óleo depositado da superfície da membrana.

4.2.3.3. Mecanismos de incrustação

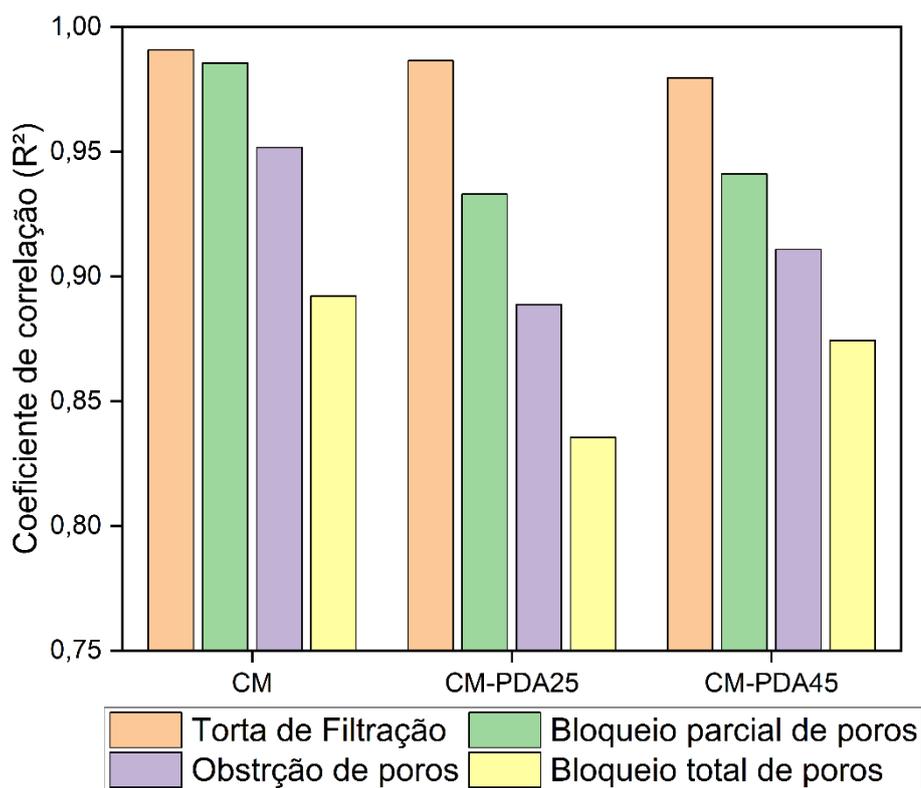
Para elucidar o mecanismo de incrustação tanto da fibra oca de alumina quanto das membranas modificadas com deposição da camada de PDA, os dados experimentais

do fluxo de permeado ao longo do tempo foram ajustados usando os modelos de incrustação de Hermia. Os resultados obtidos para cada mecanismo de incrustação estão resumidos na Tabela 6 e na Figura 44.

Tabela 6. Parâmetro da incrustação (k) e coeficiente de correlação (R^2) para os modelos de incrustação de Hermia das membranas de fibra oca original e modificadas (CM-PDA25 e CM-PDA45).

	Bloqueio parcial de				Bloqueio total de			
	Torta de filtração		poros		Obstrução de poros		poros	
	k(s.m ⁻²)	R ²	k(s ^{1/2} .m ^{1/2})	R ²	k(m ⁻¹)	R ²	k(s ⁻¹)	R ²
CM	1,36E-09	0,991	3,06E-07	0,986	4,62E-06	0,952	2,44E-04	0,892
CM-PDA25	4,16E-10	0,987	1,50E-07	0,933	2,08E-06	0,889	1,19E-04	0,836
CM-PDA45	1,39E-09	0,980	2,43E-07	0,941	2,33E-06	0,911	9,08E-05	0,874

Figura 44. Coeficiente de correlação (R^2) para os diferentes modelos de incrustação de Hermia para a membrana original e as membranas modificadas (CM-PDA25 e CM-PDA45).



Pode-se observar na Figura 44 que para todas as membranas, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de torta de filtração, com valores de R^2 de 0,991, 0,987 e 0,980 para CM, CM-PDA25 e CM-PDA45, respectivamente. De acordo

com Zhang et al. (2020), a formação da torta de filtração na superfície da membrana é resultado da mancha de óleo, óleo disperso e óleo emulsionado, ou seja, de uma ampla faixa de tamanho de partícula de óleo. É notável que o modelo de filtração de bloqueio parcial de poros também foi bem ajustado aos dados de fibra oca de alumina não modificada, indicando que a incrustação da membrana poderia ser uma combinação de torta de filtração e mecanismos de bloqueio parcial de poros, o que é esperado devido ao tamanho de poro relativamente grande (0,91 μm) desta membrana. No caso de CM-PDA25 e CM-PDA45, a deposição da camada de PDA reduziu o tamanho e estreitou o canal interno dos poros, e o mecanismo predominante parece ser a filtração da torta. É interessante notar que apesar de não apresentarem uma redução do coeficiente de correlação para as membranas modificadas, e, portanto, não evidenciar uma modificação nas características das incrustações, é observado uma melhora no fluxo de permeado do tratamento da emulsão e na recuperação do fluxo de permeado, como foi apresentado anteriormente nas Figuras 41 e 43.

4.2.4. Conclusões Parciais

A seção 4.2 contemplou a avaliação a deposição por imersão de PDA em membranas de fibra oca de alumina com uso de diferentes agentes oxidantes, assim como, a deposição de PDA pela técnica de deposição dinâmica. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- a modificação superficial de membranas de fibra oca de alumina com PDA e diferentes agentes oxidantes evidenciou que o uso de oxidantes altera significativamente o tempo necessário para deposição e a quantidade de material depositado na superfície da membrana. Desse modo, permite a utilização de curtos tempos de deposição para mudanças nas propriedades de superfície da membrana;
- a deposição de PDA na superfície da membrana por meio de um procedimento dinâmico permitiu a preparação de uma membrana modificada diretamente no módulo de permeação, evitando diversas etapas de manuseio;
- a camada de PDA na superfície da membrana resultou na redução do tamanho dos poros sem alteração significativa na hidrofiliabilidade, o que contribuiu para menor adesão do óleo à superfície e minimização do bloqueio dos poros;
- embora a permeabilidade à água tenha sido ligeiramente reduzida pela deposição de PDA, a resistência à incrustação e à rejeição de óleo foi significativamente

melhorada. Além disso, a recuperação da permeabilidade à água após a limpeza da membrana indicou que a adesão do óleo à membrana era reversível.

4.3. ANÁLISE COMPARATIVA DAS MEMBRANAS

Nesse trabalho, membranas poliméricas e cerâmicas foram modificadas com PDA para o tratamento de água oleosa. Apesar de serem matérias que utilizaram métodos de operação diferentes, durante os ensaios de eficiência buscou-se por utilizar condições similares de concentração de óleo e turbulência do escoamento, para permitir a comparação dos materiais obtidos.

A membrana de PVDF de ultrafiltração modificada que apresentou melhor resultado foi PVDF-PDA-8h, pois apresentou um fluxo de permeado durante a filtração próximo ao de outras membranas de tempo intermediário, $127 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Entretanto, essa foi a membrana que apresentou elevada capacidade de recuperação de fluxo após o processo de limpeza, obtendo um FRR de 98%.

As membranas de fibra oca de alumina que foram modificadas pelo método da deposição dinâmica apresentaram resultados promissores no tratamento de emulsões de óleo em água. A membrana CM-PDA25 apresentou o maior fluxo de permeado após 3 h de tratamento ($463 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) quando comparada com as outras membranas avaliadas. Por outro lado, a membrana preparada com maior temperatura de polimerização apresentou uma menor queda do fluxo normalizado e uma maior recuperação do fluxo após o procedimento de limpeza, obtendo um FRR de 75%.

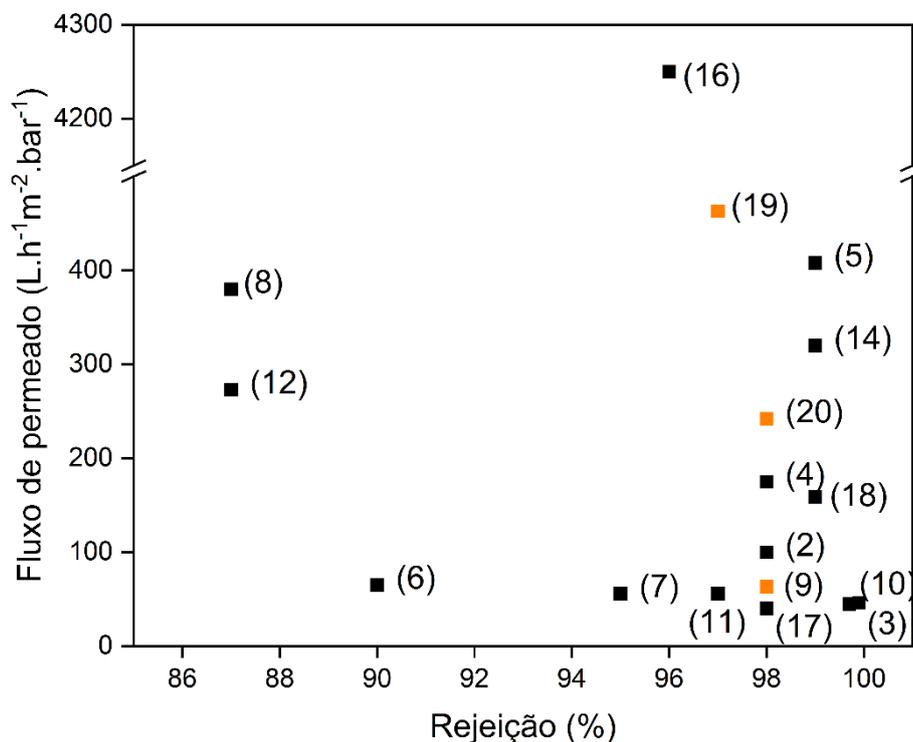
A comparação com os resultados da literatura usando diferentes membranas para tratamento de água oleosa é difícil devido às diferenças na composição e concentração da alimentação, diferentes condições de fluxo (sistemas sem saída e de escoamento tangencial) e diferentes considerações para obter fluxo de permeado estabilizado. No entanto, a Tabela 7 e a Figura 45 mostram resultados de diversos autores da literatura que prepararam membranas para o tratamento de água oleosa, sendo destacados os resultados obtidos no presente trabalho.

Tabela 7. Comparação dos resultados de fluxo estabilizado e rejeição no tratamento de emulsões de óleo em água.

Membrana	Tipo de filtração	Permeância à água pura (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	Concentração de alimentação (mg.L ⁻¹)	Rejeição (%)	Fluxo normalizado pela pressão de operação (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	Referências	Nº da referência
PVDF	Escoamento tang.	93	Óleo cru	97.40		(SUSAN et al., 2017)	1
PVDF-PDA/PEI	Convencional	3.25	Óleo de canola (1000)	98.00	100	(ZIN et al., 2019)	2
PSF-PDA/KH550/TiO ₂	Convencional	438	Óleo cru (500)	99.70	45	(ZHANG et al., 2020b)	3
PSF-PDA-PgDgF	Convencional	1900	Óleo de soja	98.00	175	(NAYAK et al., 2021)	4
PVDF/PDA-TiO ₂	Escoamento tang.	1050	Hexano (500)	99.00	408	(ZOU et al., 2022)	5
PVDF-PDA-KH550-VermNP	Convencional	1072	Óleo de limpeza (80)	90.00	65	(ZHANG et al., 2022)	6
PAN/PDA-WS ₂	Convencional	65	Óleo lubrificante (900)	95.00	56	(AJIBADE et al., 2022)	7
PVDF-PDA-Ti	Convencional	785	Óleo de soja (1000)	87%	380	(DA SILVA et al., 2024)	8
PVDF-PDA-8h	Escoamento tang.	84	Óleo cru (100)	98.00	63.5	Esse trabalho	9
Al ₂ O ₃	Escoamento tang.	800	Óleo cru (250)	99.90	46	(MUELLER et al., 1997)	10
Al ₂ O ₃	Convencional	706	Óleo cru (50)	97.00	56	(NANDI et al., 2009)	11
Membrana cerâmica*	Escoamento tang.	409	Óleo cru (100)	87.00	273	(VASANTH et al., 2013)	12
Al ₂ O ₃ /TiO ₂ -ZrO ₂	Escoamento tang.	917	Água produzida (100)		240	(WESCHENFELDER et al., 2015)	13
nsGCN/Al ₂ O ₃	Escoamento tang.	816	Óleo cru (1000)	99.00	320	(ALIAS et al., 2019)	14
Caulim	Escoamento tang.	4400	Óleo de soja (400)	99.00	530	(ZOU et al., 2021)	15
HCTNs	Escoamento tang.	5000	Óleo de milho (900)	96.00	4250	(HE et al., 2022)	16
Al ₂ O ₃ -PDA/PEI-S	Escoamento tang.	272	Óleo de soja (500)	98.00	40	(LUAN et al., 2022)	17
ZrO ₂ -PDA/PEI-SiO ₂	-	510	Óleo de soja (500)	99.00	159	(ZHOU et al., 2024)	18
CM-PDA25	Escoamento tang.	1.520	Óleo cru (100)	97.00	463	Esse trabalho	19
CM-PDA45	Escoamento tang.	660	Óleo cru (100)	98.00	242	Esse trabalho	20

Nota: PEI – poli(etilenoimina), PSf – poli(sulfona), KH550 - (3-aminopropil) trietoxissilano, PgDg - N,N-dimetiletilenodiamina (Pg) 1-iodo-1H,1H,2H,2H-perfluorooctano (Dg), VermNP – nanopartículas de vermiculita, PAN – Poli(acrilonitrila), WS₂ – Dissulfeto de tungstênio, Membrana cerâmica – membrana preparada com caulim, quartzo, carbonato de cálcio e dióxido de titânio, nsGCN – nanofolhas de nitreto de carbono grafitico, HCTNs - nanotubos de carbono heterogêneos.

Figura 45. Comparação do fluxo de permeado e rejeição ao óleo de diferentes membranas da literatura e as membranas PVDF-PDA8h, CM-PDA25 e CMPDA-45 preparadas nesse trabalho.



Observa-se na Figura 45 que as fibras ocas de alumina modificadas por PDA demonstram um elevado potencial para a combinação de um alto fluxo de permeado com uma significativa rejeição da fase oleosa dispersa. Apenas a membrana desenvolvida por HE et al. (2022) apresentou um desempenho de separação consideravelmente superior. Contudo, os próprios autores desse estudo indicam que o material foi produzido por meio de um processo de preparação complexo e que a espessura do material obtido é tão reduzida que não foi viável mensurar suas propriedades mecânicas.

Embora tenham sido desenvolvidas membranas com características excepcionais para a separação de óleo, a complexidade do processo de preparação e o uso de materiais de alto custo podem comprometer a viabilidade da aplicação em larga escala desse material. Em contrapartida, as membranas cerâmicas de fibra oca modificadas com PDA apresentadas neste estudo demonstraram um método de preparação simplificado, que pode ser realizado diretamente no módulo das fibras.

A análise dos dados de permeância e fluxo de permeado durante o processo de filtração, conforme apresentado na Tabela 7, revela uma redução significativa no fluxo inicial do permeado em quase todas as membranas avaliadas, indicando uma intensa

incrustação da membrana durante o tratamento da água oleosa. Nesse contexto, a resistência à incrustação observada nas fibras ocas de alumina modificadas por PDA configura-se como uma característica crucial para a viabilidade do processo.

5. CONCLUSÕES

De acordo com o objetivo geral desta tese, foi demonstrado que a modificação de membranas poliméricas e cerâmicas com PDA aprimorou o desempenho no tratamento de emulsões oleosas, permitindo maiores valores de fluxo de permeado e redução da incrustação irreversível da membrana nesse processo.

A modificação superficial das membranas planas de PVDF com PDA, realizada por imersão, mostrou que a camada depositada alterou significativamente a hidrofobicidade. Após dois meses, a avaliação da permeância indicou uma redução na resistência ao fluxo, possivelmente devido ao desprendimento do PDA. Embora a permeabilidade à água tenha diminuído devido à deposição de PDA, a resistência à incrustação melhorou consideravelmente, evidenciada pela melhor recuperação do fluxo permeado após a limpeza da membrana. Este resultado demonstrou que a camada de PDA na superfície da membrana reduziu a adesão do óleo e a formação da torta de filtração, conforme analisado pelos resultados de permeação com o modelo de incrustação de Hermia.

As membranas recobertas com tempos intermediários de deposição resultaram em melhorias no tratamento de água oleosa. Por exemplo, a membrana PDA-8h apresentou um aumento de até 28% no fluxo de permeado, estabilizando em $127 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ após 3 horas de operação a 2 bar. Além disso, a membrana PDA-8h recuperou 98% do fluxo após a limpeza, enquanto a membrana original apresentou um FRR de 52%. A recuperação da permeabilidade da água após a limpeza sugere que a adesão do óleo à membrana é reversível. Ademais, as amostras com tempo de imersão intermediário proporcionaram o melhor equilíbrio entre permeabilidade e capacidade anti-incrustante.

A avaliação da deposição de PDA por imersão de membranas de fibra oca de alumina em soluções com diferentes temperaturas de polimerização e agentes oxidantes como iniciadores revelou que essas variáveis alteram a quantidade de material depositado e o tempo necessário para o preparo da membrana modificada. Isso permitiu tempos de deposição mais curtos para modificar as propriedades de superfície das membranas utilizadas.

Com a deposição dinâmica de PDA na superfície da membrana, foi possível preparar uma membrana modificada diretamente no módulo de permeação, evitando

várias etapas de manuseio. A camada de PDA reduziu o tamanho dos poros sem alterar significativamente a hidrofobicidade, minimizando a adesão do óleo à superfície e o bloqueio dos poros. Embora a permeabilidade da água tenha diminuído, o fluxo de permeado após 3 horas de filtração de emulsão oleosa aumentou em até 78% em comparação com a membrana original.

Além disso, a resistência à incrustação e à rejeição de óleo foram significativamente melhoradas. As membranas modificadas com PDA apresentaram boa recuperação da permeabilidade da água após o procedimento de limpeza, obtendo um FRR de 65% para a membrana CM-PDA25, enquanto nas membranas sem modificação, CM, o FRR foi de apenas 20%. Os resultados obtidos indicam um aumento da reversibilidade da adesão do óleo à membrana. Portanto, a modificação superficial de membranas de fibra oca de alumina com PDA provou ser uma estratégia eficaz para melhorar a separação de água oleosa, mostrando um potencial significativo para futuras aplicações no tratamento de água contaminada com óleo.

5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar ciclos de uso da membrana e diferentes agentes de limpeza.
- Estudar a taxa de formação de poli(dopamina) sob diferentes agentes oxidantes;
- Avaliar o efeito das condições hidrodinâmicas na formação da camada de poli(dopamina) por deposição dinâmica;
- Estudar o mecanismo de ligação da dopamina/poli(dopamina) em diversos substratos;
- Avaliar o tratamento com efluente reais;
- Modificar membranas pelo método da deposição dinâmica com a adição de compostos orgânicos e inorgânicos.

REFERÊNCIAS

- ABDULHAMEED, M. A. et al. Preparation and characterisation of inexpensive porous kaolin hollow fibre as ceramic membrane supports for gas separation application. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 53, n. 2, p. 645–655, out. 2017.
- ABDULLAH, N. et al. Preparation and characterization of self-cleaning alumina hollow fiber membrane using the phase inversion and sintering technique. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 12312–12322, ago. 2016.
- ABUHASEL, K. et al. Oily Wastewater Treatment: Overview of Conventional and Modern Methods, Challenges, and Future Opportunities. **Water**, v. 13, n. 7, p. 980, 2 abr. 2021.
- ADETUNJI, A. I.; OLANIRAN, A. O. Treatment of industrial oily wastewater by advanced technologies: a review. **Applied Water Science**, v. 11, n. 6, p. 98, jun. 2021.
- ADHAM, S. et al. Membrane applications and opportunities for water management in the oil & gas industry. **Desalination**, v. 440, p. 2–17, ago. 2018.
- AL-GHOUDI, M. A. et al. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 222–239, abr. 2019.
- ALMARZOOQI, F. A. et al. A comparative study of image analysis and porometry techniques for characterization of porous membranes. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 4, p. 2017–2032, fev. 2016.
- AWANG CHEE, D. N. et al. The influence of alumina particle size on the properties and performance of alumina hollow fiber as support membrane for protein separation. **Separation and Purification Technology**, v. 250, p. 117147, nov. 2020.
- BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 4. ed. [s.l.] Editora Wilye, 2024.
- BARAMBU, N. U. et al. Development of membrane material for oily wastewater treatment: A review. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 12, n. 2, p. 1361–1374, jun. 2021.
- BARBOSA, R. F.; HABERT, A. C.; BORGES, C. P. A Low-Cost Dual Layer Deca-Dodecasil 3 Rhombohedral-Alumina Hollow Fiber for CO₂/CH₄ Separation. **Materials Research**, v. 27, p. e20230430, 2024.
- BEHROOZI, A. H.; ATAABADI, M. R. Improvement in microfiltration process of oily wastewater: A comprehensive review over two decades. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104981, fev. 2021.
- BONEKAMP, B. C. Chapter 6 Preparation of asymmetric ceramic membrane supports by dip-coating. Em: BURGGRAAF, A. J.; COT, L. (Eds.). **Membrane Science and Technology**. Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology. [s.l.] Elsevier, 1996. v. 4p. 141–225.

BRIÃO, V. B.; TAVARES, C. R. G. Pore blocking mechanism for the recovery of milk solids from dairy wastewater by ultrafiltration. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 2, p. 393–407, jun. 2012.

BUCHER, T. et al. Colour-Value Based Method for Polydopamine Coating-Stability Characterization on Polyethersulfone Membranes. **Membranes**, v. 7, n. 4, p. 70, 16 dez. 2017.

BUEKENHOUDT, A. Stability of Porous Ceramic Membranes. Em: **Membrane Science and Technology**. Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications. [s.l.] Elsevier, 2008. v. 13p. 1–31.

CHEN, C. et al. Separation Mechanism and Construction of Surfaces with Special Wettability for Oil/Water Separation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 11, p. 11006–11027, 20 mar. 2019.

CHEN, M.; HEIJMAN, S. G. J.; RIETVELD, L. C. State-of-the-Art Ceramic Membranes for Oily Wastewater Treatment: Modification and Application. **Membranes**, v. 11, n. 11, p. 888, nov. 2021.

COELHO, L. L. et al. Oily wastewater treatment by photocatalytic membranes: a review. **Environmental Technology Reviews**, v. 13, n. 1, p. 96–120, 31 dez. 2024.

CONAMA. **Resolução nº 393**, 8 ago. 2007. Disponível em: <<https://www2.cprh.pe.gov.br/wp-content/uploads/2021/02/conama39307.pdf>>

CORBATÓN-BÁGUENA, M.-J. et al. Comparison between artificial neural networks and Hermia's models to assess ultrafiltration performance. **Separation and Purification Technology**, v. 170, p. 434–444, out. 2016.

CUI, J. et al. Bio-inspired fabrication of superhydrophilic nanocomposite membrane based on surface modification of SiO₂ anchored by polydopamine towards effective oil-water emulsions separation. **Separation and Purification Technology**, v. 209, p. 434–442, jan. 2019.

DA SILVA, A. F. V. et al. Synergistic effects of PVDF membrane surface functionalization with polydopamine and titanium dioxide for enhanced oil/water separation and photocatalytic behavior. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 1, p. 111854, fev. 2024.

DICKHOUT, J. M. et al. Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 487, p. 523–534, fev. 2017.

DING, Y. H.; FLOREN, M.; TAN, W. Mussel-inspired polydopamine for bio-surface functionalization. **Biosurface and Biotribology**, v. 2, n. 4, p. 121–136, dez. 2016.

DONG, Y. et al. Cost and efficiency perspectives of ceramic membranes for water treatment. **Water Research**, v. 220, p. 118629, jul. 2022.

DUDEK, M. et al. Colloid chemistry and experimental techniques for understanding fundamental behaviour of produced water in oil and gas production. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 102105, fev. 2020.

EWIS, D. et al. Nanoparticles functionalized ceramic membranes: fabrication, surface modification, and performance. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 10, p. 12256–12281, 1 mar. 2021.

FAKHRU'L-RAZI, A. et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 530–551, 30 out. 2009.

FANG, S. et al. Mussel-inspired hydrophilic modification of polypropylene membrane for oil-in-water emulsion separation. **Surface and Coatings Technology**, v. 403, p. 126375, dez. 2020.

FU, S. et al. Durable anti-oil-fouling superhydrophilic membranes for oil-in-water emulsion separation. **Journal of Polymer Engineering**, v. 41, n. 8, p. 681–689, 1 set. 2021.

GIRO MAITAM, M. V.; NICOLINI, J. V.; DE ARAUJO KRONEMBERGER, F. Anti-fouling performance of polyamide microfiltration membrane modified with surfactants. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 42, p. e53015, 10 nov. 2022.

GOMES, M. C. S. et al. Modeling of fouling mechanisms in the biodiesel purification using ceramic membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 269, p. 118595, ago. 2021.

GUPTA, R. K. et al. Oil/water separation techniques: a review of recent progresses and future directions. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 31, p. 16025–16058, 2017.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de separação por membranas. Em: 1. ed. [s.l.] Editora E-Papers, 2006. p. 180.

HASSAN, Q. et al. The renewable energy role in the global energy Transformations. **Renewable Energy Focus**, v. 48, p. 100545, mar. 2024.

HE, Z. et al. Ceramic-based membranes for water and wastewater treatment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 578, p. 123513, 5 out. 2019.

HENTHORNE, L.; BOYSEN, B. State-of-the-art of reverse osmosis desalination pretreatment. **Desalination**, v. 356, p. 129–139, jan. 2015.

HOLLANDA, L. R. et al. Oil field–produced water treatment: characterization, photochemical systems, and combined processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 38, p. 52744–52763, out. 2021.

HUANG, S.; RAS, R. H. A.; TIAN, X. Antifouling membranes for oily wastewater treatment: Interplay between wetting and membrane fouling. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 36, p. 90–109, jul. 2018.

- ISMAIL, N. H. et al. Hydrophilic polymer-based membrane for oily wastewater treatment: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 233, p. 116007, fev. 2020.
- JEPSEN, K. L. et al. Membrane Fouling for Produced Water Treatment: A Review Study From a Process Control Perspective. **Water**, v. 10, n. 7, p. 847, 26 jun. 2018.
- JIMÉNEZ, S. et al. State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, v. 192, p. 186–208, fev. 2018.
- KANG, G.; CAO, Y. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review. **Journal of Membrane Science**, v. 463, p. 145–165, 1 ago. 2014.
- KWON, I. S.; BETTINGER, C. J. Polydopamine nanostructures as biomaterials for medical applications. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 6, n. 43, p. 6895–6903, 2018.
- LAKSHMINARAYANAN, R.; MADHAVI, S.; SIM, C. P. C. Oxidative Polymerization of Dopamine: A High-Definition Multifunctional Coatings for Electrospun Nanofibers - An Overview. Em: YENISETTI, S. C. (Ed.). **Dopamine - Health and Disease**. [s.l.] InTech, 2018.
- LEE, H. et al. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. **Science**, v. 318, n. 5849, p. 426–430, 19 out. 2007.
- LI, C. et al. Ceramic nanocomposite membranes and membrane fouling: A review. **Water Research**, v. 175, p. 115674, maio 2020.
- LI, C. et al. Status of the treatment of produced water containing polymer in oilfields: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105303, ago. 2021.
- LI, L. et al. A low-cost alumina-mullite composite hollow fiber ceramic membrane fabricated via phase-inversion and sintering method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 8, p. 2057–2066, jul. 2016.
- LIEBSCHER, J. Chemistry of Polydopamine – Scope, Variation, and Limitation. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2019, n. 31–32, p. 4976–4994, set. 2019.
- LIN, J. C.-T.; LEE, D.-J.; HUANG, C. Membrane Fouling Mitigation: Membrane Cleaning. **Separation Science and Technology**, v. 45, n. 7, p. 858–872, 28 abr. 2010.
- LIN, X.; HONG, J. Recent Advances in Robust Superwetable Membranes for Oil–Water Separation. **Advanced Materials Interfaces**, v. 6, n. 12, p. 1900126, jun. 2019.
- LIU, Y. et al. A review of treatment technologies for produced water in offshore oil and gas fields. **Science of The Total Environment**, v. 775, p. 145485, jun. 2021.
- LU, D. et al. Hydrophilic Fe₂O₃ dynamic membrane mitigating fouling of support ceramic membrane in ultrafiltration of oil/water emulsion. **Separation and Purification Technology**, v. 165, p. 1–9, jun. 2016.

LUAN, W. et al. Effective construction of anti-fouling zwitterion-functionalized ceramic membranes for separation of oil-in-water emulsion based on PDA/PEI co-deposition. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108396, out. 2022.

LUO, C.; LIU, Q. Oxidant-Induced High-Efficient Mussel-Inspired Modification on PVDF Membrane with Superhydrophilicity and Underwater Superoleophobicity Characteristics for Oil/Water Separation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 9, p. 8297–8307, 8 mar. 2017.

MEDEIROS, A. D. M. D. et al. Oily Wastewater Treatment: Methods, Challenges, and Trends. **Processes**, v. 10, n. 4, p. 743, 12 abr. 2022.

MULDER, M. H. **Basic principles of membrane technology**. 2. ed., repr ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publ, 2003.

MUNIRASU, S.; HAIJA, M. A.; BANAT, F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 100, p. 183–202, mar. 2016.

NANDI, B. K. et al. Treatment of oily wastewater using low cost ceramic membrane: Comparative assessment of pore blocking and artificial neural network models. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, n. 7, p. 881–892, jul. 2010.

NANDI, B. K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Treatment of Oily Waste Water Using Low-Cost Ceramic Membrane: Flux Decline Mechanism and Economic Feasibility. **Separation Science and Technology**, v. 44, n. 12, p. 2840–2869, 24 ago. 2009.

NANDI, B. K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Microfiltration of stable oil-in-water emulsions using kaolinbased ceramic membrane and evaluation of fouling mechanism. **Desalination and Water Treatment**, v. 22, n. 1–3, p. 133–145, out. 2010.

NASIRI, M.; JAFARI, I.; PARNIANKHOY, B. Oil and Gas Produced Water Management: A Review of Treatment Technologies, Challenges, and Opportunities. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, n. 8, p. 990–1005, 3 ago. 2017.

NATH, K. **Membrane separation processes**. 2. ed. Dheli: PHI Learning Private Limited, 2017.

NI, P. et al. Effect of different factors on treatment of oily wastewater by $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -PVDF ultrafiltration membrane. **Environmental Technology**, v. 43, n. 19, p. 2981–2989, 24 ago. 2022.

PADAKI, M. et al. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. **Desalination**, v. 357, p. 197–207, fev. 2015.

PEREIRA, G. L. D. et al. Generalization and Expansion of the Hermia Model for a Better Understanding of Membrane Fouling. **Membranes**, v. 13, n. 3, p. 290, 28 fev. 2023.

PONZIO, F. et al. Oxidant Control of Polydopamine Surface Chemistry in Acids: A Mechanism-Based Entry to Superhydrophilic-Superoleophobic Coatings. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 13, p. 4697–4705, 12 jul. 2016.

PUTATUNDA, S. et al. A review on the application of different treatment processes for emulsified oily wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 5, p. 2525–2536, maio 2019.

RASOULI, S. et al. Superhydrophobic and superoleophilic membranes for oil-water separation application: A comprehensive review. **Materials & Design**, v. 204, p. 109599, jun. 2021.

RYU, J. H.; MESSERSMITH, P. B.; LEE, H. Polydopamine Surface Chemistry: A Decade of Discovery. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 9, p. 7523–7540, 7 mar. 2018.

SAMANIPOUR, S. et al. The effect of extraction methodology on the recovery and distribution of naphthenic acids of oilfield produced water. **Science of The Total Environment**, v. 652, p. 1416–1423, fev. 2019.

SAMUEL, O. et al. Oilfield-produced water treatment using conventional and membrane-based technologies for beneficial reuse: A critical review. **Journal of Environmental Management**, v. 308, p. 114556, abr. 2022.

SHAH, V.; PRASETYA, N.; LI, K. Polydopamine modification of high-performance PVDF ultrafiltration membranes prepared by the combined crystallisation and diffusion (CCD) method. **Journal of Membrane Science**, v. 635, p. 119538, out. 2021.

SHI, H. et al. A modified mussel-inspired method to fabricate TiO₂ decorated superhydrophilic PVDF membrane for oil/water separation. **Journal of Membrane Science**, v. 506, p. 60–70, maio 2016.

SHI, X. et al. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 1, p. 121–138, abr. 2014.

SIAGIAN, U. W. R. et al. Oilfield Produced Water Reuse and Reinjection with Membrane. **MATEC Web of Conferences**, v. 156, p. 08005, 2018.

SOUSA, A. M.; MATOS, H. A.; PEREIRA, M. J. Properties of Crude Oil-in-Water and Water-in-Crude Oil Emulsions: A Critical Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 61, n. 1, p. 1–20, 12 jan. 2022.

SUTRISNA, P. D. et al. Membrane fouling and fouling mitigation in oil–water separation: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107532, jun. 2022.

TANUDJAJA, H. J. et al. Membrane-based separation for oily wastewater: A practical perspective. **Water Research**, v. 156, p. 347–365, jun. 2019.

TUMMONS, E. et al. Membrane fouling by emulsified oil: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 248, p. 116919, out. 2020.

ULLAH, A. et al. Membrane fouling mitigation techniques for oily wastewater: A short review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102293, out. 2021.

USMAN, J. et al. An overview of superhydrophobic ceramic membrane surface modification for oil-water separation. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 12, p. 643–667, maio 2021.

VIRGA, E. et al. Theory of oil fouling for microfiltration and ultrafiltration membranes in produced water treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 621, p. 431–439, set. 2022.

WANG, C. et al. Fast preparation of a polydopamine/ceramic composite nanofiltration membrane with excellent permselectivity. **RSC Advances**, v. 13, n. 1, p. 615–623, 2023.

WANG, Z. et al. Mussel-Inspired Hybrid Coatings that Transform Membrane Hydrophobicity into High Hydrophilicity and Underwater Superoleophobicity for Oil-in-Water Emulsion Separation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 18, p. 9534–9545, 13 maio 2015.

WANG, Z. et al. Mussel-Inspired Surface Engineering for Water-Remediation Materials. **Matter**, v. 1, n. 1, p. 115–155, jul. 2019.

WESCHENFELDER, S. E. et al. Influence of the use of surfactants in the treatment of produced water by ceramic membranes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p. 100955, dez. 2019.

XIONG, Y.-S. et al. Polydopamine-modified ceramic membrane for filtering brown sugar redissolved syrup: Characterisation, experiments, and advanced modelling. **Journal of Membrane Science**, v. 657, p. 120607, set. 2022.

YAN, Z. et al. Mussel-inspired polydopamine modification of polymeric membranes for the application of water and wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 157, p. 195–214, maio 2020.

YANG, H.-C. et al. Mussel-inspired modification of a polymer membrane for ultra-high water permeability and oil-in-water emulsion separation. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 26, p. 10225–10230, 2014.

YANG, H.-C. et al. Surface engineering of polymer membranes via mussel-inspired chemistry. **Journal of Membrane Science**, v. 483, p. 42–59, jun. 2015.

ZARGHAMI, S. et al. Superhydrophilic and underwater superoleophobic membranes - A review of synthesis methods. **Progress in Polymer Science**, v. 98, p. 101166, nov. 2019.

ZHANG, R. et al. Study on ultrasonic techniques for enhancing the separation process of membrane. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 55, p. 341–347, 1 jul. 2019.

ZHANG, S. et al. Biomimetic hydrophilic modification of poly (vinylidene fluoride) membrane for efficient oil-in-water emulsions separation. **Separation and Purification Technology**, v. 329, p. 125227, jan. 2024.

ZHANG, T. et al. Comparison of the performance of prepared pristine and TiO₂ coated UF/NF membranes for two types of oil-in-water emulsion separation. **Chemosphere**, v. 244, p. 125386, abr. 2020.

ZHOU, P. et al. Rapidly-Deposited Polydopamine Coating via High Temperature and Vigorous Stirring: Formation, Characterization and Biofunctional Evaluation. **PLoS ONE**, v. 9, n. 11, p. e113087, 21 nov. 2014.

ZHOU, Q. et al. Mussel-Inspired Construction of Silica-Decorated Ceramic Membranes for Oil–Water Separation. **Ceramics**, v. 7, n. 1, p. 250–263, 22 fev. 2024.

ZHU, J. et al. A rapid deposition of polydopamine coatings induced by iron (III) chloride/hydrogen peroxide for loose nanofiltration. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 523, p. 86–97, ago. 2018.

ZHU, Y. et al. Recent progress in developing advanced membranes for emulsified oil/water separation. **NPG Asia Materials**, v. 6, n. 5, p. e101–e101, maio 2014.

ZIN, G. et al. Modification of hydrophobic commercial PVDF microfiltration membranes into superhydrophilic membranes by the mussel-inspired method with dopamine and polyethyleneimine. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 641–649, abr. 2019.

ZOLGHADR, E. et al. The Role of Membrane-Based Technologies in Environmental Treatment and Reuse of Produced Water. **Frontiers in Environmental Science**, v. 9, p. 629767, 16 mar. 2021.

ZOU, D. et al. Robust PVDF/PSF hollow-fiber membranes modified with inorganic TiO₂ particles for enhanced oil-water separation. **Journal of Membrane Science**, v. 652, p. 120470, jun. 2022.

ZOUBEIK, M. et al. New Developments in Membrane Technologies Used in the Treatment of Produced Water: A Review. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 43, n. 5, p. 2093–2118, maio 2018.

ZUO, J.-H. et al. Ultrahigh flux of polydopamine-coated PVDF membranes quenched in air via thermally induced phase separation for oil/water emulsion separation. **Separation and Purification Technology**, v. 192, p. 348–359, fev. 2018.