

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

Tecnologias de membranas para a dessalinização e purificação de águas

Dissertação de Mestrado

de

Edmilson da Veiga Vaz

Desenvolvida em

Laboratório de Catálise e Materiais (LCM)



Orientador académico:

Adrián Manuel Tavares da Silva
Investigador Principal do Departamento de Engenharia Química
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Co-orientadores:

Sergio Morales Torres
Investigador em Pós-doutoramento do Departamento de Engenharia Química
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

José Luís Cabral da Conceição Figueiredo
Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Química
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2015

Agradecimentos

Primeiramente a Deus pela saúde e pela força de enfrentar mais um desafio.

Um agradecimento especial ao Doutor Sergio Morales Torres pelo apoio constante, pela paciência, pelo tempo que generosamente me dedicou, pelos ensinamentos prestados durante a realização desta dissertação e pela forma metódica como sempre me motivou e incentivou, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

Ao meu supervisor, Doutor Adrián Manuel Tavares Silva por todas as sugestões e recomendações importantes sobre este trabalho.

Gostaria também de agradecer ao Professor José Luís Figueiredo, diretor de LCM, laboratório onde todo o trabalho foi desenvolvido e também aos membros pertencentes a este laboratório pela ajuda fornecida durante este período, em especial aos meus colegas João Vaz e Marta Barbosa.

Aos meus pais, por serem o meu braço direito em tudo pois, sem o seu apoio, motivação e amor nunca teria chegado até aqui. Também aos meus irmãos e namorada que de uma forma ou de outra, estiveram presentes num momento tão importante na minha vida, pela ajuda incondicional e carinho.

Ao Francisco Pinheiro, meu grande amigo e colega que esteve ao meu lado durante o meu percurso académico e à sua família que me acolheram muito bem e por todas as ajudas que me deram nos momentos em que mais precisava durante estes anos.

Ao meu amigo, Engenheiro José Borges pela ajuda prestada na elaboração deste trabalho.

E por fim gostaria de expressar a minha gratidão a todos os meus amigos e aqueles que contribuíram e ajudaram numa forma direta ou indireta para a concretização desta dissertação.

O apoio financeiro para este trabalho foi fornecido pelo projeto NORTE-07-0202-FEDER-038900 (NEPCAT), financiado pelo FEDER (Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional através do QREN e ON2 (Programa Operacional do Norte). Este trabalho foi co-financiado pela FCT/MEC e FEDER sob Programa PT2020 (Project UID/EQU/50020/2013), NORTE-07-0162-FEDER-000050 e NORTE-07-0124-FEDER-000015, co-financiado pelo FEDER através ON2 e QREN. Assistência técnica ao Dr. Carlos Sá e ao CEMUP com a análise de SEM é também agradecida.

Resumo

O crescimento exponencial da população e do aquecimento global tem aumentado a procura por água limpa em todo o mundo, em particular nas regiões áridas e semi-áridas. As fontes de água estão diminuindo e, portanto, novas estratégias têm de ser implementadas para obter água potável a partir de água do mar, ou de águas salobras, através de tecnologias de dessalinização. Hoje em dia, a osmose direta (*forward osmosis* - FO) é vista com especial atenção devido a diversas vantagens, incluindo baixo consumo energético. Contudo, este processo apresenta duas limitações, o efeito da polarização da concentração interna (*internal concentration polarization* - ICP) e a possibilidade de incrustação da membrana. Por outro lado, materiais de carbono nanoestruturados têm demonstrado um enorme potencial na modificação das membranas utilizadas em FO.

Neste trabalho, membranas de polisulfona (PS) modificadas com CNTs, originais ou funcionalizados (CNT-ox), ou com óxido de grafeno (GO), foram preparadas pelo método de inversão de fase. Foram estudados diferentes parâmetros de síntese, tais como a composição do banho de coagulação e a quantidade de material de carbono. As membranas foram caracterizadas por microscopia eletrónica de varrimento (*scanning electron microscopy* - SEM), porosidade, determinação do ângulo de contato e medição de fluxo de água em experiências de filtração de água destilada com diferentes pressões trans-membranares (*trans-membrane pressures* - TMP). As membranas de PS foram utilizadas como suporte na preparação das membranas de compósito de película fina (*thin-film composite* - TFC) pelo método polimerização interfacial (*interfacial polymerization* - IP) e testadas em FO de água salgada.

De forma geral, membranas de PS misturadas com materiais de carbono apresentaram fluxos de água mais elevados do que a membrana de PS pura, tanto em filtração como em FO, onde as membranas preparadas com 0,1 % em peso de material de carbono foram as mais eficientes. Em filtração, um aumento de TMP induz um maior fluxo de água. As membranas de PS preparadas com 2-propanol/água (30:70) como banho de coagulação apresentaram melhores desempenhos do que as preparadas unicamente com água. Estas conclusões são também aplicáveis quando as membranas de TFC foram testadas no processo FO (água destilada e 0,6 M NaCl como soluções de alimentação e permeado, respetivamente), onde se verificou que os fluxos de água foram mais elevados quando a camada ativa da membrana se encontra voltada para o permeado (*active layer faces to the draw solution* - ALDS). Duas membranas TFC_0.1CNT-ox/P-OH e TFC_0.1GO/P-OH foram selecionadas para ensaios de FO com outras soluções de permeado (2 M KCl) e de alimentação (água destilada, 0,6 M NaCl e água de mar), mostrando serem mais eficientes do que a membrana comercial (TFC_HTI).

Palavras Chave: nanotubos de carbono; óxido de grafeno; polisulfona; membranas de TFC; osmose direta; dessalinização.

Abstract

The exponential population growth and global warming have increased the demand for clean water worldwide, in particular in arid and semi-arid regions. The current water sources are decreasing and, hence, novel strategies have to be adopted for obtaining fresh water from seawater or brackish groundwater through desalination technologies. Nowadays, forward osmosis (FO) is gaining attention because of its many advantages, including reduced energy requirements. However, this process presents two intrinsic limitations, the effect of internal concentration polarization (ICP) and membrane fouling. On the other hand, nanostructured carbon materials have demonstrated a huge potential in the modification of membranes used in FO.

In this work, polysulfone (PS) membranes blended with carbon nanotubes (CNTs), pristine and functionalized (CNT-ox), or with graphene oxide (GO), were prepared by the phase inversion method. Different synthesis parameters such as composition of the coagulation bath and the carbon loading were studied. The membranes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), porosity, contact angle determination and water flux measurement in filtration experiments of distilled water at different trans-membrane pressures (TMP). PS membranes were used as support in the preparation of thin film composite (TFC) membranes by the interfacial polymerization (IP) method, which were tested in FO of salty water.

In general, PS membranes blended with carbon materials showed higher water fluxes than the neat PS membrane in both filtration and FO, where the membranes prepared with 0.1 wt.% of carbon material were the most efficient. In filtration, the increase of the TMP produced a higher water flux. PS membranes prepared with 2-propanol/water (30:70) as coagulation bath presented better performance than those prepared with water only. These conclusions were also applicable when TFC membranes were tested in the FO process (distilled water and 0.6 M NaCl as feed and draw solutions, respectively), where higher water fluxes were obtained with the active layer faced to the draw solution (ALDS). Two membranes TFC_0.1CNT-ox/P-OH and TFC_0.1GO/P-OH were selected and tested in FO with other draw solution (2 M KCl) and feed solutions (distilled water, 0.6 M NaCl and seawater), showing better performance than the commercial membrane (TFC_HTI).

Keywords: *carbon nanotubes; graphene oxide; polysulfone; TFC membranes; forward osmosis; desalination.*

Índice Geral

1	Introdução	1
1.1	Introdução ao plano de trabalho.....	1
1.2	A escassez da água em Cabo Verde	3
1.3	Apresentação da Unidade de Investigação.....	6
1.4	Estrutura da dissertação	7
2	Estado da arte e objetivos	9
2.1	O processo de dessalinização	9
2.2	Osrose direta (FO)	11
2.2.1	Pressão osmótica.....	11
2.2.2	Vantagens de FO.....	12
2.2.3	Limitações de FO: polarização de concentração.....	13
2.2.4	Outras aplicações de FO.....	14
2.3	Membranas de FO	15
2.4	Objetivos da dissertação.....	16
3	Experimental.....	17
3.1	Materiais	17
3.1.1	Óxido de grafeno.....	17
3.1.2	Nanotubos de carbono.....	17
3.1.3	Membranas de polisulfona (PS)	18
3.1.4	Membranas de compósito de película fina (TFC)	19
3.2	Caracterização das membranas	20
3.3	Filtração.....	21
3.4	Osrose direta (FO)	21
4	Resultados e discussão.....	23
4.1	Caracterização das membranas	23
4.1.1	Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	23
4.1.2	Porosidade total, ângulo de contacto e espessura	24

4.1.3	Análise termogravimétrica (TG/DTG)	26
4.2	Filtração com as membranas de PS	26
4.3	Osiose direta usando as membranas de TFC.....	28
4.3.1	Avaliação das membranas de TFC usando água destilada e uma solução 0,6 M NaCl como alimentação e permeado, respetivamente.....	29
4.3.2	Avaliação das membranas de TFC usando uma solução 2 M KCl de permeado e água destilada, 0.6 M NaCl ou água do mar como soluções de alimentação	33
4.3.3	Avaliação das membranas de TFC nun ensaio real de desalinização por FO	35
5	Conclusões.....	37
6	Avaliação do trabalho realizado	39
6.1	Apreciação final	39
6.2	Sugestões para trabalho futuro	39
7	Referências	41

Índice das Tabelas

<i>Tabela 1 - Disponibilidade total de águas subterrâneas e superficiais, em milhões de m³/ano [29].</i>	4
<i>Tabela 2 - Evolução da população (número de habitantes) residente em Cabo Verde por ilha de 1900 a 2010 (Fonte INE) [31].</i>	5
<i>Tabela 3 – Nomenclatura e composição química das membranas de PS.</i>	19
<i>Tabela 4 – Porosidade total, ângulo de contacto e espessura para as membranas de PS.</i>	25

Índice das Figuras

Figura 1 – Mapa de escassez de água no mundo (fonte: FAO, 2007) [4].	1
Figura 2 - Representação esquemática de uma membrana de TFC com camada ativa de PA estabelecida em cima do substrato microporoso [16].	3
Figura 3 - Localização geográfica de Cabo Verde.	4
Figura 4 – Evolução da produção de água pela ELECTRA [33].	6
Figura 5 – Estações de dessalinização no mundo, em percentagem [35].	10
Figura 6 – Direção do fluxo de água e forças motrizes em processos FO, RO e PRO [39].	12
Figura 7 - Os potenciais benefícios de FO na dessalinização e tratamento da água [44].	13
Figura 8 – Efeito da ICP sobre a pressão osmótica efetiva: a) camada ativa voltada para a alimentação e b) camada ativa voltada para o permeado [36].	14
Figura 9 - Aplicações da FO nos domínios da água, energia e ciências da vida [44].	16
Figura 10 – Célula de filtração usada nas medições de fluxo de água.	21
Figura 11 – Imagem da unidade usada nas experiências de FO.	22
Figura 12 – Micrografias SEM da superfície-topo (a) e seção transversal (b-i) para membranas de PS selecionadas: (a-c) P, (d-f) 0.1CNT-ox/P-OH, (g,h) 0.1GO/P-OH. (i) A seção transversal para a membrana TFC_0.1GO/P-OH também é incluída como referência.	23
Figura 13 – Curvas de TG/DTG da membrana de PS pura e membranas de PS misturadas com materiais de carbono.	26
Figura 14 – Fluxo de água obtido em filtração a diferentes TMP para as membranas de PS obtidas em diferentes banhos de coagulação: (a) só água e (b) IPA:água.	27
Figura 15 – Fluxo de água obtido em FO para as membranas de TFC, preparadas com suportes de PS, obtidas em banho de água: (a) orientação ALDS e (b) orientação ALFS.	29
Figura 16 – Fluxo de água obtido em FO para as membranas de TFC preparadas com suportes de PS obtidos em banho de IPA:água: (a) orientação ALDS e (b) orientação ALFS.	31
Figura 17 – (a) Fluxo inverso de soluto e (b) razão J_s/J_w obtidos para as orientações ALDS e ALFS.	32
Figura 18 – Fluxo de água obtido em FO para as membranas TFC mais eficientes com orientação ALDS e diferentes soluções de alimentação: (a) TFC_0.1CNT-ox/P-OH, (b) TFC_0.1GO/P-OH e (c) TFC_HTI.	34
Figura 19 – Fluxo de água obtido em FO de água do mar para as membranas TFC mais eficientes com orientação ALDS durante 24 h.	35

Lista de Abreviações

AEB	Águas e Energia da Boavista
ALDS	Camada ativa voltada para a solução permeada (<i>active layer faces to the draw solution</i>)
ALFS	Camada ativa voltada para a solução de alimentação (<i>active layer faces to the feed solution</i>)
APN	Águas do Porto Novo
APP	Águas de Ponta Preta
CA	Acetato de celulose
CNTs-ox	Nanotubos de carbono oxidados
CNTs	Nanotubos de carbono
CP	Polarização da concentração
CVD	Deposição de vapor químico
DEQ	Departamento de Engenharia Química
ECP	Polarização da concentração externa
ED	Eletrodialise
ELECTRA	Empresa de Eletricidade e Água, SARL
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura
FCT	Fundação para a Ciência e a Tecnologia
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FO	Osmose direta (<i>forward osmosis</i>)
GO	Óxido de grafeno
HTI	<i>Hydration Technologies Innovation</i>
ICP	Polarização da concentração interna
IEX	Permuta iónica
INE	Instituto Nacional de Estatística de Cabo Verde
IP	Polimerização interfacial
IPA	Álcool isopropílico / 2-Propanol
LCM	Laboratório de Catálise e Materiais
LSRE	Laboratório de Processos de Separação e Reação

LTTD	Dessalinização térmica de baixa temperatura (<i>low-temperature thermal distillation</i>)
MD	Destilação por membrana
MED	Destilação múltiplo efeito (<i>multiple-effect distillation</i>)
MF	Microfiltração
MPD	1,3- <i>m</i> -fenilenodiamina
MSFD	Destilação multi-estágio flash (<i>multi-stage flash distillation</i>)
MWCNTs	Nanotubos de carbono de parede múltipla
NF	Nanofiltração
NMP	1-metil-2-pirrolidinona
PA	Poliamida
PEG	Polietileno glicol
PRO	Osmose de pressão-retardada (<i>pressure-retarded osmosis</i>)
PS	Polisulfona
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVA	Álcool polivinílico
PVP	Polivinilpirrolidona
RO	Osmose inversa (<i>reverse osmosis</i>)
SW	Água do mar (<i>seawater</i>)
TFC	Compósito de película fina (<i>thin-film composite</i>)
TMC	Tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonilo
TMP	Pressão trans-membranar
UF	Ultrafiltração
VCD	Destilação por compressão de vapor (<i>vapour compression distillation</i>)

Nomenclatura

A_m	Área efetiva da membrana	m^2
C_s	Concentração molar de soluto	$mol\ L^{-1}$
C_t	Concentração de sal no instante t	$g\ L^{-1}$
J_s	Fluxo inverso de soluto	$g\ m^{-2}\ h^{-1}$
J_w	Fluxo de água	$L\ m^{-2}\ h^{-1}$
m_d	Massa da membrana seca	g
m_w	Massa da membrana húmida	g
n	Fator de van't Hoff	-
R	Constante de gás	$L\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1}$
S	Parâmetro estrutural da membrana	m
T	Temperatura	K ou $^{\circ}C$
t	Tempo	h
V	Volume	L
ε	Porosidade	-
θ	Ângulo de contato	$^{\circ}$
Π	Pressão osmótica	atm
ρ_{IPA}	Densidade de IPA	$g\ cm^{-3}$
ρ_p	Densidade do polímero	$g\ cm^{-3}$
τ	Tortuosidade	-

1 Introdução

1.1 Introdução ao plano de trabalho

A água é um dos bens vitais que sustenta e alimenta a nossa vida na terra. O crescimento exponencial da população e o aquecimento global aumentou a procura deste bem em todo o mundo, principalmente nas regiões áridas e semi-áridas [1]. Os três maiores setores de consumo em todo o mundo são a agricultura (70 %), indústria (19 %) e o uso doméstico (11 %). Cerca de 1,2 bilhões de pessoas vivem em áreas onde existe escassez de água e 1,6 bilhões de pessoas (um quarto da população mundial) enfrentam a escassez de água [2, 3]. Além disso, a escassez de água também ameaça seriamente as atividades agrícolas, que por sua vez reduz a oferta de alimentos em alguns países [2]. O mapa de distribuição de água no globo apresentado na Figura 1 evidencia a escassez de água no mundo.

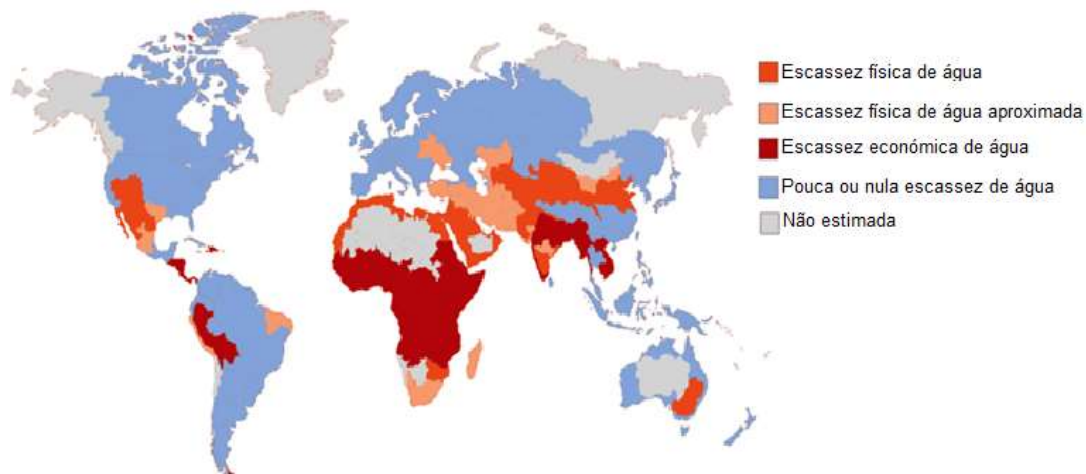


Figura 1 – Mapa de escassez de água no mundo (fonte: FAO, 2007) [4].

A procura de água tem diminuído as suas fontes naturais e perante esta situação, foram adotadas diversas estratégias de dessalinização para a obtenção da água potável a partir da água do mar ou água salobra subterrânea [5-7]. Neste sentido, os processos de separação por membranas, tais como nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF), microfiltração (MF), destilação por membrana (*membrane distillation* - MD) e osmose inversa (*reverse osmosis* - RO), foram investigados e estudados para o tratamento de águas [8, 9]. Em particular, a RO é o processo de dessalinização mais usado na atualidade devido à sua fiabilidade, alta capacidade para obter elevados volumes de água, elevada rejeição de sal e capacidade para tratar uma ampla gama de concentrações de água do mar, mas tem desvantagens como o alto consumo de energia e a desativação da membrana por incrustações [7, 8]. Por outro lado, a MD apresenta um consumo de energia mais baixo porque não necessita de alta pressão para o

funcionamento, no entanto as baixas quantidades de água que são obtidas tornam este processo menos atraente [8].

Recentemente, a dessalinização por osmose direta (*forward osmosis* - FO) tem sido alvo de grande atenção devido ao seu baixo consumo energético, respeito pelo meio ambiente, menor tendência de incrustação da membrana, elevada rejeição de sal, baixa (ou zero) pressão hidráulica aplicada e ainda maior quantidade de água obtida [10, 11]. A dessalinização por FO é um processo de separação a base de membranas, no qual a força motriz é a diferença de pressão osmótica gerada pelas soluções de permeado (*draw*) e de alimentação (*feed*) [12]. A membrana semi-permeável serve para três fins: i) estabelecer o gradiente osmótico que permite o transporte da água; ii) rejeitar contaminantes indesejáveis na solução de alimentação e iii) reter o soluto da solução de permeado e minimizar a sua perda para a alimentação. Apesar do processo de FO ter muitas vantagens, o seu desempenho é altamente susceptível à pressão osmótica e portanto, poder-se-á perder eficiência osmótica através do fenómeno de polarização de concentração interna (*internal concentration polarization* - ICP), que provoca a redução do fluxo da água [13]. Este fenómeno ocorre devido à formação de diferentes concentrações de soluto nos limites transversais da camada porosa da membrana, resultando numa diminuição substancial do gradiente de pressão osmótica e, assim, diminuindo o fluxo de água [14]. O problema da ICP torna-se mais grave com o aumento da concentração da solução de permeado [15].

Tanto o processo da filtração como o de FO necessitam a utilização de membranas semi-permeáveis. Em particular, as membranas de compósito de película fina (*thin-film composite* - TFC) são consideradas as mais eficientes para a dessalinização, visto que melhoraram tanto a seletividade como a produtividade com menos consumo de energia [16]. Uma membrana de TFC é geralmente constituída por duas camadas: um suporte poroso e uma camada ativa de poliamida (PA) com espessura inferior a 200 nm (Figura 2) [16]. Existem diferentes técnicas para a preparação das membranas de TFC, sendo a mais comum a polimerização interfacial (IP) [17], que consiste na formação da camada ativa sobre a superfície duma membrana porosa [16]. As membranas de polisulfona (PS) são geralmente usadas como suportes, devido às suas excelentes características tais como, solubilidade numa grande variedade de solventes, elevada resistência mecânica e térmica e estabilidade química a uma ampla gama de pH. No entanto, a aplicação deste tipo de membranas nos processos de filtração e FO limita devido à natureza hidrofóbica das membranas, sendo que estes processos requerem membranas hidrofílicas e porosas [18, 19]. A hidrofilicidade e porosidade da membrana podem ser aumentadas através da adição de outros polímeros, tais como polivinilpirrolidona (PVP), polietileno glicol (PEG) e álcool polivinílico (PVA) [20], ou materiais hidrofílicos, como sílica, dióxido de titânio e zeólitos [21] ou, mais recentemente, materiais de carbono

nanostructurados, tais como o óxido de grafeno (GO) e os nanotubos de carbono (CNTs) [22-25].

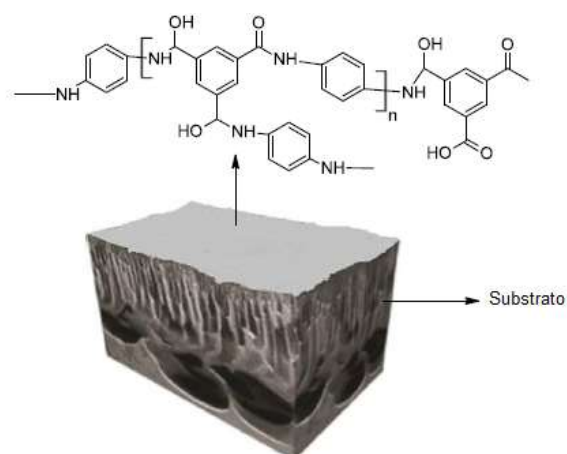


Figura 2 - Representação esquemática de uma membrana de TFC com camada ativa de PA estabelecida em cima do substrato microporoso [16].

Nesta dissertação, foram preparadas membranas de PS misturadas com GO e CNTs pelo método de inversão de fase. Foram estudados diferentes parâmetros de síntese, tais como a carga de material de carbono e a composição do banho de coagulação para a formação da membrana. O desempenho das membranas de PS foi avaliado em filtração de água destilada. As membranas com maiores eficiências foram usadas como suportes das membranas de TFC, as quais foram testadas em FO. O principal objetivo consistiu em avaliar as diferentes membranas e identificar qual era a melhor para ser aplicada na dessalinização por FO, isto é, escolher a membrana com maior fluxo de água e com excelente rejeição de sal.

1.2 A escassez da água em Cabo Verde

Cabo Verde é um pequeno país de natureza arquipelágica, situado na costa ocidental africana, composto por dez ilhas, nove das quais habitadas (Figura 3) e treze ilhéus, todos de origem vulcânica, com uma área emersa total de 4033 km² [26]. O clima em Cabo Verde é do tipo subtropical seco e varia com a altitude e a exposição aos ventos, com temperaturas moderadas na ordem dos 24 °C, fraca amplitude térmica e a precipitação anual é muito limitada tendo a estação da chuva que vai de Agosto a Outubro [26, 27]. A água potável constitui um recurso natural escasso em Cabo Verde, o que impõe a necessidade de serem valorizados os recursos disponíveis e de se recorrer às tecnologias de dessalinização de água salobra ou do mar como fontes alternativas [28].

Em Cabo Verde não existem cursos de água permanentes naturais mas a construção da barragem de Poilão (primeira barragem construída em Cabo Verde, em funcionamento desde 2006) na ilha de Santiago, tem sido fundamental para o armazenamento da água devido à

irregularidade da chuva enfrentada no País. O sucesso desta barragem levou o Governo de Cabo Verde a planear a construção de mais 16 barragens em todo o país, para o armazenamento de água [28].

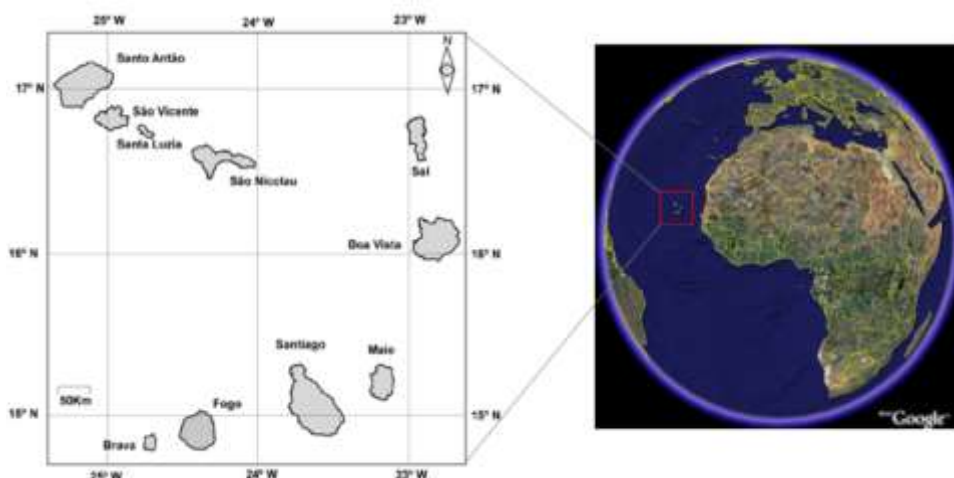


Figura 3 - Localização geográfica de Cabo Verde.

A água das chuvas encontra-se repartida do seguinte modo: 20 % escoam-se sob a forma de águas superficiais; 13 % recarga os aquíferos; e 67 % evapora-se. Deste modo, em anos médios, estima-se que à escala do País o escoamento de águas superficiais pode atingir os 181 milhões de metros cúbicos, a recarga de águas subterrâneas 124 milhões de metros cúbicos e que metade é explorável [29]. Na Tabela 1 está representada a disponibilidade de águas superficiais e subterrâneas.

Tabela 1 - Disponibilidade total de águas subterrâneas e superficiais, em milhões de m³/ano [29].

Ilhas	Águas Superficiais	Águas Subterrâneas		
		Bruto (período médio)	Explorável (período médio)	Explorável (período seco)
Santo Antão	27	28,6	21,3	14,5
São Vicente	2,3	0,573	0,41	0,219
São Nicolau	5,9	4,2	2,5	1,5
Sal	0,7	0,37	0,1	0,5
Boavista	2,5	1,6	0,73	0,3
Maio	4,7	2,1	0,9	0,5
Santiago	56,6	42,4	26	16,5
Fogo	79	42	12	9,3
Brava	2,3	1,9	1,6	1

Atendendo à evolução da população residente em Cabo Verde (Tabela 2), e do desenvolvimento no sector industrial, perante a falta de recursos existentes no País é preciso arranjar formas possíveis para suprir principalmente a falta de água, neste caso a dessalinização surge como uma boa forma para a obtenção da água potável em Cabo Verde.

A história da dessalinização em Cabo Verde tem início em 1959, com a instalação da primeira unidade de dessalinização no Aeroporto Internacional da ilha do Sal, com uma

capacidade de 21,6 m³/dia e, aos poucos, a dessalinização tornou-se um imperativo para satisfazer as necessidades de água das populações [30].

Tabela 2 - Evolução da população (número de habitantes) residente em Cabo Verde por ilha de 1900 a 2010 (Fonte INE) [31].

Residência	Ano								
	1900	1940	1950	1960	1970	1980	1990	2000	2010
Santo Antão	-	35977	28379	33953	44623	43321	43845	47170	43915
São Vicente	-	15848	19576	20705	31578	41594	51277	67163	76140
São Nicolau	-	14846	10366	13866	16308	13572	13665	13661	12817
Sal	--	1121	1838	2608	5505	5826	7715	14816	25779
Boavista	-	2779	2985	3263	3569	3372	3452	4209	9162
Maio	-	2237	1924	2680	3466	4098	4969	6754	6952
Santiago	-	77382	59397	88587	128782	145957	175691	236627	274044
Fogo	-	23022	17582	25615	29412	30978	33902	37421	37071
Brava	-	8528	7937	8625	7756	6985	6975	6804	5995
Cabo Verde	143929	181740	149984	199902	270999	295703	341491	434625	491875

A água dessalinizada constitui cerca de 85 % de água potável distribuída no país [28], sendo que nos principais centros urbanos a produção e distribuição de água potável são asseguradas por uma empresa pública, a ELECTRA. Para outros centros, a produção e distribuição da água são asseguradas pelos serviços autónomos municipais [30]. O país conta também com três produtores independentes de água dessalinizada, as Águas de Ponta Preta (APP) situada na ilha de Sal, Águas e Energia da Boavista (AEB) na ilha de Boavista e Águas do Porto Novo (APN) na ilha de Santo Antão, alguns furos subterrâneos, completando a produção e a distribuição da água em Cabo Verde [28, 30].

A Electra S.A.R.L é uma sociedade anónima que tem por objetivo a produção e a distribuição de água potável, em S. Vicente, Sal, cidade da Praia em Santiago e Vila do Sal-Rei na Boavista, com uma taxa de cobertura de 50 %, bem como a produção e distribuição de eletricidade em todo o território de Cabo Verde, com uma taxa de cobertura atual de 75 % [26, 32]. A ELECTRA dispunha em 2012 de três centrais de produção de água dessalinizada e explorava 6 furos de captação de água subterrânea, sendo que a dessalinização da água do mar constituía 91 % da capacidade de produção [33]. A ELECTRA efetua a dessalinização principalmente por RO. Adicionalmente, outros métodos de dessalinização são também estabelecidos, como compressão mecânica de vapor e a evaporação multi-efeito [33]. Na Figura 4 está representada a produção de água entre os anos 2008 e 2012 em milhares de m³.

As tarifas de água em Cabo Verde são das mais caras de África e, entre as mais caras do mundo. Os preços elevados refletem a escassez de recursos hídricos, o que leva a que o País dependa da dessalinização para a produção de água potável. Além disso, o custo do processo de dessalinização, que consome muita energia, é particularmente elevado, devido à

sua dependência em relação à geração de energia, cujos custos elevados refletem, por seu lado, a dependência em relação à geração de diesel, em pequena escala, e à cara importação de gasóleo [30, 34]. A produção de água dessalinizada consome cerca de 10 % da energia elétrica produzida em Cabo Verde.

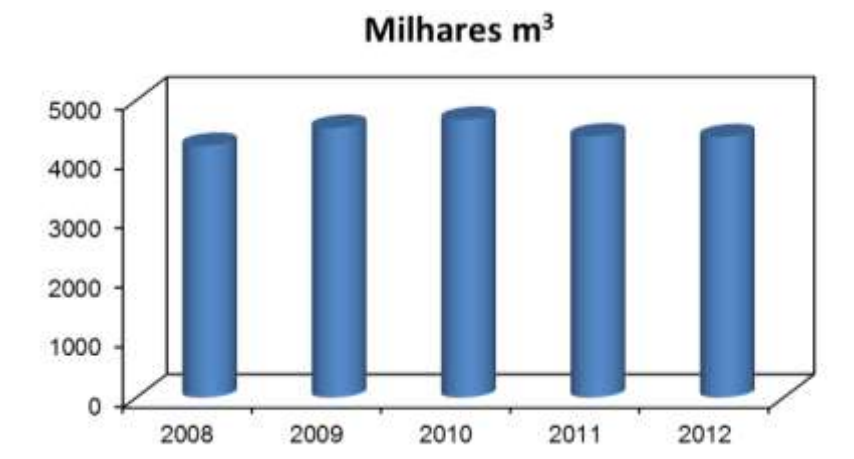


Figura 4 – Evolução da produção de água pela ELECTRA [33].

Para reduzir o elevado consumo de energia com estas tecnologias e reduzir significativamente o preço de água, a dessalinização por FO seria uma boa opção, devido às suas vantagens comparativamente com RO.

1.3 Apresentação da Unidade de Investigação

O Laboratório de Catálise e Materiais (LCM), o qual em parceria com o Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE), tornou-se um Laboratório Associado Nacional em 2004, em reconhecimento da capacidade das duas unidades de cooperar de uma forma estável, competente e eficaz na repressão de objetivos específicos da política científica e tecnológica nacional. O Laboratório Associado LSRE-LCM encontra-se localizado no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) com dois polos externos no Instituto Politécnico de Bragança e no Instituto Politécnico de Leiria. A FEUP é uma instituição pública de ensino superior e a maior faculdade da Universidade do Porto.

A presente dissertação foi realizada no âmbito duma linha de investigação do LCM (desenvolvimento de materiais nanoestruturados) e sob o apoio financeiro da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT). Os trabalhos experimentais foram realizados nos laboratórios do LCM no DEQ/FEUP (E-301 e E-303). Os equipamentos mais relevantes que foram utilizados no presente trabalho são: aplicador *spin-coating*, célula de filtração, tensiômetro ótico (Attension mod. Theta) e protótipo laboratorial para os ensaios de FO.

1.4 Estrutura da dissertação

Esta dissertação de Mestrado está composta por seis capítulos. A seguir encontra-se descrito de forma genérica o que aborda cada um dos capítulos:

- (i) O primeiro capítulo faz o enquadramento geral do trabalho e uma introdução sumária ao problema que está sob investigação.
- (ii) No segundo capítulo é apresentado o estado da arte e os objetivos, assim como as teorias fundamentais do método de dessalinização aplicado neste trabalho.
- (iii) A descrição detalhada das membranas preparadas neste estudo, assim como as caracterizações e detalhes experimentais do processo de FO estão descritos no terceiro capítulo.
- (iv) No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos e a discussão dos mesmos.
- (v) As principais conclusões deste trabalho estão apresentadas no quinto capítulo.
- (vi) Finalmente, no sexto capítulo, apontam-se algumas sugestões para os trabalhos futuros.

2 Estado da arte e objetivos

2.1 O processo de dessalinização

Atualmente é nos mares que se encontra a principal solução para suprir os consumos futuros de água, já que a maior quantidade de água encontra-se nos oceanos, ou seja, sob a forma de água salgada, que corresponde a 97 % da totalidade da água do mundo, sendo que 2 % está sob a forma de gelo (glaciares e polares) e apenas 1 % está disponível para as necessidades das plantas, animais e população [35].

Tendo em conta a quantidade de água doce disponível e o crescente aumento da população, a procura por água potável está a aumentar cada vez mais, neste sentido a dessalinização surge como uma das alternativas mais utilizadas para a obtenção da água doce através da água do mar e da água salobra subterrânea.

A dessalinização é uma tecnologia que utiliza a água salobra ou a água do mar, rejeitando os minerais e os contaminantes na água para produzir água potável, ou seja, consiste na remoção de sais dissolvidos na água a níveis ou concentrações que possibilitam a sua utilização tanto para o consumo humano como para outras atividades desempenhadas com água doce. Esta tecnologia é muito comum em países ou zonas do litoral com escassez de fontes de água doce [2, 35]

A prática da dessalinização está em franca expansão e estima-se que haja aproximadamente 20000 estações de dessalinização de água em mais de 120 países e este número tende a aumentar. Na Figura 5, pode verificar-se que a maioria destas estações se encontram localizadas principalmente nos países do Médio Oriente e na América do Norte nomeadamente nos Estados Unidos [35].

A água potável obtida da dessalinização antes de ser distribuída pela rede pública tem de preencher todos os requisitos pré-estabelecidos por organismos internacionais, ou organismos administrativos que regulamentam a qualidade da água. A água natural contém sólidos dissolvidos como cloreto de sódio, bicarbonato de cálcio, sulfato de magnésio e outros compostos que existem naturalmente. Uma amostra de água que esteja desprevenida de tais substâncias tem um sabor desagradável, e não é apropriada para o consumo humano. Também, se tiver uma concentração elevada terá um gosto salgado. A água que é destinada para consumo humano terá que ter um equilíbrio na concentração dos sais dissolvidos. Uma água puramente dessalinizada é ácida e corrosiva, por isso, tem de ser feito algum tratamento para que esta seja moderadamente alcalina e mais apropriada para o consumo humano, antes

de ser distribuída pela rede de abastecimento [35]. Neste caso, um dos procedimentos normalmente adotados no tratamento da água doce produzida por dessalinização é a sua mistura com uma outra água que contém sólidos dissolvidos, conferindo-lhe um certo equilíbrio em termos de sais dissolvidos e tornando-a mais apropriada para consumo [36].

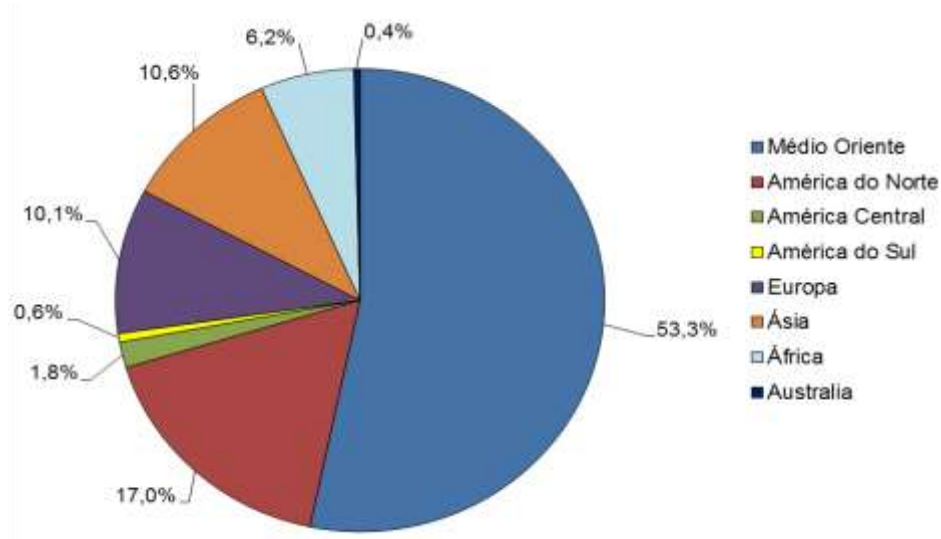


Figura 5 – Estações de dessalinização no mundo, em percentagem [35].

Existem diversos processos de dessalinização que podem ser agrupados em três grupos considerando a forma como é feita a separação: processos térmicos, processos por interação com membranas e outros.

a) Processos térmicos de dessalinização:

O exemplo mais simples destes processos é a destilação da água, a qual é aquecida para gerar vapor e logo depois condensado resultando assim numa água não salina [35-37]. Existem diversas tecnologias de dessalinização por destilação das quais se podem destacar:

- Destilação multi-estágio flash (*multi-stage flash distillation* - MSFD);
- Destilação múltiplo efeito (*multiple-effect distillation* - MED);
- Destilação por compressão de vapor (*vapour compression distillation* - VCD);
- Dessalinização térmica à baixa temperatura (*low-temperature thermal distillation* - LTTD);
- Dessalinização solar.

Nos processos térmicos existem também outros métodos diferentes das destilações que usam a energia térmica para congelar e depois derreter o gelo formado na fase de congelamento, ou seja, baseiam-se na refrigeração da água salina a fim de obterem gelo que é

isento dos sais. Estes processos de dessalinização também são referidos por processos de cristalização dos quais se destacam [35]:

- Congelação em vácuo;
- Dessalinização por congelação através de refrigerante secundário;
- Dessalinização por formação de hidratos de gás ou clatratos.

b) Processos por interação com membranas:

Com o aparecimento das tecnologias de membrana, tornou-se possível tratar a água a custos relativamente baixos sem recorrer a produtos químicos. Nos processos por membranas, a dessalinização é feita utilizando membranas sintéticas semi-permeáveis que têm a capacidade de reter os sais dissolvidos quando se aplica um gradiente de pressão ou uma diferença de potencial elétrico entre as superfícies das membranas [38]. Destacam-se os principais processos de dessalinização por membrana [35]:

- Osmose inversa (RO);
- Osmose direta (FO);
- Destilação por membrana (MD), este processo poderia também ser agrupado em a).

c) Outros processos

- Permuta iónica (IEX);
- Eletrodialise (ED);
- Desionização capacitiva.

2.2 Osmose direta (FO)

2.2.1 Pressão osmótica

Desde 1930, a FO tem sido reconhecida como um processo prático e comercialmente atrativo para uma ampla gama de aplicações incluindo a dessalinização e tratamento de água. Convencionalmente, a osmose é definida como o movimento de líquido acionado por uma força motriz através de uma membrana permeável e seletiva, que permite a passagem de água, mas rejeita moléculas de soluto ou iões [39]. Em FO, o diferencial de pressão osmótica através da membrana é a força motriz que permite o transporte de água ao contrário do que acontece no processo de RO, que utiliza a pressão hidráulica [39, 40]. Atualmente, também há interesse sobre a osmose de pressão-retardada (*pressure-retarded osmosis* - PRO), que pode ser vista como um processo intermédio entre FO e RO, onde a pressão hidráulica é aplicada na direção oposta do gradiente de pressão osmótica (semelhante ao RO). No entanto, o fluxo de água vai

na direção da solução de permeado (semelhante ao FO) [39, 41]. Na Figura 6, estão representadas as direções de fluxo de água e as forças motrizes nos processos da osmose [39].

A pressão osmótica (π , atm) de uma solução geralmente é dada pela fórmula empírica de van't Hoff (eq. 1) [42]:

$$\pi = nC_sRT \quad (1)$$

onde, n é o fator de van't Hoff, C_s é a concentração molar de soluto (mol L^{-1}), R é a constante dos gases ($\text{L atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K). O fator de van't Hoff (n) corresponde à relação entre a concentração de partículas produzidas quando a substância é dissolvida, e a concentração de uma substância, tal como calculado a partir da sua massa. Para a maioria dos não eletrólitos dissolvidos em água é essencialmente 1. Para a maioria dos compostos iônicos dissolvidos em água, o fator de van't Hoff é igual ao número de íons discretos em uma unidade de fórmula da substância [43].

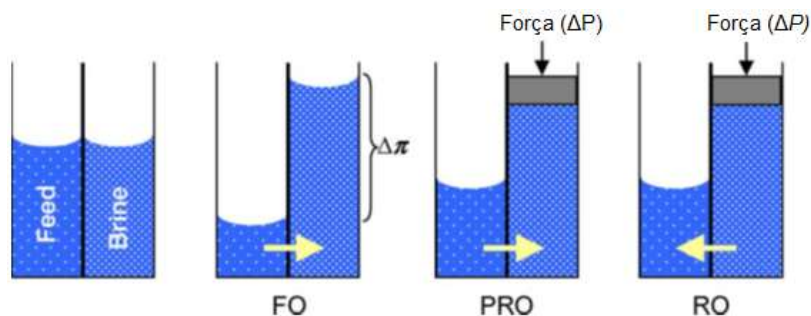


Figura 6 – Direção do fluxo de água e forças motrizes em processos FO, RO e PRO [39].

2.2.2 Vantagens de FO

Como referido anteriormente, o processo de FO é uma tecnologia promissora tanto para dessalinização como para o tratamento de águas residuais. A FO tem muitos benefícios, principalmente devido à baixa ou nula pressão hidráulica requerida, devido ao fato de ter como força motriz a pressão osmótica e conseqüentemente baixo consumo de energia e custo associado [44-46]. Os potenciais benefícios de FO em relação aos outros processos convencionais, tais como a RO, NF e UF, aplicados no tratamento de água são esquematizados na Figura 7 [44, 47]. O processo de FO apresenta ainda vantagens como, incrustação da membrana relativamente baixa, podendo esta ser minimizada através da otimização hidrodinâmica, alta rejeição de sal e de contaminantes, elevado fluxo de água em conformidade com o gradiente de pressão osmótico [44, 48].

2.2.3 Limitações de FO: polarização de concentração

A principal limitação no processo de FO é a polarização da concentração (CP), a qual pode ser dividida em duas categorias: a polarização da concentração externa (ECP) e a polarização de concentração interna (ICP) [40, 49]. Ambos fenómenos reduzem a pressão osmótica, conduzindo assim a uma diminuição do fluxo de água permeada [39, 40].

A ECP é característica de processos de membranas que requerem pressões e surge como consequência da acumulação de soluto na superfície da membrana, reduzindo o fluxo de permeado devido ao aumento da pressão osmótica que deve ser superado com a pressão hidráulica [39]. Devido à baixa pressão hidráulica em FO, o efeito da ECP é muitas vezes desprezado, em comparação com outros processos de membrana por pressão como a RO [39, 50]. Além disso, a ECP pode ser diminuída com um aumento da velocidade do fluxo de alimentação.



Figura 7 - Os potenciais benefícios de FO na dessalinização e tratamento da água [44].

Por outro lado, a ICP é considerada como a principal causa da diminuição do gradiente de pressão osmótica que leva à consequente diminuição do fluxo de água em FO, tendo as membranas assimétricas usadas em FO uma maior dificuldade aos fenómenos de CP [44]. O efeito da ICP sobre a pressão osmótica efetiva está representado na Figura 8. Quando a camada ativa de rejeição está voltada para a solução de alimentação (*active layer faces to the feed solution* - ALFS) a concentração de soluto na interface da camada de rejeição e o suporte poroso é significativamente menor do que a concentração da solução de permeado, devido ao

transporte do soluto longe do suporte. Consequentemente, a força motriz disponível (ou seja, a diferença de concentração ao longo da camada densa da membrana de rejeição) é muito menor do que a diferença aparente entre a concentração da solução de alimentação e de permeado [36, 39] (Figura 8a). A ICP tem menor efeito quando a solução de permeado é orientada para a camada ativa de rejeição (*active layer faces to the draw solution - ALDS*), em que os solutos da solução de alimentação são transportados através da membrana a partir da solução de permeado e são acumulados e concentrados na camada de suporte [41, 51], neste caso, a concentração no suporte é significativamente mais elevada do que a concentração de água de alimentação, que por sua vez aumenta a força motriz disponível [36, 38] (Figura 8b).

A ICP pode-se reduzir controlando as propriedades da membrana de TFC, em concreto com o conhecido parâmetro estrutural do suporte, designado como S . O valor deste parâmetro é proporcional à espessura e à tortuosidade (τ) do suporte, mas é inversamente proporcional à sua porosidade (ϵ) [52, 53]. Portanto, suportes altamente porosos com baixa espessura e tortuosidade terão valores S mais pequenos. Um valor de S superior conduz a um coeficiente de transferência de massa mais baixo, o que reduz significativamente o fluxo de água permeada, devido à dependência exponencial da ICP [36].

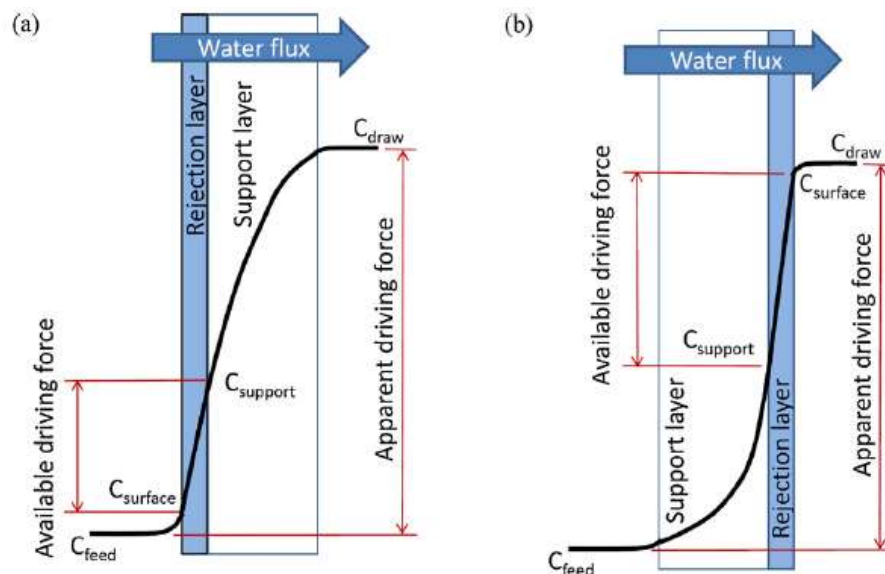


Figura 8 – Efeito da ICP sobre a pressão osmótica efetiva: a) camada ativa voltada para a alimentação e b) camada ativa voltada para o permeado [36].

2.2.4 Outras aplicações de FO

Com o crescimento exponencial da população e o esgotamento dos combustíveis fósseis, a água e a energia tornaram-se dois dos recursos mais importantes na terra [44]. O processo de FO surgiu como uma tecnologia emergente que tem por finalidade resolver alguns

problemas, tanto no abastecimento de água como na produção de energia, encontrando outras aplicações como o processamento de alimentos, a desoneração controlada de drogas e o enriquecimento dos produtos médicos, conforme esquematizados na Figura 9 [39, 44].

2.3 Membranas de FO

As membranas assimétricas de acetato de celulose (CA) bem conhecidas no processo de RO, foram inicialmente também aplicadas em FO, mas devido às limitações com o fluxo obtido, foram consideradas ineficazes para FO. Outras membranas também não mostraram resultados convincentes em FO, devido aos seus suportes hidrofóbicos e com elevadas espessuras [53]. Na atualidade, uma membrana comercial de TFC para a FO foi desenvolvida pela *Hydration Technologies Innovation* (HTI), que obteve alto fluxo de água devido à redução da ICP [39, 54].

Outro problema, para além da ICP, que deve ser tratado no processo de FO é a incrustação ou entupimento da membrana, embora seja normalmente pouco significativo neste processo. As principais características da membrana para o uso na dessalinização e tratamento de águas residuais, através de FO, são [39, 53]:

- Camada ativa densa e ultra-fina para alta rejeição de solutos;
- Uma elevada afinidade com a água (hidrofilicidade) para maior fluxo e menor propensão à incrustação ou entupimento;
- Elevada resistência mecânica para manter a pressão osmótica;
- Resistência química numa ampla gama de pH e resistência em meio oxidante.

Membranas que podem alcançar alto fluxo de água e rejeição de sal, com a ICP mínima e com alta resistência mecânica para suportar altas pressões, vão levar a um melhor desempenho em aplicações atuais, bem como no desenvolvimento de novas aplicações para a FO [39].

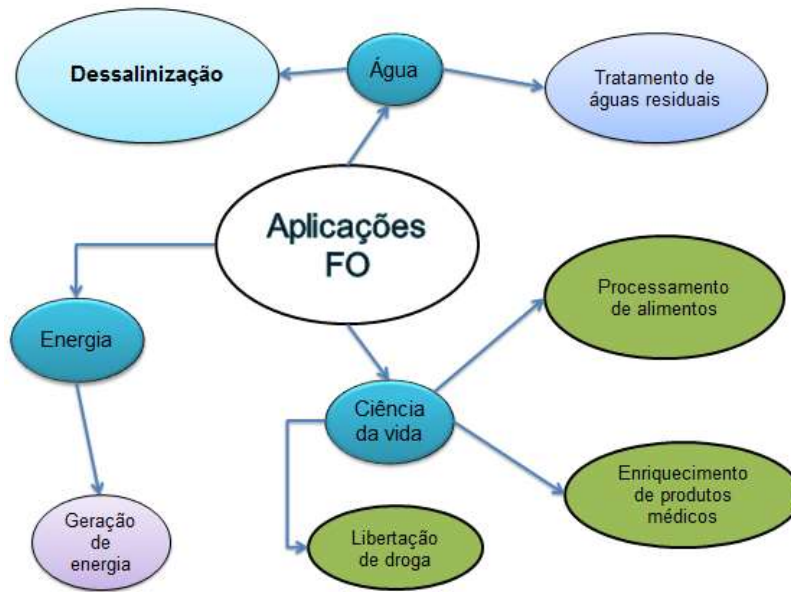


Figura 9 - Aplicações da FO nos domínios da água, energia e ciências da vida [44].

2.4 Objetivos da dissertação

Os objetivos da presente dissertação foram os seguintes:

- Preparar membranas de PS modificadas com materiais de carbono nanoestruturados, nomeadamente GO e CNTs, estudando diferentes parâmetros de síntese, como a carga do material e a composição do banho de coagulação.
- Desenvolver membranas de TFC utilizando as membranas de PS como suporte.
- Analisar a textura, morfologia e composição química das membranas de PS e TFC.
- Estudar a permeabilidade da água em membranas de PS através de ensaios de filtração.
- Avaliar a eficiência das membranas de TFC em FO, estudando o efeito da orientação da camada ativa da membrana.
- Testar as melhores membranas de TFC em FO de água do mar e comparar as suas performances com a membrana de TFC comercial.

O principal objetivo tecnológico do presente trabalho foi desenvolver uma membrana de TFC com elevado fluxo de água e rejeição de sal para ser usada na dessalinização de água do mar pelo processo de FO.

3 Experimental

3.1 Materiais

Grafite natural (20 μm , 99.9995 %), 1-metil-2-pirrolidinona (NMP, 99.5 %), 1,3-*m*-fenilenodiamina (MPD, 99 %), tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonilo (TMC, 98 %), álcool isopropílico (IPA) e cloreto de potássio (KCl, 99,8 %) foram adquiridos na Sigma-Aldrich. Cloreto de sódio (NaCl, 99.5 %) e n-hexano (C_6H_6 , >99 %) foram fornecidos pela Merck, e o ácido nítrico (HNO_3 , 65 % em peso) foi obtido através da Panreac. As pellets de polisulfona Udel® P-3500 MB3 LCD foram gentilmente fornecidas pela Solvay. As membranas comerciais de TFC foram adquiridas através da empresa HTI, e utilizadas como referência.

3.1.1 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno (GO) foi obtido no laboratório pelo tratamento oxidativo da grafite, seguindo o método modificado de Hummers e Offeman [55, 56]. Colocou-se num gobelé, 100 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 4 g de grafite e 4 g de nitrato de sódio (NaNO_3) a agitar num banho de gelo durante 2h e pouco a pouco foram adicionados 12 g de permanganato de potássio (KMnO_4). A suspensão foi agitada continuamente durante a noite a 500 rpm e 35 °C. A suspensão foi subsequentemente diluída com água destilada (400 mL). De seguida foram adicionados 8 mL de peróxido de hidrogénio (H_2O_2 , 30 % v/v) para reduzir o permanganato residual assim como os iões solúveis de manganês, os quais conferem uma cor amarelada à suspensão. Deixou-se a suspensão a agitar durante 12 h. A suspensão foi lavada com 800 mL de água destilada e o material oxidado foi purificado com 100 mL da solução de ácido clorídrico (HCl) a 10 % e, em seguida, foi filtrado e lavado várias vezes com água destilada até a água resultante da filtração atingir o pH neutro. O material secou-se a 60 °C durante 24 h para se obter o óxido de grafite. Uma certa quantidade do óxido de grafite foi dispersa num determinado volume de NMP e tratada num processo de ultrasonicação para se obter uma dispersão de GO, que será usada na preparação das membranas com GO. Esta dispersão foi submetida a 15 min de centrifugação a 3000 rpm para remover parte do óxido de grafite não exfoliado, correspondendo à parte que não foi dispersa durante a sonicação.

3.1.2 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs) preparados por deposição química de vapor (*chemical vapour deposition* - CVD) foram adquiridos na empresa Nanocyl™ (NC3100). Os CNTs apresentam uma pureza > 95 % em peso, diâmetro externo de 9,5 nm,

comprimento médio de 1,5 μm e um teor de cinza < 5 % em peso, segundo especificações fornecidas pela empresa.

Os CNTs foram funcionalizados por um método de oxidação hidrotérmica com HNO_3 , como reportado na Ref. [57]. Para o tratamento químico dos CNTs, foi utilizado uma autoclave de aço inoxidável (Parr Instruments, USA Mod. 4748) com 125 mL de volume total. Numa experiência típica de oxidação, 75 mL da solução de HNO_3 com concentração de 0,30 mol L^{-1} foram transferidos para um recipiente de politetrafluoroetileno (PTFE) e foram adicionados 0,2 g de CNTs. O recipiente de PTFE foi colocado na autoclave de aço inoxidável, que foi selada e colocada num forno a 200 °C durante 2 h. Depois do tratamento térmico, a autoclave foi deixada a arrefecer até à temperatura ambiente. Os CNTs recuperados foram lavados várias vezes com água destilada para remover o excesso de ácido e depois secos durante a noite a 120 °C. Os nanotubos de carbono originais e funcionalizados serão referidos neste trabalho como CNTs e CNTs-ox, respetivamente.

3.1.3 Membranas de polisulfona (PS)

As membranas de PS modificadas com materiais nanoestruturados de carbono foram preparadas pelo método de inversão de fase [58]. Foram estudados diferentes parâmetros de síntese, tais como a carga do material (entre 0.05 e 0.2 % em peso), tipo de material de carbono (GO, CNT, CNT-ox), assim como a composição do banho de coagulação (água destilada ou solução IPA:água (30:70)) utilizado no método de inversão de fase. Para preparar as membranas de PS, uma dada quantidade de material de carbono foi dispersa em 40 mL de NMP por sonicação durante 10 min até se atingir uma distribuição uniforme. De seguida o polímero de PS (9 % em peso) foi adicionado a dispersão, sob agitação contínua a 60 °C durante 2 h obtendo-se uma solução homogénea. Depois disso, a solução foi arrefecida e mantida à temperatura ambiente durante a noite com objetivo de remover naturalmente todas as bolhas de ar na solução [58, 59].

A solução desgaseificada foi adicionada sobre um prato de vidro através de *spin-coating* a 600 rpm durante 2 seg, e este material foi imediatamente mergulhado num banho de coagulação à temperatura ambiente para induzir a precipitação de PS por um processo de separação não-solvente/solvente (NMP/água ou NMP/IPA:água), formando membranas homogéneas e assimétricas. A membrana foi descolada do prato de vidro e mantida no banho para remover o solvente residual e depois foi guardada numa caixa de petri com água destilada. Além das membranas de PS modificadas com materiais de carbono, foram preparadas membranas de PS puras para serem utilizadas como referência.

As membranas de PS preparadas são denominadas como: XY/P-OH, em que X é a quantidade de material de carbono utilizada (que varia entre 0,05 a 0,2 % em peso); Y é o tipo

de material de carbono utilizado, isto é GO (óxido de grafeno), CNTs (nanotubos de carbono) ou CNTs-ox (nanotubos de carbono oxidados) e -OH aparece nas membranas em que o banho de coagulação foi a solução IPA/água. Informação mais detalhada sobre a nomenclatura e a composição química das membranas de PS pode ser consultada na Tabela 3.

Tabela 3 – Nomenclatura e composição química das membranas de PS.

Nomenclatura	Material carbono (C)	Banho coagulação	PS (% peso)	C (% peso)
P	-	H ₂ O	9,0	-
P-OH	-	IPA:H ₂ O	9,0	-
0.05GO/P	GO	H ₂ O	9,0	0,05
0.1GO/P	GO	H ₂ O	9,0	0,10
0.2GO/P	GO	H ₂ O	9,0	0,20
0.05GO/P-OH	GO	IPA:H ₂ O	9,0	0,05
0.1GO/P-OH	GO	IPA:H ₂ O	9,0	0,10
0.2GO/P-OH	GO	IPA:H ₂ O	9,0	0,20
0.1CNT/P	CNT	H ₂ O	9,0	0,10
0.1CNT/P-OH	CNT	IPA:H ₂ O	9,0	0,10
0.05CNT-ox/P	CNT-ox	H ₂ O	9,0	0,05
0.1CNT-ox/P	CNT-ox	H ₂ O	9,0	0,10
0.2CNT-ox/P	CNT-ox	H ₂ O	9,0	0,20
0.05CNT-ox/P-OH	CNT-ox	IPA:H ₂ O	9,0	0,05
0.1CNT-ox/P-OH	CNT-ox	IPA:H ₂ O	9,0	0,10
0.2CNT-ox/P-OH	CNT-ox	IPA:H ₂ O	9,0	0,20

3.1.4 Membranas de compósito de película fina (TFC)

As membranas de PS foram utilizadas como suporte para preparar as membranas de TFC. A camada ativa de poliamida (PA) foi formada através de polimerização interfacial (IP) na superfície do substrato de PS, seguindo metodologia adaptada da Ref. [60]. O substrato de PS foi aquecido num banho de água destilada a 60 °C durante 2 min e o processo de IP foi realizado antes do substrato de PS arrefecer até à temperatura ambiente. Para este efeito, a superfície superior do substrato de PS é vertida sobre uma solução aquosa de MPD (2 % w/v) durante 2 min, para garantir a penetração da solução de MPD nos poros da membrana. O excesso da solução de MPD foi removido com um rolo de borracha e, em seguida, o substrato foi colocado numa solução aquosa de TMC (0,1 % w/v) em hexano durante 1 min. O processo

de IP teve lugar na superfície do substrato de PS. Para remover todos os monómeros que não reagiram, a membrana de TFC foi colocada em hexano puro durante 1 min [60, 61]. As membranas de TFC foram secas à temperatura ambiente durante 5 min antes de serem levadas à estufa a 60 °C durante 15 min. Posto isso, as membranas de TFC foram armazenadas em água destilada numa caixa de petri e colocada no fresco antes de utilizadas. As membranas de TFC são identificadas com a adição da terminologia “TFC” aos nomes de membranas de PS referidas na Tabela 3, uma vez que a única diferença entre as membranas de TFC e PS é a camada de PA existente no topo das membranas de TFC.

3.2 Caracterização das membranas

A análise morfológica e a rugosidade das membranas foram determinadas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), utilizando o equipamento FEI Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M. As membranas foram congeladas e quebradas usando azoto líquido. O microscópio foi equipado com um suporte de múltiplas amostras em que as membranas foram posicionadas verticalmente para analisar as suas secções transversais.

A porosidade total (ϵ) das membranas foi determinada pelo método gravimétrico através da eq. 2 [62, 63], seguindo um procedimento que passa primeiramente pela determinação do peso das membranas secas, e logo estas foram imersas em IPA durante a noite para assegurar a penetração do solvente nos poros da membrana e, em seguida, o seu peso foi registado como peso da membrana húmida.

$$\epsilon (\%) = \frac{(m_w - m_d) / \rho_{IPA}}{(m_w - m_d) / \rho_{IPA} + m_d / \rho_p} \times 100 \quad (2)$$

onde, m_w e m_d são pesos da membrana húmida e seca, respetivamente, ρ_{IPA} e ρ_p são a densidade do IPA (0,786 g cm⁻³) e do polímero (1,240 g cm⁻³) respetivamente.

A hidrofiliçidade da superfície da membrana foi determinada por medição do ângulo de contacto entre a superfície da membrana e a água, utilizando um equipamento que permite a aquisição de imagens e análise de dados, DataPhysics (model OCA 15 Plus). As medições foram realizadas a temperatura ambiente, usando o método de *sessile drop* em membranas secas. O ângulo de contacto obtido resultou da média dos ângulos medidos em pelo menos três zonas diferentes das membranas.

A espessura da membrana foi obtida utilizando um sistema Absolute Digimatic Indicator (ID-F543, Mitutoyo Co., Japan). A membrana foi colocada sobre o topo de uma superfície de granito altamente amolecida e o desnivelamento entre a superfície do granito e da membrana

foi medido para a determinação da espessura. O valor médio foi determinado para cada membrana pela medição nos diferentes pontos da sua superfície.

A estabilidade térmica das membranas foi estudada por análise termogravimétrica (TG) utilizando um analisador térmico STA 490 PC/4/H Luxx Netzsch, por aquecimento da amostra em azoto de 50 a 900 °C a 20 °C min⁻¹.

3.3 Filtração

O desempenho das membranas de PS foi avaliado através da determinação do fluxo permeado de água destilada obtido por filtração. Foi utilizada uma célula de filtração para medir o fluxo de água que passa através das membranas. Esta célula tem um volume de 10 mL e uma área efetiva de 4,1 cm² (Figura 10). A membrana foi colocada na unidade de filtração onde se adicionaram 10 mL de solução (água destilada). A camara foi pressurizada e iniciou-se a filtração, registando o tempo que se demora a obter o volume permeado pretendido (neste caso o volume permeado registado foi de 5 mL). As pressões trans-membranares (TMP) aplicadas foram de 0,5 e 2 bar. O fluxo da água (J_w , L m⁻² h⁻¹) foi determinado através da eq. 3 [60, 64].

$$J_w = \frac{\Delta V}{A_m \times \Delta t} \quad (3)$$

onde, ΔV é o volume permeado (L), A_m é a área efetiva da membrana (m²) e Δt é o tempo de operação (h).

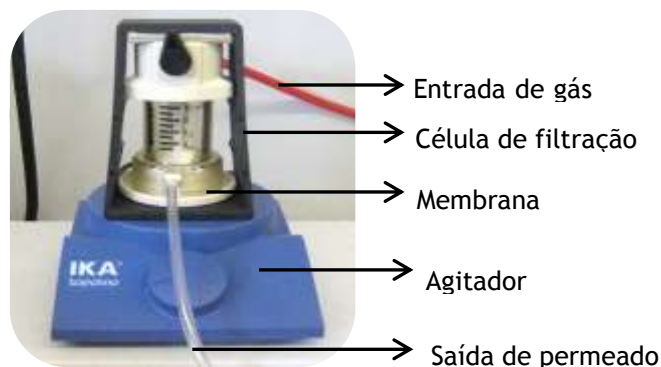


Figura 10 – Célula de filtração usada nas medições de fluxo de água.

3.4 Osmose direta (FO)

As membranas de TFC foram testadas num protótipo de FO que consiste numa célula de membrana com uma forma designada como “W”, dois reservatórios, um de alimentação (*feed*) e outro de permeado (*draw*), colocados sobre balanças e uma bomba peristáltica (Figura 11). O

efeito da orientação da membrana foi estudado nas experiências de FO. Num ensaio normal, a membrana de TFC foi devidamente colocada na célula de membrana, operando em fluxo concorrente (área de membrana efetiva de 2 cm²) a temperatura ambiente. Em seguida, 100 mL de água destilada (feed - 0,06 mM NaCl) e água salina (draw – 0,6 M NaCl) foram bombeados no modo de recirculação a uma velocidade de fluxo permanente de 17 mL min⁻¹. A diferença de pressão osmótica entre as soluções de alimentação e de permeado foi 29 atm (determinado pela equação de van't Hoff, eq. 1). O fluxo de água (J_w , eq. 3) foi calculado pela medição da variação de peso nos recipientes de alimentação e de permeado.

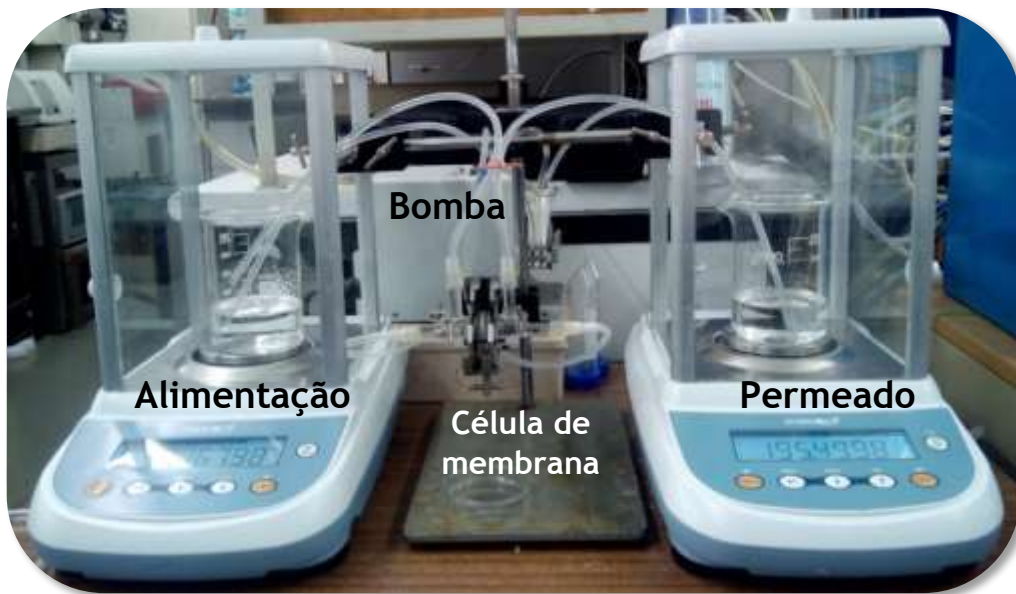


Figura 11 – Imagem da unidade usada nas experiências de FO.

A condutividade iónica e os sólidos dissolvidos totais (TDS) das soluções foram determinados com um medidor de condutividade (VWR mod.310) para depois calcular o fluxo inverso de soluto (J_s , g m⁻² h⁻¹), que indica a quantidade de solutos que passa através da membrana do lado do permeado para o lado da alimentação, usando a eq. 4 [65].

$$J_s = \frac{\Delta(C_t \times V_t)}{A_m \times \Delta t} \quad (4)$$

onde, C_t é a concentração de sal e V_t é o volume na corrente de alimentação num determinado tempo (t).

As membranas de TFC com melhores desempenhos (TFC_0,1GO/P-OH e TFC_0,1CNT-ox/P-OH) foram testadas usando como permeado uma solução de KCl (2 M) e diferentes soluções de alimentação: i) água destilada; ii) solução de NaCl (0,6 M) e iii) água do mar (*seawater* - SW). A diferença de pressão osmótica nestes casos foi de 98, 68 e 68 atm, respetivamente. A amostra de água do mar foi recolhida na costa de Vila Nova de Gaia (Portugal), com as seguintes coordenadas: N 41° 6.20748' O 8° 39.70452'.

4 Resultados e discussão

4.1 Caracterização das membranas

4.1.1 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

A morfologia das membranas de PS pura assim como de PS modificadas com materiais de carbono foram analisadas por SEM. A Figura 12 mostra algumas imagens representativas de SEM. A topologia de superfície de todas as membranas foi comparável, observando-se uma estrutura densa com pequenos poros como exemplificado na Figura 12a para a membrana de PS. Portanto, a incorporação de diferentes materiais de carbono ou os diferentes banhos de coagulação utilizados não parecem afetar a superfície das membranas de PS.

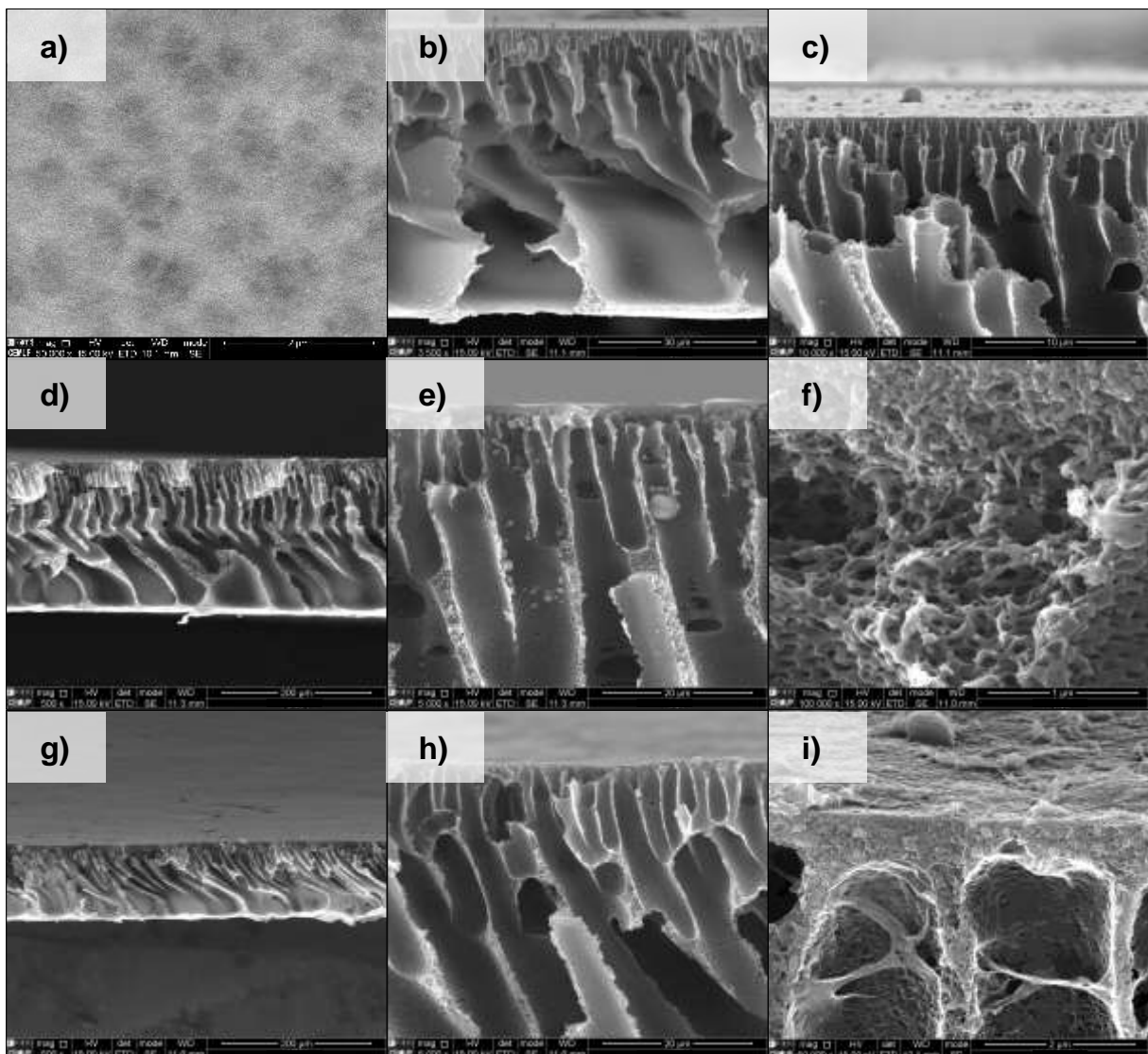


Figura 12 – Micrografias SEM da superfície-topo (a) e seção transversal (b-i) para membranas de PS selecionadas: (a-c) P, (d-f) 0.1CNT-ox/P-OH, (g,h) 0.1GO/P-OH. (i) A seção transversal para a membrana TFC_0.1GO/P-OH também é incluída como referência.

No que diz respeito às micrografias de seções transversais (Figuras 12b-i), todas as membranas apresentaram uma estrutura típica assimétrica que consiste numa camada superior densa e fina e uma sub-camada porosa. Para as membranas modificadas com materiais nanoestruturados, foram observadas diferenças morfológicas dependendo das propriedades químicas do material misturado. A membrana de PS misturada com CNTs hidrofóbicos apresentou poros do tipo esponja (*sponge-like*) e alguns macroburacos, semelhantes aos observados para a membrana de PS sem qualquer modificação. Quando utilizados os materiais hidrofílicos (isto é, CNT-ox e GO) poros pequenos com a forma de dedos (*finger-like*) foram observados. Além disso, de forma geral, o diâmetro dos poros das membranas de PS modificadas com materiais de carbono foi geralmente maior do que o da membrana de PS sem qualquer modificação.

A utilização de IPA:H₂O como banho de coagulação, em vez de apenas água, favoreceu a formação de *fingers* maiores e mais alongados na membrana, independentemente do tipo e da quantidade de material de carbono misturado (Figuras 12d, e, g e h). Deste modo, o aumento da hidrofiliicidade da solução de polímero por adição de materiais hidrofílicos e/ou o uso de IPA:H₂O conduz a uma melhoria da permeabilidade da membrana devido a uma separação de fase mais eficiente [63, 66]. Na generalidade, o material nanoestruturado foi disperso homoganeamente ao longo da estrutura da membrana, embora zonas com pequenas quantidades de CNTs (Figuras 12f) e nanofolhas de GO foram também encontradas ao longo dos *fingers* nas membranas correspondentes.

Relativamente às membranas de TFC, a camada de PA foi depositada homoganeamente sobre a superfície de PS formando uma superfície do tipo *ridge-valley*, que resulta da polimerização interfacial entre MPD e TMC [58]. Esta camada de PA foi ainda introduzida para dentro da rede porosa, como observada na Figura 12i.

4.1.2 Porosidade total, ângulo de contacto e espessura

A porosidade total foi obtida através da aplicação do método gravimétrico (Tabela 4). As membranas de PS modificadas com materiais de carbono hidrofílicos com conteúdos de 0,1 a 0,2 % em peso geralmente apresentaram valores ligeiramente superiores de porosidade (cerca de 82-86 %) do que as membranas de PS puras (83 %), independentemente da composição do banho de coagulação. Todas as membranas apresentaram sempre maior porosidade (cerca de 73-86 %) do que a membrana comercial HTI (60 %). Por outro lado, as membranas de PS preparadas com 0,1 % em peso de material parecem ter os valores de porosidades mais altos. Além disso, as membranas modificadas com GO apresentaram maior valor de porosidade seguidas daquelas com CNT-ox e finalmente das preparadas com CNT. O uso de IPA:H₂O não aumenta a porosidade das membranas em relação às formadas com apenas água, embora

sejam produzidos poros de maior dimensão com a forma de dedos como, discutido anteriormente.

Tabela 4 – Porosidade total, ângulo de contacto e espessura para as membranas de PS.

Membrana	Porosidade (%)	Ângulo de contacto (°)	Espessura (µm)
HTI	60	69	117
P	83	89	71
P-OH	83	103	75
0.05GO/P	76	n.d	89
0.1GO/P	85	95	83
0.2GO/P	84	n.d	105
0.05GO/P-OH	73	n.d	83
0.1GO/P-OH	84	102	88
0.2GO/P-OH	82	n.d	56
0.1CNT/P	80	81	128
0.1CNT/P-OH	77	107	114
0.05CNT-ox/P	82	n.d	82
0.1CNT-ox/P	84	100	98
0.2CNT-ox/P	82	n.d	119
0.05CNT-ox/P-OH	80	n.d	67
0.1CNT-ox/P-OH	86	104	79
0.2CNT-ox/P-OH	82	n.d	98

n.d. = não determinado

A incorporação de materiais nanoestruturados e a utilização de diferentes banhos de coagulação em membranas de PS, obviamente produzem não só alterações nas propriedades físicas, mas também na hidrofiliabilidade superficial (Tabela 4). Em geral, este parâmetro foi marcadamente influenciado pelo material misturado e a composição do banho de coagulação. Assim, as membranas de PS modificadas com materiais de carbono nanoestruturados apresentaram maiores ângulos de contacto do que a membrana de PS pura e a membrana comercial HTI (por exemplo, 60°, 83° e 95° para HTI, P e 0.1GO/P, respetivamente). O uso de IPA:H₂O não aumenta a hidrofiliabilidade das membranas, sendo os ângulos de contacto mais elevados quando comparados com as membranas de PS formadas apenas com água. Estes

resultados podem também ser influenciados pela alteração da rugosidade superficial da membrana induzida por adição dos materiais de carbono.

Por outro lado, as propriedades texturais e químicas das membranas de TFC foram comparáveis aos dos seus correspondentes suportes de PS, uma vez que a camada de PA depositada apresenta só alguns nanómetros de espessura.

4.1.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A Figura 13 mostra as curvas de TG/DTG obtidas em atmosfera inerte para diferentes membranas de PS modificadas com materiais de carbono assim como a membrana pura correspondente (isto é, P). O polímero de PS se decompõe a 530 °C para a membrana de PS pura, enquanto que para as membranas modificadas com materiais de carbono foi obtido um aumento de temperatura de decomposição acima de 549 °C (Figura 13). Embora diferentes cargas de materiais e banhos de coagulação não influenciam a estabilidade do polímero, a temperatura de decomposição registada foi inferior com membranas misturadas com materiais hidrofílicos, ou seja, 0.1GO/P (538 °C) < 0.1CNT-ox/P (544 °C) < 0.1CNT/P (549 °C), o que poderia ser associado com a libertação dos grupos funcionais contendo oxigénio dos materiais durante a análise de TG [67, 68].

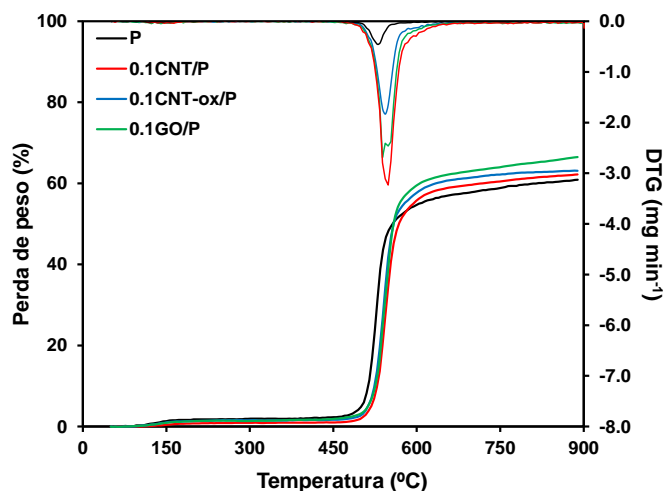


Figura 13 – Curvas de TG/DTG da membrana de PS pura e membranas de PS misturadas com materiais de carbono.

4.2 Filtração com as membranas de PS

O desempenho das membranas de PS preparadas foi analisado em filtração de água destilada a diferentes pressões trans-membranares (TMP), onde foi determinado o fluxo de água. Os resultados são apresentados nas Figuras 14a-b para as membranas preparadas com a água e IPA:água, como banho de coagulação, respetivamente.

Em geral, verificara-se que o aumento de TMP de 0,5 bar para 2 bar implica um fluxo de água mais elevado, independentemente da composição da membrana.

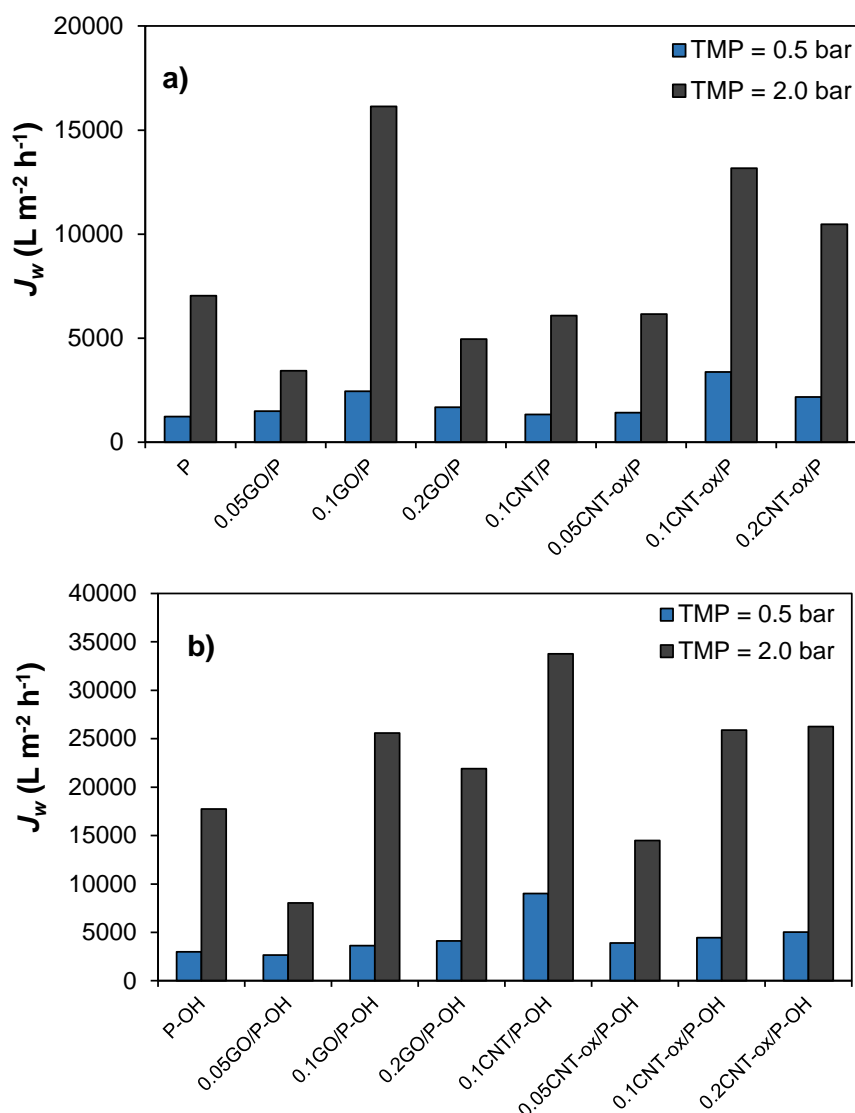


Figura 14 – Fluxo de água obtido em filtração a diferentes TMP para as membranas de PS obtidas em diferentes banhos de coagulação: (a) só água e (b) IPA:água.

Na Figura 14a, para a TMP de 0,5 bar, a membrana com melhor fluxo ($3374 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) foi a preparada com 0,1 % em peso de CNT-ox (0.1CNT-ox/P), seguida pelas membranas 0.1GO/P e 0.2CNT-ox/P com os fluxos de $2454 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $2171 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, respetivamente. Por outro lado, a membrana com permeabilidade mais baixa foi a membrana preparada com PS pura (P) que apresentou um fluxo de $1232 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. As membranas 0.05GO/P, 0.2GO/P, 0.1CNT/P e 0.05CNT-ox/P apresentaram fluxos de água ligeiramente superior à membrana P. De maneira similar, com TMP de 2 bar, as membranas mais eficientes foram 0.1GO/P, 0.1CNT-ox/P e 0.2CNT-ox/P com fluxos de $16144 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, $13170 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $10478 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, respetivamente, sendo neste caso 0.1GO/P a membrana com melhor desempenho. As restantes membranas apresentaram fluxos mais baixos do que a membrana de PS pura (P).

Portanto, as membranas modificadas com conteúdos de 0.1-0.2 % em peso de materiais de carbono hidrofílicos, apresentaram fluxos de água mais elevados do que as membranas de PS pura, o que poderia estar relacionado com a sua maior porosidade e com a presença de poros do tipo *fingers* de maior tamanho. De forma geral, as membranas modificadas são mais resistentes à compactação, o que leva a uma diminuição menos significativa do volume dos poros e, conseqüentemente, a maiores fluxos de água permeada, quando comparadas com a membrana de PS pura [69-71].

Quando IPA:água foi usada como banho de coagulação (Figura 14b), as membranas foram mais eficientes em termos de fluxos de água quando comparadas com as membranas formadas só com água (Figura 14a), facto que poderia ser justificado pela formação de *fingers* compridos, como observado por SEM. Na Figura 14b, verifica-se que para ambas as TMP, a membrana mais eficiente foi a 0.1CNT/P-OH com fluxos de 9008 L m⁻² h⁻¹ e 33770 L m⁻² h⁻¹, respetivamente, e a membrana menos eficiente foi a 0.05GO/P-OH com fluxos de água nos valores de 2661 L m⁻² h⁻¹ e 8051 L m⁻² h⁻¹, respetivamente. Para a TMP de 0,5 bar, verifica-se que o fluxo aumenta de forma ligeira a medida que aumenta a quantidade de material de carbono, embora para as membranas com maior quantidade de carbono (0,2 % em peso) os fluxos foram ligeiramente superiores do que para membranas com 0,1 % em peso de material de carbono. Neste caso, as membranas 0.1GO/P-OH, 0.1CNT-ox/P-OH e 0.2CNT-ox/P-OH obtiveram fluxos aproximadamente comparáveis na ordem dos 26000 L m⁻² h⁻¹, a TMP de 2 bar. Este resultado, leva a pensar que a composição do banho de coagulação é um parâmetro de síntese com maior relevância do que a mistura com materiais de carbono.

Resumindo, as melhores membranas em filtração foram a 0.1GO/P, a 0.1CNT-ox/P e a 0.2CNT-ox/P formadas com água, e no caso das membranas com IPA:água foram a 0.1CNT/P-OH, a 0.1GO/P-OH, a 0.1CNT-ox/P-OH e a 0.2CNT-ox/P-OH.

4.3 Osmose direta usando as membranas de TFC

Como foi descrito anteriormente, a força motriz no processo de FO é a diferença de pressão osmótica entre as soluções permeada e de alimentação [12]. Este processo pode funcionar de dois modos diferentes de acordo com a orientação da camada ativa da membrana, isto é camada ativa da membrana voltada para a solução permeada (ALDS) ou camada ativa da membrana voltada para a solução de alimentação (ALFS) [72, 73].

As melhores membranas de PS na filtração foram selecionadas como suportes das membranas de TFC, nomeadamente todas as membranas preparadas com IPA:água e as melhores preparadas com apenas água como banho de coagulação. A eficiência das membranas de TFC no processo de FO foi obtida pela determinação do fluxo de água e o fluxo

inverso de soluto através da membrana. As condições utilizadas na primeira etapa do trabalho foram: água destilada (com aproximadamente 0,06 mM de NaCl) como solução de alimentação e solução 0,6 M de NaCl ($C_{\text{NaCl}} = 35 \text{ g L}^{-1}$) como permeada.

4.3.1 Avaliação das membranas de TFC usando água destilada e uma solução 0,6 M NaCl como alimentação e permeado, respetivamente

As membranas de TFC com suportes de PS formados com água foram primeiramente testadas na orientação ALDS e os resultados são apresentados na Figura 15a. Pode-se verificar que o fluxo de água aumentou nos 20-30 min e tende depois a manter-se constante até os 120 min. A membrana TFC_0.1GO/P foi a mais eficiente com um fluxo de $8,7 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, maior do que a membrana com suporte de PS pura (TFC_P). As outras duas membranas com materiais de carbono apresentaram um desempenho menor que o da membrana TFC_P. Além disso, as membranas com materiais hidrofílicos (TFC_0.1GO/P e TFC_0.1CNT-ox/P) parecem ser mais eficientes do que aquela com materiais hidrofóbicos (TFC_0.1CNT/P).

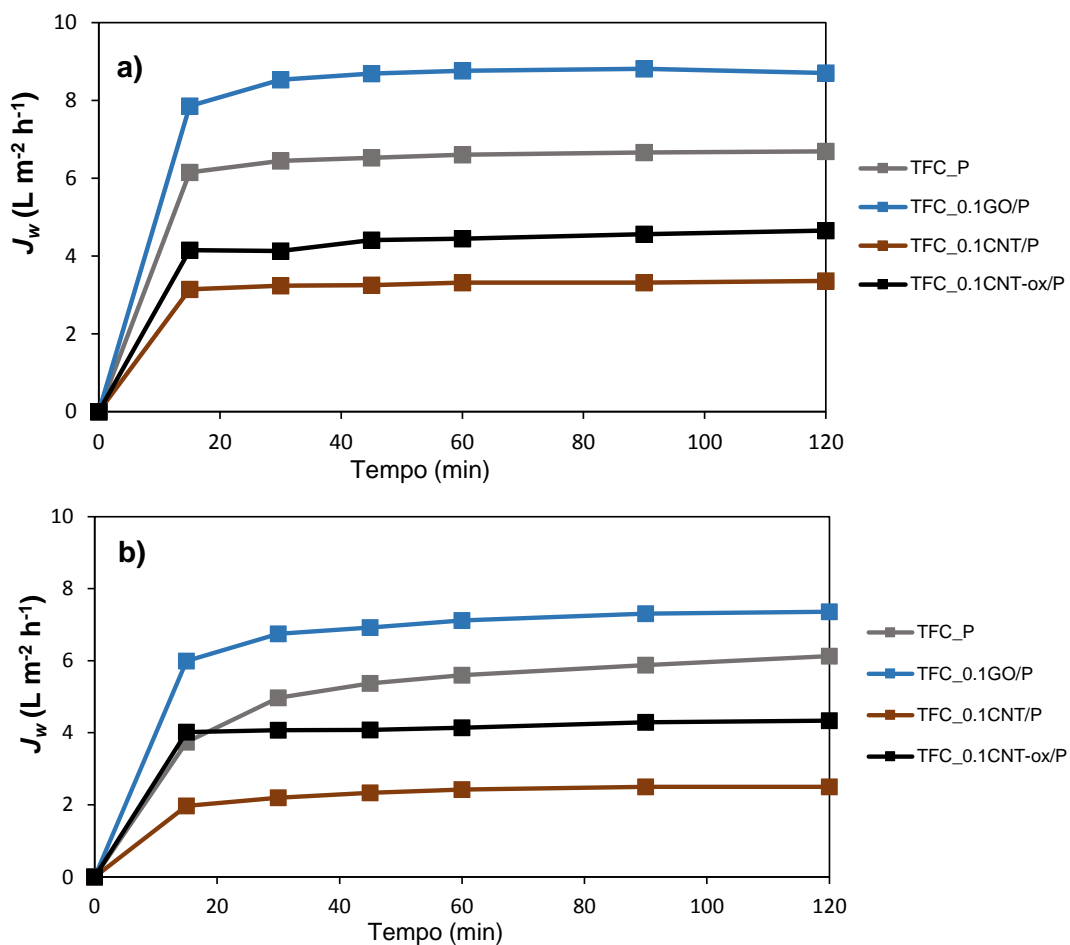


Figura 15 – Fluxo de água obtido em FO para as membranas de TFC, preparadas com suportes de PS, obtidas em banho de água: (a) orientação ALDS e (b) orientação ALFS.

O efeito da orientação da membrana foi estudado em FO com as mesmas membranas e condições experimentais utilizadas para ALDS mas desta vez com a orientação ALFS (Figura 15b). O comportamento de todas as membranas em FO foi sempre melhor em ALDS do que na orientação ALFS, apesar das semelhanças encontradas no caso da membrana TFC_0.1CNT/P. Este facto foi atribuído a um efeito mais severo da ICP quando a camada ativa está voltada para a solução de alimentação [74], pois na orientação ALDS a água flui com pouca resistência através do suporte poroso e hidrofílico e resulta num efeito diluído do ICP [75]. Por outro lado, conclusões similares podem ser obtidas com ALFS, de maneira que a melhor membrana foi de novo TFC_0.1GO/P e a pior TFC_0.1CNT/P ($J_w = 7,2 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $2,4 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, respetivamente).

As membranas de TFC com suportes formados com IPA:água foram de seguida testadas em FO (Figura 16), apresentando de forma geral melhores desempenhos do que as membranas com suportes P, de forma semelhante ao que aconteceu no processo de filtração. Novamente, o fluxo de água manteve-se constante após 30 min, embora em alguns casos (TFC_0.1CNT-ox/P-OH) tiveram um decréscimo contínuo de fluxo ao longo do tempo, o que pode ser devido ao fenómeno de ICP, que por sua vez reduz a pressão osmótica efetiva, ou também à possível desativação da membrana [74]. Na orientação ALDS, todas as membranas modificadas com 0.1-0.2 % em peso de material de carbono tiveram melhor desempenho do que a membrana de PS pura (TFC_P-OH), facto que se encontra em concordância com a permeabilidade de água obtida nos ensaios de filtração (Figura 16a). A membrana de TFC mais eficiente foi a TFC_0.1CNT-ox/P-OH com um fluxo médio de $20.2 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ próximo ao desempenho da membrana comercial HTI ($22.4 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Com exceção desta membrana, as membranas com GO tiveram maiores fluxos que as correspondentes membranas com CNTs independentemente da percentagem de carbono utilizado. Ainda, verifica-se que a percentagem ótima de carbono é 0.1 % independentemente do tipo de material de carbono utilizada. Por exemplo, o fluxo de água aumenta para as membranas com GO neste sentido: TFC_0.05-GO/P-OH < TFC_0.1GO/P-OH < TFC_0.2-GO/P-OH.

Na orientação ALFS, conclusões similares podem ser obtidas, de maneira que a membrana mais eficiente foi de novo TFC_0.1CNT-ox/P-OH com um fluxo $9.2 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, e superior ao da membrana comercial HTI ($8.0 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) (Figura 16b). De novo, o efeito da ICP faz que as membranas tenham fluxos mais baixos, especialmente no caso da membrana HTI. Portanto, a modificação dos suportes com materiais de carbono e o uso de banho IPA:água parece melhorar a resistência à ICP em FO, nomeadamente na orientação ALFS onde o seu efeito é maior. Adicionalmente, as membranas de TFC preparadas com 0,1 % em peso de CNTs-ox foram as que apresentaram maiores fluxos em ambas as orientações, o que pode estar relacionado com sua elevada porosidade, maior tamanho de poros *fingers* e pequena espessura.

No processo de FO outro parâmetro igualmente importante é o fluxo inverso de soluto, ou seja, a capacidade da membrana de reter o soluto na solução permeada e evitar assim a contaminação da solução de alimentação. Portanto, o desempenho de todas as membranas de TFC, e da membrana comercial, foi estudado para ambas orientações (Figura 17). Verificaram-se que para todas as membranas os fluxos inversos de soluto foram menores com a orientação ALFS do que com ALDS. Isto era de esperar uma vez que normalmente um maior fluxo de água conduz a um maior fluxo inverso de soluto.

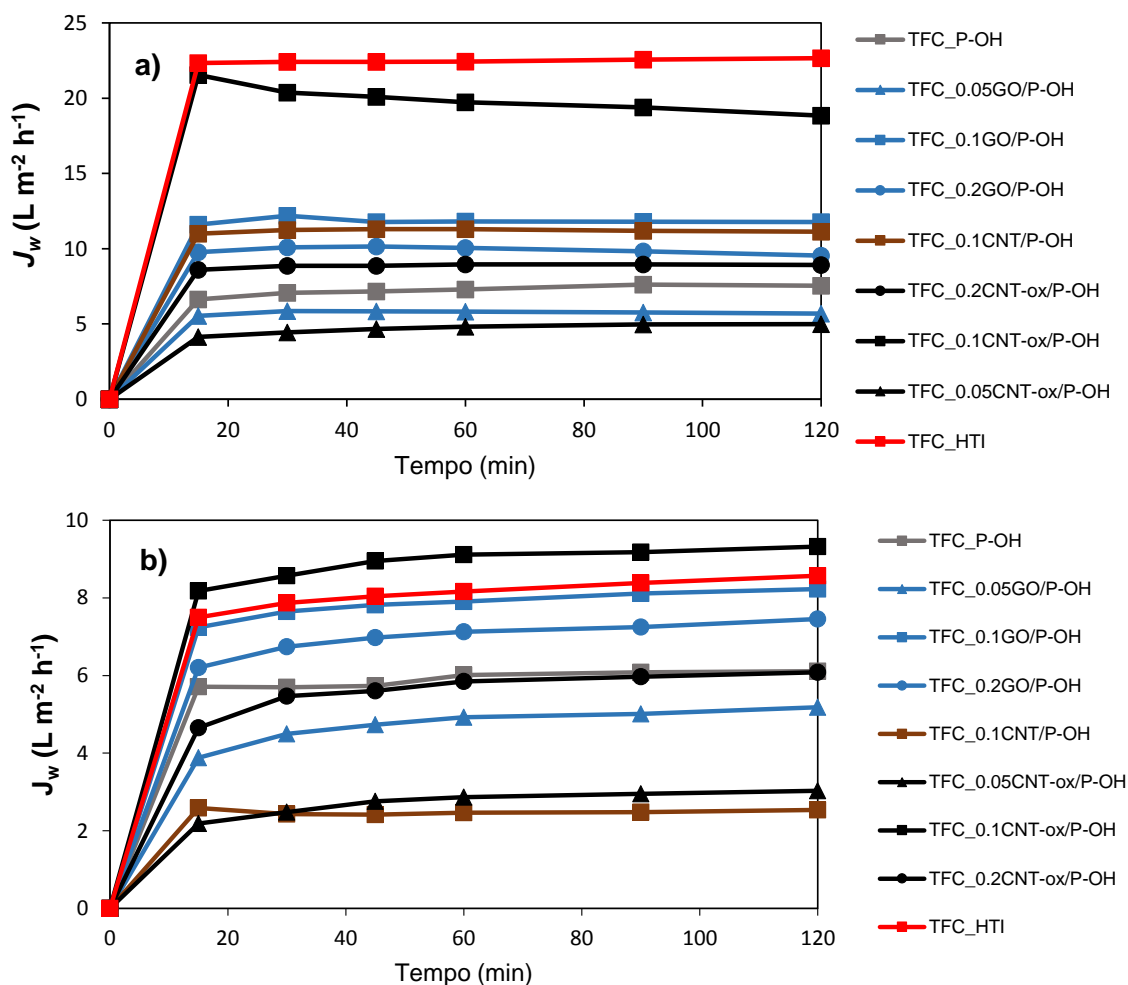


Figura 16 – Fluxo de água obtido em FO para as membranas de TFC preparadas com suportes de PS obtidos em banho de IPA: água: (a) orientação ALDS e (b) orientação ALFS.

As membranas de TFC com suportes PS misturadas com materiais de carbono obtiveram fluxos inversos de soluto inferiores do que a membrana de PS pura (P) para ambas orientações (Figura 17a). Em ALDS, a membrana TFC_P obteve o maior fluxo de soluto seguido da membrana TFC_0.1CNT-ox/P, com fluxos na ordem de 26,7 e 21 $g m^{-2} h^{-1}$, respetivamente. A membrana TFC_0.1CNT/P obteve menor fluxo de soluto, no entanto esta membrana também apresentou o pior desempenho em termos de fluxo de água. Portanto, para uma comparação mais apropriada determinou-se a razão J_s/J_w (Figura 17b). Neste caso, a membrana mais

eficiente foi aquela preparada com suportes de GO, seguida da preparada com CNTs e finalmente com CNTs-ox para as duas orientações.

No caso das membranas de TFC com suportes preparados em IPA:água obtiveram-se em geral valores de fluxo inverso de soluto mais pequenos do que com as membranas com suportes P, embora o desempenho das primeiras seja maior (Figura 17a). Todas estas membranas tiveram fluxos de soluto mais baixos do que a membrana de PS pura, o que justifica o facto de se terem utilizado materiais de carbono na modificação dos suportes de PS.

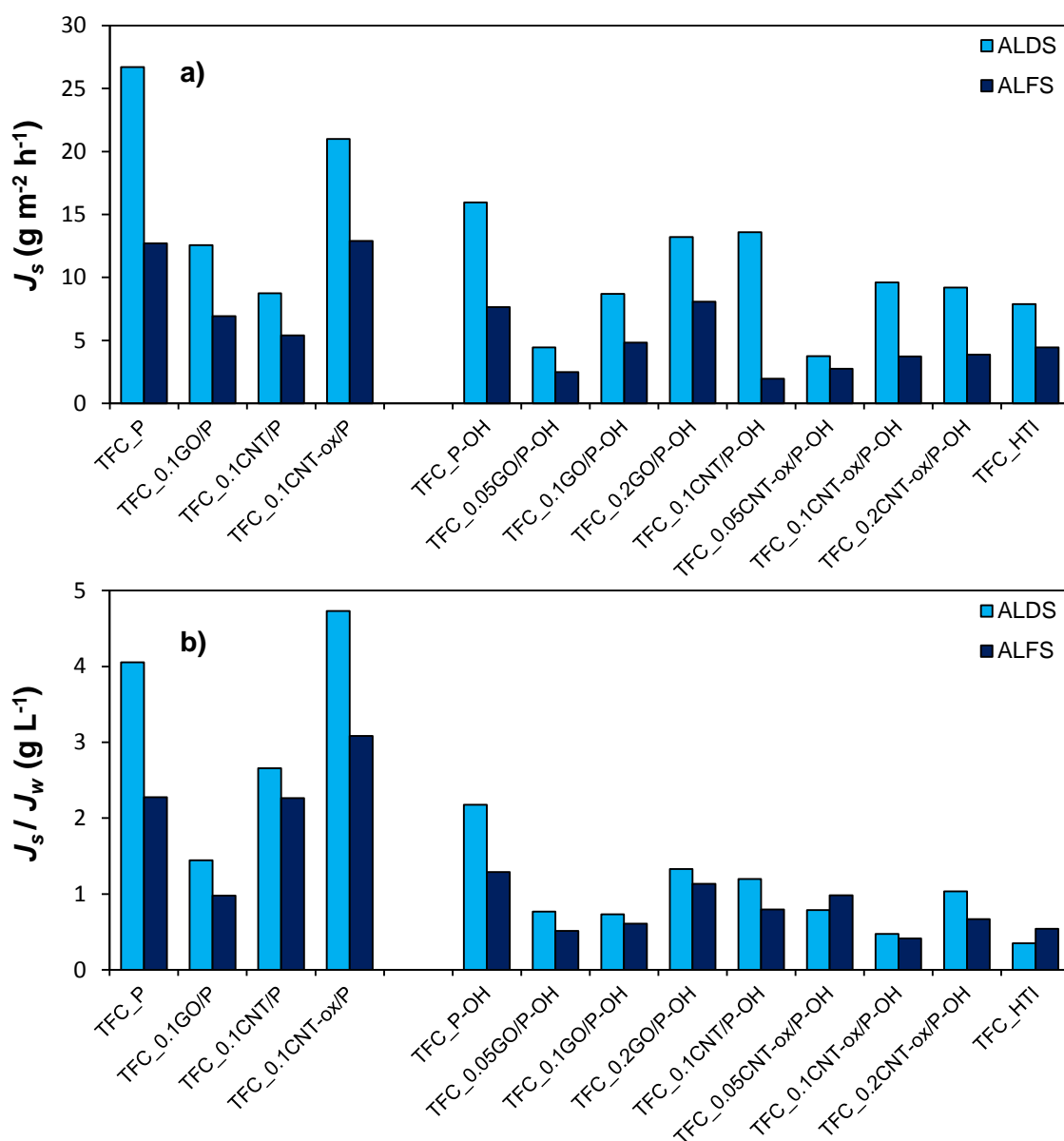


Figura 17 – (a) Fluxo inverso de soluto e (b) razão J_s/J_w obtidos para as orientações ALDS e ALFS.

Em ALDS, a membrana TFC_P-OH teve o maior $J_s = 16 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e as membranas com menores fluxos foram TFC_0.2CNT-ox/P-OH e TFC_0.05GO/P-OH ($3.8 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $4.4 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, respetivamente). No entanto, de maneira análoga, o valor do fluxo de soluto tem que ser tido em conta juntamente com o fluxo de água. Neste caso, verifica-se que as membranas com

materiais de carbono hidrofílicos, isto é CNT-ox e GO, apresentam melhor desempenho global do que as membranas com CNTs. No caso das membranas mais ativas, TFC_0.1GO/P-OH e TFC_0.1CNT-ox/P-OH, obtiveram-se em ALFS razões J_s/J_w de 0.7 g L^{-1} e 0.5 g L^{-1} , respectivamente, que quando comparados com o valor obtido com a membrana comercial (0.4 g L^{-1}) indica resultados muito promissores.

De acordo com os resultados obtidos relativos aos fluxos de água (Figuras 15 e 16) e dos fluxos inversos de soluto (Figura 15) com as duas diferentes orientações, verifica-se de modo geral que para as mesmas membranas, as formadas com IPA:água foram as mais eficientes. Ainda, as membranas de TFC mais eficientes foram as preparadas com 0,1 % em peso de CNT-ox e GO, com desempenhos comparáveis à membrana comercial de FO fabricada pela empresa HTI.

4.3.2 Avaliação das membranas de TFC usando uma solução 2 M KCl de permeado e água destilada, 0.6 M NaCl ou água do mar como soluções de alimentação

De acordo com os resultados obtidos, foram selecionadas as membranas mais eficientes e a comercial, isto é membranas com elevados fluxos de água e baixos fluxos inversos de soluto, para serem testadas com uma solução de permeado de 2 M KCl ($C_{\text{KCl}} = 149,4 \text{ g L}^{-1}$) e diferentes soluções de alimentação: i) água deslitada (0,06 mM de NaCl), ii) solução de 0.6 M NaCl e iii) a água do mar. Estas membranas foram testadas apenas para a orientação ALDS, visto que nesta orientação as membranas foram mais eficientes.

O fluxo de água com todas as membranas foi maior quando usada como solução de alimentação a água destilada (DI) (Figura 18). Este deve-se principalmente à maior pressão osmótica entre as soluções de alimentação e permeada, uma vez que a diferença de concentração entre a solução permeada e água destilada é maior do que as outras soluções de alimentação utilizadas. Com o NaCl como a solução de alimentação, obteve-se um fluxo de água ligeiramente superior do que com a água do mar para todas as membranas, incluindo a membrana comercial TFC_HTI. Como em ambos os casos a diferença de pressão osmótica é similar, as pequenas diferenças em fluxo poderiam ser devidas a uma maior desativação por incrustações na membrana. A membrana TFC_0.1CNT-ox/P-OH foi a membrana mais eficiente seguida da membrana TFC_0.1GO/P-OH, as quais foram mais ativas que a membrana TFC_HTI para todas as soluções de alimentação utilizadas.

Como a concentração da solução permeada foi maior (2 M), os valores de fluxos inversos de soluto das membranas também foram maiores. Tanto a membrana TFC_0.1CNT-ox/P-OH como a TFC_0.1GO/P-OH apresentaram valores superiores do que a membrana comercial. Provavelmente a composição destas membranas não seja a mais apropriada para este soluto

permeado (KCl) e, portanto, outros solutos devem ser investigados. Em termos de razão J_s/J_w , a membrana com CNTs-ox demonstrou ter eficiência comparável à membrana comercial.

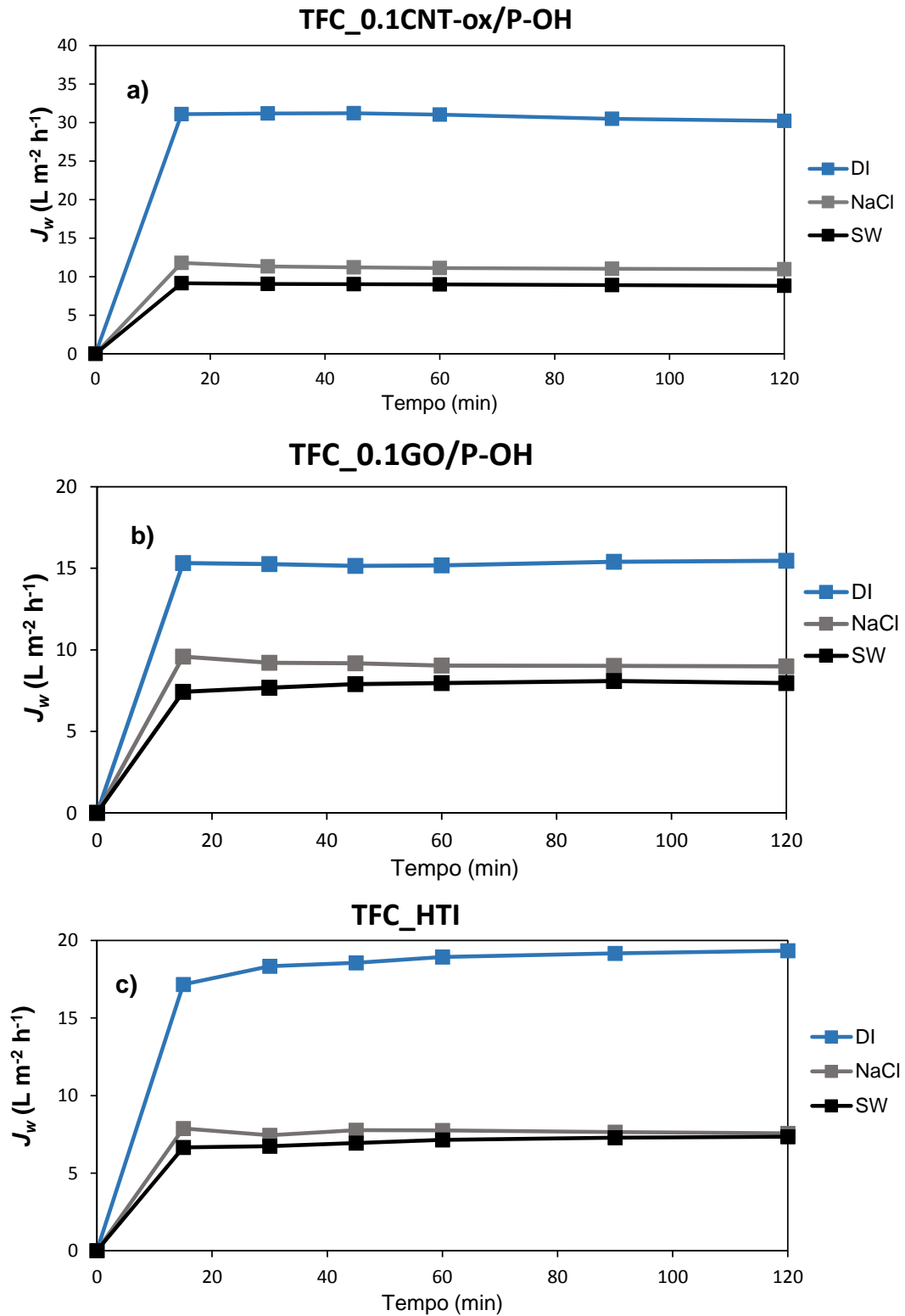


Figura 18 – Fluxo de água obtido em FO para as membranas TFC mais eficientes com orientação ALDS e diferentes soluções de alimentação: (a) TFC_0.1CNT-ox/P-OH, (b) TFC_0.1GO/P-OH e (c) TFC_HTI.

4.3.3 Avaliação das membranas de TFC num ensaio real de desalinização por FO

Num ultimo ensaio, as membranas de TFC mais eficientes foram testadas em FO com a solução permeada de 2 M KCl e água do mar como alimentação durante 24 h. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 19, verificando-se que para a membrana TFC_0.1CNT-ox/P-OH o fluxo decresceu a partir dos primeiros 30 min enquanto que para a membrana com GO e a comercial o fluxo aumentou sempre de forma ligeira nos primeiros 120 min e a partir deste instante houve um decréscimo nos fluxos de água. Contudo, no final de 24 h, os fluxos de água obtidos com as três membranas foram comparáveis (cerca de $6,3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). No entanto, de acordo com os fluxos médios registados durante 24 h, as membranas TFC_0.1CNT-ox/P-OH e TFC_0.1GO/P-OH foram ligeiramente mais eficientes do que a membrana comercial TFC_HTI, com fluxos médios de $8,1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, $7,3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $6,8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, respetivamente.

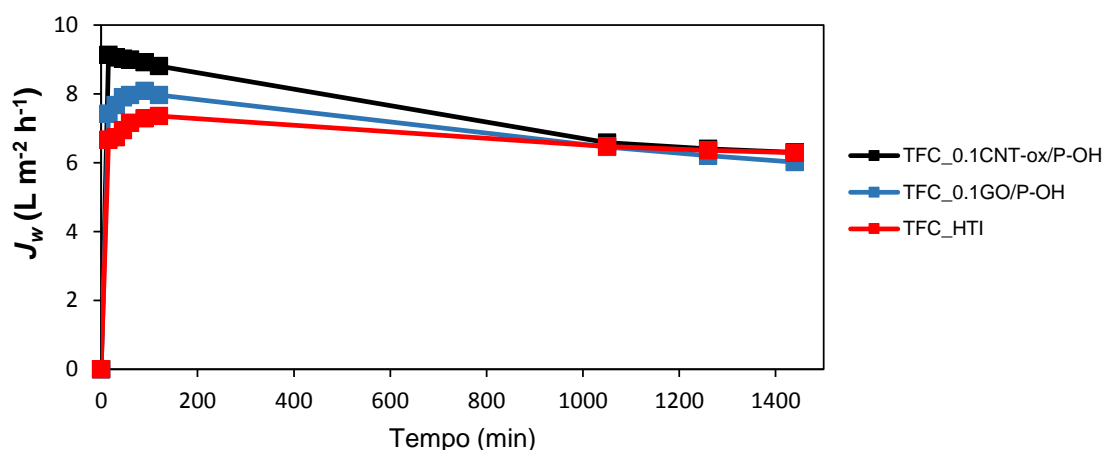


Figura 19 – Fluxo de água obtido em FO de água do mar para as membranas TFC mais eficientes com orientação ALDS durante 24 h.

O decréscimo dos fluxos de água verificados para todas as membranas ao longo do tempo, foram devidos à desativação das membranas com o aumento da ICP e/ou a incrustação das membranas. A desativação das membranas foi mais rápida para a membrana comercial TFC_HTI do que para as membranas de TFC preparadas com CNT-ox e GO.

Os valores dos fluxos inversos de soluto obtidos para estas membranas foram por ordem decrescente os seguintes: TFC_0.1CNT-ox/P-OH ($46,8 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) > TFC_0.GO/P-OH ($29,5 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) > TFC_HTI ($20,9 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Embora as membranas com materiais de carbono apresentem valores superiores, é necessário ter em atenção que estes valores foram obtidos ao fim de 24 h, o que indica um bom desempenho das membranas em termos de rejeição do soluto da solução permeada.

5 Conclusões

As membranas de PS pura e misturadas com CNTs, CNTs-ox e GO foram preparadas pelo método de inversão de fase e foram estudados parâmetros como a composição do banho de coagulação e a quantidade de material de carbono adicionada. As membranas modificadas com materiais hidrofílicos (CNTs-ox e GO) apresentaram maiores valores de porosidade do que a membrana de PS pura e a membrana comercial HTI, embora não tenha sido conseguida uma melhoria da hidrofiliabilidade superficial das membranas.

O desempenho das membranas de PS em filtração de água destilada foi avaliado, verificando-se uma relação linear entre o fluxo de água com a pressão trans-membranar (TMP). De forma geral, as membranas modificadas com 0.1-0.2 % em peso de CNTs-ox e GO tiveram os fluxos de água mais elevados. A composição de IPA:água no banho de coagulação melhorou a permeabilidade de todas as membranas, provavelmente devido à formação de poros do tipo *fingers* e, mais alongados e de maior dimensão.

As membranas de TFC foram preparadas pelo método de polimerização interfacial usando como suportes as melhores membranas de PS. O desempenho das membranas de TFC foi estudado em FO com água destilada (alimentação) e uma solução de 0,6 M NaCl (permeado), tendo concluído que:

- Os fluxos de água obtidos na orientação ALDS foram maiores do que na orientação ALFS, devido a um menor efeito ICP.
- Suportes de PS formados com IPA:água foram melhores para membranas de TFC, isto é, obtiveram-se maiores fluxos de água e fluxos inversos de soluto moderados.
- As melhores membranas de TFC foram aquelas preparadas com suportes de PS com 0.1 % em peso de CNT-ox ou GO, utilizando IPA:água como banho de coagulação (TFC_0.1CNT-ox/P-OH e TFC_0.1GO/P-OH), o desempenho sendo superior do que os obtidos com as membranas de PS pura e comercial HTI.

O desempenho das melhores membranas de TFC foi estudado em FO com uma solução 2 M KCl como permeada e com diferentes soluções de alimentação (água destilada, 0.6 M NaCl e água do mar) na orientação ALDS. O maior fluxo foi obtido para todas as membranas quando foi usada água destilada como alimentação, devido à maior pressão osmótica do que quando utilizadas as outras soluções. A membrana TFC_0.1CNT-ox/P-OH foi mais eficiente do que a TFC_0.1GO/P-OH e do que a comercial HTI, para todas as condições testadas, incluindo ensaios ao longo de 24 h com água do mar, onde se observou a desativação de todas as membranas com o tempo devido ao efeito da ICP e incrustações da membrana.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Apreciação final

O projeto da minha dissertação está na etapa de investigação, pelo que ainda faltam muitos mais estudos e muito trabalho na temática do presente projeto. O processo de FO tem ganho bastante importância devido às suas vantagens nas várias aplicações, principalmente na dessalinização e tratamento de águas residuais. Foi possível preparar membranas mais eficientes do que a membrana comercial HTI para o processo de FO, embora algumas características têm que ser melhoradas, como por exemplo a espessura dos suportes PS para diminuir o fenómeno de ICP. Neste sentido, vai ser preciso preparar outras membranas com materiais derivados de carbono e fazer a combinação de alguns parâmetros de síntese que possam reduzir fenómenos como a ICP e a incrustação da membrana.

Gostei de trabalhar neste projeto, embora estes meses foram bastante cansativos, devido às experiências realizadas no laboratório LCM. Mas do modo geral, foi muito produtivo uma vez que ganhei alguns conhecimentos sobre o modo como são preparadas as membranas e a sua aplicação no processo de dessalinização, neste caso pelo processo de FO. Além disso, tive a oportunidade de participar no congresso de 8ª edição de Encontro Investigação Jovem da Universidade do Porto, na Reitoria da Universidade do Porto, onde apresentei este trabalho que estava exposto em forma de póster neste congresso. Foi uma experiência gratificante para mim, na medida em que pude apresentar às pessoas que por lá passavam o trabalho que realizei nestes meses.

De salientar que o LCM é um laboratório muito bem equipado e com todos os materiais necessários, o que permitiu que este projeto tenha sido realizado com todas as condições benéficas.

6.2 Sugestões para trabalho futuro

Desenvolvimentos de membranas modificadas com menores espessuras e elevada porosidade que permitam um elevado fluxo de água e baixo fluxo inverso de soluto para dessalinização por FO. Ou seja, membranas com o parâmetro estrutural reduzido, capaz de reduzir o fenómeno de ICP e a incrustação da membrana.

Estudar o fenómeno de ICP, o qual é uma das principais desvantagens no processo de FO, como foi visto ao longo do trabalho assim como tentar encontrar formas de o diminuir ou controlar, o que passa necessariamente pelo desenvolvimento de novas membranas.

O problema da incrustação afeta o desempenho da membrana e diminui a sua vida útil, aumentando os custos de funcionamento e manutenção do processo de dessalinização por FO [76, 77], mesmo que estudos recentes indiquem que FO é um processo de baixa incrustação, visto que esta está relacionada principalmente com a pressão hidráulica aplicada [54, 78, 79].

Investigar com maior detalhe as potencialidades dos materiais derivados de carbono, visto que estes materiais quando incorporados nas membranas permitem uma maior permeabilidade da água. Estes materiais conseguem aumentar a porosidade e hidrofiliabilidade das membranas e, conseqüentemente, aumentam os fluxos de água. Têm-se como exemplo neste trabalho membranas mais eficientes do que uma membrana comercial.

Outra sugestão seria a combinação de FO com outros processos de dessalinização, como é exemplo o processo da destilação por membrana (MD), avaliando assim a quantidade de água produzida e a quantidade de sal rejeitada, e os fenómenos de ICP e incrustação.

7 Referências

- [1] S.H. Maruf, D.U. Ahn, J. Pellegrino, J.P. Killgore, A.R. Greenberg, Y. Ding, Correlation between barrier layer Tg and a thin-film composite polyamide membrane's performance: Effect of chlorine treatment, *Journal of Membrane Science* 405-406 (2012) 167-175.
- [2] W.L. Ang, A.W. Mohammad, N. Hilal, C.P. Leo, A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants, *Desalination* 363 (2015) 2-18.
- [3] T.-S. Chung, S. Zhang, K.Y. Wang, J. Su, M.M. Ling, Forward osmosis processes: Yesterday, today and tomorrow, *Desalination* 287 (2012) 78-81.
- [4] Food and agriculture Organization of the United Nations - Areas of Physical and Economic Water Scarcity (2007) Available from: <http://www.fao.org/nr/water/art/2007/scarcity.html>. Acedido a 29 de Abril de 2015.
- [5] B.S. Chanukya, S. Patil, N.K. Rastogi, Influence of concentration polarization on flux behavior in forward osmosis during desalination using ammonium bicarbonate, *Desalination* 312 (2013) 39-44.
- [6] Y. Chun, F. Zavisca, E. Cornelissen, L. Zou, A case study of fouling development and flux reversibility of treating actual lake water by forward osmosis process, *Desalination* 357 (2015) 55-64.
- [7] F. Zavisca, L. Zou, Using modelling approach to validate a bench scale forward osmosis pre-treatment process for desalination, *Desalination* 350 (2014) 1-13.
- [8] A. Altaee, G. Zaragoza, H.R. van Toningen, Comparison between Forward Osmosis-Reverse Osmosis and Reverse Osmosis processes for seawater desalination, *Desalination* 336 (2014) 50-57.
- [9] B.D. Coday, P. Xu, E.G. Beaudry, J. Herron, K. Lampi, N.T. Hancock, T.Y. Cath, The sweet spot of forward osmosis: Treatment of produced water, drilling wastewater, and other complex and difficult liquid streams, *Desalination* 333 (2014) 23-35.
- [10] H. Luo, Q. Wang, T.C. Zhang, T. Tao, A. Zhou, L. Chen, X. Bie, A review on the recovery methods of draw solutes in forward osmosis, *Journal of Water Process Engineering* 4 (2014) 212-223.
- [11] G. Han, T.-S. Chung, M. Toriida, S. Tamai, Thin-film composite forward osmosis membranes with novel hydrophilic supports for desalination, *Journal of Membrane Science* 423-424 (2012) 543-555.

- [12] Y. Hartanto, S. Yun, B. Jin, S. Dai, Functionalized thermo-responsive microgels for high performance forward osmosis desalination, *Water research* 70 (2015) 385-393.
- [13] X. Liu, H.Y. Ng, Fabrication of layered silica–polysulfone mixed matrix substrate membrane for enhancing performance of thin-film composite forward osmosis membrane, *Journal of Membrane Science* 481 (2015) 148-163.
- [14] Y. Gao, Y.-N. Wang, W. Li, C.Y. Tang, Characterization of internal and external concentration polarizations during forward osmosis processes, *Desalination* 338 (2014) 65-73.
- [15] J.M.C. Puguan, H.-S. Kim, K.-J. Lee, H. Kim, Low internal concentration polarization in forward osmosis membranes with hydrophilic crosslinked PVA nanofibers as porous support layer, *Desalination* 336 (2014) 24-31.
- [16] A.F. Ismail, M. Padaki, N. Hilal, T. Matsuura, W.J. Lau, Thin film composite membrane — Recent development and future potential, *Desalination* 356 (2015) 140-148.
- [17] N.K. Saha, S.V. Joshi, Performance evaluation of thin film composite polyamide nanofiltration membrane with variation in monomer type, *Journal of Membrane Science* 342 (2009) 60-69.
- [18] A. Khalid, A.A. Al-Juhani, O.C. Al-Hamouz, T. Laoui, Z. Khan, M.A. Atieh, Preparation and properties of nanocomposite polysulfone/multi-walled carbon nanotubes membranes for desalination, *Desalination* 367 (2015) 134-144.
- [19] P. Shah, C.N. Murthy, Studies on the porosity control of MWCNT/polysulfone composite membrane and its effect on metal removal, *Journal of Membrane Science* 437 (2013) 90-98.
- [20] M. Son, H.-g. Choi, L. Liu, E. Celik, H. Park, H. Choi, Efficacy of carbon nanotube positioning in the polyethersulfone support layer on the performance of thin-film composite membrane for desalination, *Chemical Engineering Journal* 266 (2015) 376-384.
- [21] D. Sen, A.K. Ghosh, S. Mazumder, R.C. Bindal, P.K. Tewari, Novel polysulfone–spray-dried silica composite membrane for water purification: Preparation, characterization and performance evaluation, *Separation and Purification Technology* 123 (2014) 79-86.
- [22] R. Das, M.E. Ali, S.B.A. Hamid, S. Ramakrishna, Z.Z. Chowdhury, Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination, *Desalination* 336 (2014) 97-109.
- [23] P.S. Goh, A.F. Ismail, B.C. Ng, Carbon nanotubes for desalination: Performance evaluation and current hurdles, *Desalination* 308 (2013) 2-14.

- [24] Y.-x. Jia, H.-l. Li, M. Wang, L.-y. Wu, Y.-d. Hu, Carbon nanotube: Possible candidate for forward osmosis, *Separation and Purification Technology* 75 (2010) 55-60.
- [25] K.A. Mahmoud, B. Mansoor, A. Mansour, M. Khraisheh, Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination, *Desalination* 356 (2015) 208-225.
- [26] M.F.A. Gominho, *Gestão dos recursos hídricos no processo de desenvolvimento sustentável de cabo verde: uma proposta* (2010) ISCETE-Instituto Universitário de Lisboa,
- [27] C. DGA, *Livro Branco sobre o Estado do Ambiente em Cabo Verde* (2004) Available from: <http://www.portaldoconhecimento.gov.cv/handle/10961/1834>. Acedido a 2 de Maio de 2015.
- [28] Câmara de Comércio Indústria e Turismo Portugal Cabo Verde (2015) Available from: http://www.portugalcaboverde.com/item2_detail.php?lang=1&id_channel=32&id_page=96&id=64. Acedido a 10 de Maio de 2015.
- [29] *Visão Nacional sobre a Água, a Vida e o Ambiente no horizonte 2025* (2000) Available from: <http://www.ingrh.cv/images/Visao%20Nacional%20da%20Agua.pdf>. Acedido a 6 de Maio de 2015.
- [30] S. Shahidian, R. Serralheiro, J. Serrano, A. Sousa, *O desafio dos recursos hídricos em Cabo Verde*, (2014).
- [31] Portal do Instituto Nacional de Estatística, Cabo Verde (2010) Available from: <http://www.ine.cv/dadostats/dados.aspx?d=1>. Acedido a 26 de Abril de 2015.
- [32] L.L.F. Martins, *Os desafios da gestão costeira em cabo verde* Available from: apdr.pt/congresso/2009/pdf/Sessão%201/260A.pdf. Acedido a 12 de Maio de 2015.
- [33] Empresa de Eletricidade e Água S.A.R.L - *Relatório e Contas* (2012) Available from: electra.cv/index.php/2014-05-20-15-47-04/relatorios-sarl. Acedido a 20 de Maio de 2015.
- [34] V. Foster, C. Briceño-Garmendia, *Visão global - Infra-estruturas em África: Tempo para a mudança* (2010) Available from: http://www.infrastructureafrica.org/system/files/combined_LR.pdf. Acedido a 18 de Maio de 2015.
- [35] R. Clayton, *Review of current knowledge desalination for water supply*, (2011).
- [36] Y. Xu, X. Peng, C.Y. Tang, Q.S. Fu, S. Nie, Effect of draw solution concentration and operating conditions on forward osmosis and pressure retarded osmosis performance in a spiral wound module, *Journal of Membrane Science* 348 (2010) 298-309.
- [37] T.M. Mayer, P.V. Brady, R.T. Cygan, *Nanotechnology Applications to Desalination: A report for the Joint Water Reuse & Desalination Task Force*, Sandia National Laboratories (2010).

- [38] J.R. McCutcheon, M. Elimelech, Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis, *Journal of Membrane Science* 284 (2006) 237-247.
- [39] T. Cath, A. Childress, M. Elimelech, Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments, *Journal of Membrane Science* 281 (2006) 70-87.
- [40] D.H. Jung, J. Lee, D.Y. Kim, Y.G. Lee, M. Park, S. Lee, D.R. Yang, J.H. Kim, Simulation of forward osmosis membrane process: Effect of membrane orientation and flow direction of feed and draw solutions, *Desalination* 277 (2011) 83-91.
- [41] Q. She, Effect of hydrodynamic conditions and feedwater composition on fouling of ultrafiltration and forward osmosis membranes by organic macromolecules (2009)
- [42] S.J. Bates, Osmotic pressure and concentration in solutions of electrolytes, and the calculation of the degree of ionization, *Journal of the American Chemical Society* 37 (1915) 1421-1445.
- [43] Q. Ge, M. Ling, T.-S. Chung, Draw solutions for forward osmosis processes: Developments, challenges, and prospects for the future, *Journal of Membrane Science* 442 (2013) 225-237.
- [44] S. Zhao, L. Zou, C.Y. Tang, D. Mulcahy, Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges, *Journal of Membrane Science* 396 (2012) 1-21.
- [45] T.-w. Kim, S. Park, K. Yeh, Cost-effective design of a draw solution recovery process for forward osmosis desalination, *Desalination* 327 (2013) 46-51.
- [46] S. Phuntsho, S. Hong, M. Elimelech, H.K. Shon, Forward osmosis desalination of brackish groundwater: Meeting water quality requirements for fertigation by integrating nanofiltration, *Journal of Membrane Science* 436 (2013) 1-15.
- [47] H. Yuan, I.M. Abu-Reesh, Z. He, Enhancing desalination and wastewater treatment by coupling microbial desalination cells with forward osmosis, *Chemical Engineering Journal* 270 (2015) 437-443.
- [48] D.Y. Kim, B. Gu, J. Ha Kim, D. Ryook Yang, Theoretical analysis of a seawater desalination process integrating forward osmosis, crystallization, and reverse osmosis, *Journal of Membrane Science* 444 (2013) 440-448.
- [49] J.R. McCutcheon, R.L. McGinnis, M. Elimelech, Desalination by ammonia-carbon dioxide forward osmosis: Influence of draw and feed solution concentrations on process performance, *Journal of Membrane Science* 278 (2006) 114-123.

- [50] M. Park, J.J. Lee, S. Lee, J.H. Kim, Determination of a constant membrane structure parameter in forward osmosis processes, *Journal of Membrane Science* 375 (2011) 241-248.
- [51] T.Y. Cath, D. Adams, A.E. Childress, Membrane contactor processes for wastewater reclamation in space, *Journal of Membrane Science* 257 (2005) 111-119.
- [52] K. Gerstandt, K.V. Peinemann, S.E. Skilhagen, T. Thorsen, T. Holt, Membrane processes in energy supply for an osmotic power plant, *Desalination* 224 (2008) 64-70.
- [53] K. Lutchmiah, A.R. Verliefde, K. Roest, L.C. Rietveld, E.R. Cornelissen, Forward osmosis for application in wastewater treatment: a review, *Water research* 58 (2014) 179-197.
- [54] B. Mi, M. Elimelech, Chemical and physical aspects of organic fouling of forward osmosis membranes, *Journal of Membrane Science* 320 (2008) 292-302.
- [55] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society* 80 (1958) 1339-1339.
- [56] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Falaras, A.M.T. Silva, Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide–TiO₂ composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye, *Applied Catalysis B: Environmental* 123–124 (2012) 241-256.
- [57] S. Morales-Torres, T.L. Silva, L.M. Pastrana-Martinez, A.T. Brandao, J.L. Figueiredo, A.M. Silva, Modification of the surface chemistry of single- and multi-walled carbon nanotubes by HNO₃ and H₂SO₄ hydrothermal oxidation for application in direct contact membrane distillation, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 16 (2014) 12237-12250.
- [58] D. Emadzadeh, W.J. Lau, T. Matsuura, M. Rahbari-Sisakht, A.F. Ismail, A novel thin film composite forward osmosis membrane prepared from PSf–TiO₂ nanocomposite substrate for water desalination, *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 70-80.
- [59] E. Eren, A. Sarihan, B. Eren, H. Gumus, F.O. Kocak, Preparation, characterization and performance enhancement of polysulfone ultrafiltration membrane using PBI as hydrophilic modifier, *Journal of Membrane Science* 475 (2015) 1-8.
- [60] D. Stillman, L. Krupp, Y.-H. La, Mesh-reinforced thin film composite membranes for forward osmosis applications: The structure–performance relationship, *Journal of Membrane Science* 468 (2014) 308-316.
- [61] Y.H. Cho, J. Han, S. Han, M.D. Guiver, H.B. Park, Polyamide thin-film composite membranes based on carboxylated polysulfone microporous support membranes for forward osmosis, *Journal of Membrane Science* 445 (2013) 220-227.

- [62] J. Wei, C. Qiu, C.Y. Tang, R. Wang, A.G. Fane, Synthesis and characterization of flat-sheet thin film composite forward osmosis membranes, *Journal of Membrane Science* 372 (2011) 292-302.
- [63] T.L.S. Silva, S. Morales-Torres, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, Multi-walled carbon nanotube/PVDF blended membranes with sponge- and finger-like pores for direct contact membrane distillation, *Desalination* 357 (2015) 233-245.
- [64] H.T. Nguyen, S.-S. Chen, N.C. Nguyen, H.H. Ngo, W. Guo, C.-W. Li, Exploring an innovative surfactant and phosphate-based draw solution for forward osmosis desalination, *Journal of Membrane Science* 489 (2015) 212-219.
- [65] G. Han, S. Zhang, X. Li, N. Widjojo, T.-S. Chung, Thin film composite forward osmosis membranes based on polydopamine modified polysulfone substrates with enhancements in both water flux and salt rejection, *Chemical Engineering Science* 80 (2012) 219-231.
- [66] R. Saranya, G. Arthanareeswaran, D.D. Dionysiou, Treatment of paper mill effluent using Polyethersulfone/functionalised multiwalled carbon nanotubes based nanocomposite membranes, *Chemical Engineering Journal* 236 (2014) 369-377.
- [67] J. Figueiredo, M. Pereira, M. Freitas, J. Orfao, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon* 37 (1999) 1379-1389.
- [68] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, P. Falaras, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, Role of oxygen functionalities on the synthesis of photocatalytically active graphene-TiO₂ composites, *Applied Catalysis B: Environmental* 158-159 (2014) 329-340.
- [69] M.T.M. Pendergast, J.M. Nygaard, A.K. Ghosh, E.M.V. Hoek, Using nanocomposite materials technology to understand and control reverse osmosis membrane compaction, *Desalination* 261 (2010) 255-263.
- [70] K.M. Persson, V. Gekas, G. Tragardh, Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability, *Journal of Membrane Science* 100 (1995) 155-162.
- [71] K. Ebert, D. Fritsch, J. Koll, C. Tjahjawiguna, Influence of inorganic fillers on the compaction behaviour of porous polymer based membranes, *Journal of Membrane Science* 233 (2004) 71-78.
- [72] C. Kim, S. Lee, H.K. Shon, M. Elimelech, S. Hong, Boron transport in forward osmosis: Measurements, mechanisms, and comparison with reverse osmosis, *Journal of Membrane Science* 419-420 (2012) 42-48.

- [73] M. Shibuya, M. Yasukawa, T. Takahashi, T. Miyoshi, M. Higa, H. Matsuyama, Effects of operating conditions and membrane structures on the performance of hollow fiber forward osmosis membranes in pressure assisted osmosis, *Desalination* 365 (2015) 381-388.
- [74] C.Y. Tang, Q. She, W.C.L. Lay, R. Wang, A.G. Fane, Coupled effects of internal concentration polarization and fouling on flux behavior of forward osmosis membranes during humic acid filtration, *Journal of Membrane Science* 354 (2010) 123-133.
- [75] P. Pardeshi, A.A. Mungray, Synthesis, characterization and application of novel high flux FO membrane by layer-by-layer self-assembled polyelectrolyte, *Journal of Membrane Science* 453 (2014) 202-211.
- [76] D.L. Shaffer, J.R. Werber, H. Jaramillo, S. Lin, M. Elimelech, Forward osmosis: Where are we now?, *Desalination* 356 (2015) 271-284.
- [77] L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges, *Water research* 43 (2009) 2317-2348.
- [78] A. Achillia, T.Y. Cathb, E.A. Marchanda, A.E. Childressa, The forward osmosis membrane bioreactor: A low fouling alternative to MBR processes, *Desalination* 239 (2009) 10–21.
- [79] Y. Kim, M. Elimelech, H.K. Shon, S. Hong, Combined organic and colloidal fouling in forward osmosis: Fouling reversibility and the role of applied pressure, *Journal of Membrane Science* 460 (2014) 206-212.