

Universidade do Minho  
Escola de Ciências

Hugo Higinio de Barros Machado Martins Salazar

Desenvolvimento e caracterização  
de membranas de remoção de  
compostos de arsénio em água

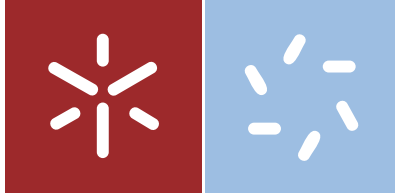
Desenvolvimento e caracterização de membranas  
de remoção de compostos de arsénio em água

Hugo Higinio de Barros Machado Martins Salazar

UMinho | 2015

Setembro de 2015





Universidade do Minho  
Escola de Ciências

Hugo Higinio de Barros Machado Martins Salazar

Desenvolvimento e caracterização  
de membranas de remoção de  
compostos de arsénio em água

Dissertação de Mestrado  
Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho efectuado sob a orientação do  
Professora Doutora Gabriela Botelho  
Professor Doutor Senentxu Lanceros-Mendez

## DECLARAÇÃO

**Nome:** Hugo Higinio de Barros Machado Martins Salazar

**Endereço eletrónico:** hugosalazarvsc92@gmail.com   **Telefone:** 914775111

**Cartão do Cidadão:** 14216011

**Título da dissertação:** Desenvolvimento e caracterização de membranas de remoção de compostos de arsénio em água

**Orientadores:**

Professora Doutora Gabriela Botelho

Professor Doutor Senentxu Lanceros-Mendez

**Ano de conclusão:** 2015

**Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química**

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

**Assinatura:**

## Agradecimentos

A realização desta dissertação resultou de um extenso trabalho, horas de estudo e reflexo que contribuíram para a concretização do objetivo a que me propus. Contudo, para a execução deste projeto precisei do acompanhamento, ajuda e apoio de pessoas a nível pessoal e profissional.

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus orientadores, Professora Doutora Maria Gabriela Botelho e Professor Doutor Senentux Lanceros-Méndez, por aceitarem a orientação deste projeto. Agradeço também o seu extenso e vasto conhecimento científico, bem como a sua inteira dedicação, disponibilidade, simpatia e acolhimento que demonstraram.

Agradeço ao Doutor João Pereira que, embora não o sendo oficialmente, durante todo o ano letivo funcionou como um verdadeiro orientador. Agradeço o conhecimento científico e experiência que partilhou comigo, os conselhos que me deu e todo o apoio e dedicação prestados.

Agradeço a todos os colaboradores do Departamento/Centro de Química e de Física da Universidade do Minho pelo apoio prestado.

Agradeço à empresa Águas do Noroeste, S. A. por toda a preciosa ajuda, não só a nível científico como a nível pessoal. Um agradecimento especial à Dr<sup>a</sup> Maria das Dores e à Dr<sup>a</sup> Ana Castro por todo o acompanhamento, apoio e dedicação prestados sempre que estive presente na empresa.

Agradeço também ao grupo de investigação ESM e a todos os seus membros, pela oportunidade de trabalhar e aprender com todos eles.

Um enorme agradecimento à minha namorada Catarina Fernandes, por todo o incentivo, apoio e afeto, que me ajudaram a conseguir terminar esta etapa com ânimo e otimismo.

Um especial agradecimento a todos os meus amigos, que estiveram presentes em todos os momentos ao longo deste tempo, ultrapassando comigo obstáculos e congratulações por que passei.

Por último mas não menos importante um forte agradecimento aos meus pais, irmã e restante família pelo apoio e carinho prestado.



## Resumo

Os compostos de arsénio (As) em águas residuais são uma importante fonte de poluição e de doenças graves, com especial impacto em determinados países, como Índia, Bangladesh ou Estónia. Atualmente existe legislação imposta pela Organização Mundial de Saúde que delimita a concentração máxima de arsénio em águas residuais em 10 µg/L.

As membranas poliméricas tem sido um processo alvo de intenso estudo no que diz respeito à remoção de contaminantes químicos e obtenção de água potável, pois permitem uma remoção rápida, simples e eficiente. Neste contexto, o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero com grande interesse como membrana de filtração devido à sua estabilidade térmica, mecânica, hidrolítica e resistência química. No entanto, as membranas comerciais já existentes apresentam certas desvantagens, como a colmatção, a baixa eficiência ou o elevado custo.

Este trabalho centrou-se na preparação de membranas poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno – hexafluoropropileno) (P(VDF-HFP)) com nanopartículas ativas específicas de hidróxido de alumínio (*bayerite*), utilizando-se razões alumínio/arsénio de 100/1, 250/1, 500/1, 1000/1 e 1500/1. A incorporação da *bayerite* aumenta a afinidade das membranas, a seletividade para o arsénio, além de ajudar a resolver problemas de *fouling*. Este trabalho teve como principais objetivos preparar membranas poliméricas de P(VDF-HFP), caracterizar essas mesmas membranas quanto às suas propriedades estruturais, morfológicas, térmicas e mecânicas e testar a sua eficiência na remoção de arsénio da água.

Os resultados obtidos mostram que a incorporação de *bayerite* na membrana polimérica resulta no reforço das propriedades estruturais, morfológicas e mecânicas das mesmas. Os resultados do estudo de adsorção de arsénio mostram uma eficácia máxima de 38,5 % para a membrana 5 % 500/1. Os resultados do estudo da remoção de arsénio indicam a existência de uma quantidade “ótima” de *bayerite* incorporada na membrana, expressa na membrana 5 % 250/1 com 16,0 % de remoção, para a qual acima e abaixo dessa quantidade a eficiência de remoção diminui. Os resultados mostram também que o tempo de contacto entre a membrana e o arsénio tem influência na eficácia de remoção do mesmo, pois resulta num aumento de eficácia de 36,0 % na membrana 5 % 500/1.

Os resultados mostram que as membranas de P(VDF-HFP)/*bayerite* preparadas são adequadas para desenvolver sistemas de filtração para a remoção de arsénio na água. Além disso, as membranas preparadas representam uma plataforma de desenvolvimento para a preparação de novas membranas para remoção de outros poluentes.





## Abstract

Arsenic (As) compounds in wastewater are a major source of pollution and serious diseases, with special impact in certain countries, such as India, Bangladesh or Estonia. Currently there is legislation imposed by the World Health Organization which defines the maximum arsenic concentration in wastewater in 10 µg/L.

Polymeric membranes have been a subject of intense study regarding to the removal of chemical contaminants to obtain drinking water, because it allows a quick, simple and efficient removal. In this context, poly (vinylidene fluoride) (PVDF) is a polymer of great interest as membrane filter due to its thermal stability, mechanical, chemical and hydrolytic resistance. However, existing commercial membranes have certain disadvantages, such as fouling, low efficiency and high cost.

This work was focused on the preparation of polymeric membranes of poly (vinylidene fluoride - hexafluoropropylene) (P (VDF-HFP)) with specific active nanoparticles of aluminum hydroxide (bayerite), using aluminum/arsenic ratios of 100/1, 250/1, 500/1, 1000/1 and 1500/1. The incorporation of bayerite increases the affinity of the membrane, the selectivity for arsenic and helps to solve fouling problems. The main objectives of this work are to prepare polymeric membranes of P(VDF-HFP)/bayerite, characterize in what concerns their structural, morphological, thermal and mechanical properties and test their efficiency regarding arsenic removal from water.

The results obtained show that the incorporation of bayerite in polymer membrane results in strengthening of the structural, morphological and mechanical properties. The arsenic adsorption study shows a maximum efficiency of 38.5 % for membrane 5% 500/1. Regarding, the arsenic removal the “optimal” quantity of bayerite incorporated is in the membrane 5 % 250/1 with 16.0 % of removal, above and below that amount the efficiency of removal decreases. The results also show that the contact time between the membrane and arsenic influences the removing efficiency, as it results in 36.0 % efficiency increase in the membrane 5 % 500/1.

The membranes of P(VDF-HFP)/bayerite are suitable for developing filtration systems for water arsenic removal. Furthermore, the prepared membranes represent a platform for further developments on water pollutants removal.



# Índice

<b>Agradecimentos</b>	iii
<b>Resumo</b>	v
<b>Abstract</b>	vii
<b>Índice de figuras</b>	xiii
<b>Índice de tabelas</b>	xv
<b>Lista de abreviaturas e símbolos</b>	xvii
<b>Capítulo I. Introdução</b>	1
1.1. Organização da dissertação	3
1.2. Enquadramento	4
1.3. Águas do Noroeste, S. A.	6
1.4. Objetivos	8
<b>Capítulo 2. Estado da Arte</b>	9
2.1. Tratamento de águas	11
2.2. A problemática do arsénio	14
2.2.1. O elemento e suas propriedades físico-químicas	14
2.2.2. Fontes e ocorrência do arsénio	16
2.2.2.1. Fontes naturais	16
2.2.2.2. Fontes antropogénicas	17
2.2.3. Especificação de arsénio	18
2.2.3.1. Técnicas de determinação de arsénio	20
2.2.4. Arsénio e a saúde humana	23
2.2.5. O arsénio no mundo	25
2.3. Membranas	27
2.3.1. Polímeros para membranas	29
2.3.2. Polímeros para filtração	32
2.3.3. Poli (fluoreto de vinilideno) utilizado para filtração	34
2.3.4. Trihidróxido de alumínio na adsorção de arsénio	37
<b>Capítulo 3. Materiais e métodos</b>	41
3.1. Materiais e reagentes	43
3.2. Preparação de membranas poliméricas de P(VDF-HFP)/ <i>bayerite</i>	44
3.3. Técnicas de caracterização do <i>filler</i>	46

3.3.1. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier em modo reflexão total atenuada	46
3.3.2. Difração de raios-X	50
<b>3.4. Técnicas de caracterização das membranas poliméricas</b>	<b>52</b>
3.4.1. Microscopia eletrónica de varrimento	52
3.4.2. Porosimetria	55
3.4.3. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier em modo reflexão total atenuada	55
3.4.4. Calorimetria diferencial de varrimento	55
3.4.5. Medição do ângulo de contacto	58
3.4.6. Ensaio mecânicos	59
3.4.7. Teste de fluxo e permeabilidade	62
<b>3.5. Estudo da eficácia de remoção de arsénio</b>	<b>63</b>
3.5.1. Estudo da eficácia do <i>filler</i>	63
3.5.2. Estudo da eficácia das membranas poliméricas	64
<b>3.6. Quantificação de arsénio</b>	<b>65</b>
3.6.1. Amostragem e armazenamento	65
3.6.2. Descontaminação do material	65
3.6.3. Preparação de soluções	66
3.6.4. Espectroscopia de absorção atómica – forno de grafite	67
3.6.5. Validação da curva de calibração	70
3.6.6. Material de referência certificado	71
<b>Capítulo 4. Resultados e discussão</b>	<b>73</b>
<b>4.1. Caracterização do <i>filler</i></b>	<b>75</b>
4.1.1. Estrutura molecular	75
4.1.2. Estrutura cristalina	77
<b>4.2. Caracterização das membranas poliméricas</b>	<b>78</b>
4.2.1. Morfologia	78
4.2.2. Porosidade	81
4.2.3. Fase polimérica	85
4.2.4. Temperatura de fusão e grau de cristalinidade	87
4.2.5. Ângulo de contacto	90
4.2.6. Propriedades mecânicas	91
4.2.7. Permeabilidade	95
<b>4.3. Estudo da eficácia do <i>filler</i></b>	<b>97</b>

4.4. Estudo da eficácia das membranas poliméricas	103
<b>Capítulo 5. Conclusão</b>	111
5.1. Conclusão	113
5.2. Sugestões de trabalhos futuros	115
<b>Capítulo 6. Referências</b>	117
<b>Anexos</b>	129
Anexo I	131
Anexo II	133
Anexo III	137



# Índice de figuras

<b>Figura 1.1.</b> Logotipo da Águas do Noroeste, S. A.	6
<b>Figura 1.2.</b> Representação dos municípios integrantes do Sistema Multimunicipal de Abastecimento de Água e Saneamento do Noroeste.	6
<b>Figura 2.1.</b> Distribuição de água na superfície da Terra.	12
<b>Figura 2.2.</b> Exemplos de compostos de arsénio com diferentes estados de oxidação: <b>(a)</b> arsina ( $\text{As}^{3-}$ ), <b>(b)</b> ácido arsenoso ( $\text{As}^{3+}$ ) e <b>(c)</b> ácido arsénico ( $\text{As}^{5+}$ ).	18
<b>Figura 2.3.</b> Diagrama de Potencial ( $E_h$ ) – pH de uma solução aquosa de arsénio, a 25 °C e 1 atm, em que <b>(a)</b> mostra os compostos presentes em função das condições e <b>(b)</b> as formas de arsénio mais presentes em função das condições.	19
<b>Figura 2.4.</b> Especificação do <b>(a)</b> arsenito e do <b>(b)</b> arsenato, em função do pH.	20
<b>Figura 2.5.</b> Países mais afetados pelo arsénio e respetivos limites máximos permitidos.	23
<b>Figura 2.6.</b> Diferentes tipos de sintomas resultantes da exposição ao arsénio.	24
<b>Figura 2.7.</b> Modelo concetual de uma membrana polimérica.	27
<b>Figura 2.8.</b> Diagrama do tipo de moléculas filtradas de acordo com o tipo de filtração.	32
<b>Figura 2.9.</b> Membrana comercial de PVDF <b>(a)</b> ZeeWeed™ e <b>(b)</b> Microza™.	35
<b>Figura 2.10.</b> Eficiência de remoção ( $E$ ) de arsénio ao longo do tempo em função de <b>(a)</b> concentração inicial e <b>(b)</b> pH do meio.	36
<b>Figura 2.11.</b> <b>(a)</b> Eficiência na remoção de As em função do pH e <b>(b)</b> cinética de adsorção de As pela membrana de PVDF/zircónio.	36
<b>Figura 2.12.</b> <b>(a)</b> Estrutura de uma folha octaédrica de $\text{Al}(\text{OH})_6$ , <b>(b)</b> <i>bayerite</i> e <b>(c)</b> <i>gibbsite</i> .	37
<b>Figura 2.13.</b> Variação da concentração de <b>(a)</b> flúor e <b>(b)</b> arsénio ao longo do tempo, em função da concentração inicial: (●) 0.3 e (○) 10 mmol/L.	38
<b>Figura 3.1.</b> Esquema do procedimento experimental para a preparação de membranas poliméricas de P(VDF-HFP)/ <i>bayerite</i> .	44
<b>Figura 3.2.</b> Esquema relativo ao princípio de funcionamento do FTIR-ATR.	47
<b>Figura 3.3.</b> Possíveis vibrações numa molécula: <b>(a)</b> estiramento, simétrico e assimétrico, de uma ligação C-H e <b>(b)</b> possíveis modos de deformação (os símbolos “+” e “-” representam movimentações perpendiculares ao plano).	47
<b>Figura 3.4.</b> Construção da linha de base (linha a tracejado) para a obtenção das absorvâncias das bandas a $766\text{ cm}^{-1}$ e $840\text{ cm}^{-1}$ . A e D representam os pontos da linha de base, D e E os pontos das bandas e C e F os números de onda, para as fases $\alpha$ e $\beta$ respetivamente.	49
<b>Figura 3.5.</b> Esquema da difração de um feixe, segundo a lei de Bragg.	51
<b>Figura 3.6.</b> Representação esquemática dos principais componentes do SEM.	53
<b>Figura 3.7.</b> Representação esquemática da interação no SEM.	54
<b>Figura 3.8.</b> Representação da constituição do forno de um aparelho de DSC.	56
<b>Figura 3.9.</b> Ilustração de uma curva de DSC para uma amostra polimérica.	57
<b>Figura 3.10.</b> Ensaio da técnica de medição de ângulo de contacto.	58
<b>Figura 3.11.</b> Tipos fundamentais de forças.	59

<b>Figura 3.12.</b> Esquema de um ensaio de compressão <b>(a)</b> de um material dúctil e <b>(b)</b> de um material frágil.	60
<b>Figura 3.13.</b> Disco de secção cilíndrica (a) sem força aplicada e (b) com força aplicada.	61
<b>Figura 3.14.</b> Representação esquemática do procedimento experimental para o estudo da eficácia do <i>filler</i> .	64
<b>Figura 3.15.</b> Equipamento de filtração utilizado no estudo da eficácia da membrana polimérica na remoção de arsénio.	65
<b>Figura 3.16.</b> Representação esquemática dos principais componentes do EAAFG.	69
<b>Figura 4.1.</b> Espectro de FTIR-ATR da <i>bayerite</i> .	75
<b>Figura 4.2.</b> Difractograma de raios-X da <i>bayerite</i> .	77
<b>Figura 4.3.</b> Imagens de SEM obtidas pela análise superficial e corte transversal das membranas de P(VDF-HFP) com percentagens de polímero/solvente de 5 e 10 %. As imagens foram obtidas com ampliações de 500x, 1000x, 5000x e 10000x.	79
<b>Figura 4.4.</b> Tamanho de poro obtido para as amostras 5 % 0/1 e 10 % 0/1.	80
<b>Figura 4.5.</b> Porosidade obtida para as amostras 5 % 0/1 e 10 % 0/1.	81
<b>Figura 4.6.</b> Imagens de SEM obtidas pela análise superficial e corte transversal das membranas de P(VDF-HFP)/ <i>bayerite</i> , com percentagem de polímero/solvente de 5 %. As imagens foram obtidas com ampliações de 100x, 3000x e 10000x.	82-83
<b>Figura 4.7.</b> Porosidade obtida para as amostras 5 % 100/1, 5 % 500/1 e 5 % 1500/1.	84
<b>Figura 4.8.</b> Espectro de FTIR-ATR das membranas poliméricas de P(VDF-HFP) com e sem <i>bayerite</i> , e com diferentes quantidades da mesma.	85
<b>Figura 4.9.</b> Percentagem de fase $\alpha$ e $\beta$ das membranas de P(VDF-HFP)/ <i>bayerite</i> .	86
<b>Figura 4.10.</b> Curvas de DSC das membranas poliméricas de P(VDF-HFP)/ <i>bayerite</i> .	88
<b>Figura 4.11.</b> Imagens de gotas de água depositadas nas amostras de P (VDF-HFP)/ <i>bayerite</i> .	90
<b>Figura 4.12.</b> Medidas do ângulo de contacto das membranas de P (VDF-HFP)/ <i>bayerite</i> .	90
<b>Figura 4.13.</b> Curvas de tensão vs. deformação das membranas de P(VDF-HFP)/ <i>bayerite</i> , obtidas para 10 ciclos de compressão.	92
<b>Figura 4.14.</b> Valores de módulo de Young das membranas de P(VDF-HFP)/ <i>bayerite</i> .	94
<b>Figura 4.15.</b> Valores de fluxo de água em função da pressão transmembranar.	95
<b>Figura 4.16.</b> Ligação da <i>bayerite</i> ao arsénio.	97
<b>Figura 4.17.</b> Eficácia da adsorção de arsénio através de contacto direto com <i>bayerite</i> .	101
<b>Figura 4.18.</b> Eficácia da filtração de arsénio por parte das membranas de P(VDF-HFP)/ <i>bayerite</i> .	105
<b>Figura 4.19.</b> Eficácia da adsorção/filtração de arsénio através de membranas de P(VDF-HFP)/ <i>bayerite</i> .	109



# Índice de tabelas

<b>Tabela 2.1.</b> Algumas propriedades físicas e químicas do arsénio.	14
<b>Tabela 2.2.</b> Concentrações de arsénio em águas subterrâneas, em diferentes países.	17
<b>Tabela 2.3.</b> Resumo de várias técnicas de determinação das diferentes espécies de arsénio.	21
<b>Tabela 2.4.</b> Polímeros utilizados como membranas e respetivas propriedades.	30
<b>Tabela 2.5.</b> Aplicações para os diferentes tipos de filtração.	33
<b>Tabela 3.1.</b> Reagentes e solventes, com respetivas características, utilizados na prática laboratorial.	43
<b>Tabela 3.2.</b> Membranas poliméricas de P(VDF-HFP)/ <i>bayerite</i> preparadas.	45
<b>Tabela 3.2.</b> Procedimento para a preparação da solução padrão de arsénio e respetivos erros.	63
<b>Tabela 3.4.</b> Condições de análise utilizadas por EEAFG.	70
<b>Tabela 3.5.</b> Frequência e critérios de avaliação dos padrões de controlo de qualidade.	71
<b>Tabela 4.1.</b> Modos de vibração característicos da <i>bayerite</i> .	76
<b>Tabela 4.2.</b> Temperatura e entalpia envolvida na fusão das membranas de P(VDF-HFP)/ <i>bayerite</i> .	89
<b>Tabela 4.3.</b> Valores de permeabilidade das membranas de P(VDF-HFP)/ <i>bayerite</i> .	96
<b>Tabela 4.4.</b> Resultados de absorvância obtidos para as soluções padrão de arsénio da curva de calibração realizada a 5 de Março.	98
<b>Tabela 4.5.</b> Dados relativos à curva de calibração realizada no dia 5 de Março.	100
<b>Tabela 4.6.</b> Valores de concentração de arsénio e eficácia de adsorção.	101
<b>Tabela 4.7.</b> Dados relativos à curva de calibração realizada no dia 27 de Abril.	103
<b>Tabela 4.8.</b> Valores de absorvâncias e respetivas concentrações de arsénio e eficácia de remoção das amostras analisadas a 27 de Abril.	104
<b>Tabela 4.9.</b> Dados relativos à curva de calibração realizada no dia 18 de Junho.	106
<b>Tabela 4.10.</b> Valores de concentração de arsénio e eficácia de remoção das amostras analisadas a 18 de Junho.	107
<b>Tabela 4.11.</b> Valores de concentrações de arsénio obtidas e eficácias de filtração ao longo do trabalho.	108



## Lista de abreviaturas e símbolos

<b>A</b>	Absorvância
<b>Å</b>	Angstrom
<b>Al/As</b>	Alumínio/Arsénio
<b>As</b>	Arsénio
<b>ATSDR</b>	Agência para Substâncias Tóxicas e Registo de Doenças
<b>CC</b>	Curva de calibração
<b>CQ</b>	Controlo de qualidade
<b>DMAc</b>	N, N - dimetilacetamida
<b>DMF</b>	N, N - dimetilformamida
<b>DSC</b>	Calorimetria diferencial de varrimento
<b>EC – ICP - MS</b>	Eletroforese capilar – plasma indutivamente acoplado – espectroscopia de massa
<b>EPA</b>	Agência de Proteção Ambiental
<b>ETA</b>	Estação de tratamento de água
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier
<b>FTIR - ATR</b>	Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier em modo de reflexão total atenuada
<b>GC - MS</b>	Cromatografia gasosa – espectroscopia de massa
<b>GFAAS/EAAFG</b>	Espectroscopia de absorção atômica – forno de grafite
<b>HGAAS</b>	Espectroscopia de absorção atômica – geração de hidretos
<b>HPLC – GF - AAS</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência – forno de grafite – espectroscopia de absorção atômica
<b>HPLC – ICP - MS</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência – plasma indutivamente acoplado – espectroscopia de massa
<b>HPLC(UV) – GF – AFS</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência com detetor de ultravioleta – forno de grafite – espectroscopia de fluorescência atômica
<b>IC – ICP - MS</b>	Cromatografia iónica – plasma indutivamente acoplado – espectroscopia de massa
<b>ICP - MS</b>	Plasma indutivamente acoplado – espectroscopia de massa
<b>IPAC</b>	Instituto Português de Acreditação
<b>IV</b>	Infravermelho
<b>LC – ICP - MS</b>	Cromatografia líquida – plasma indutivamente acoplado – espectroscopia de massa
<b>LDD</b>	Limite de deteção
<b>LDQ</b>	Limite de quantificação
<b>MF</b>	Microfiltração
<b>MRC</b>	Material de referência certificado
<b>NF</b>	Nanofiltração
<b>NTU</b>	Unidade de Turbidez Nefelométrica
<b>OI</b>	Osmose inversa
<b>OMS</b>	Organização Mundial de Saúde
<b>PVDF</b>	Poli(fluoreto de vinilideno)
<b>P(VDF-HFP)</b>	Poli(fluoreto de vinilideno - hexafluorpropileno)
<b>r<sup>2</sup></b>	Coefficiente de correlação
<b>SEM</b>	Microscopia eletrónica de varrimento
<b>T<sub>c</sub></b>	Temperatura de cristalização
<b>T<sub>f</sub></b>	Temperatura de fusão
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transição vítrea
<b>UF</b>	Ultrafiltração
<b>VGAAS</b>	Espectroscopia de absorção atômica – geração de vapores
<b>XRD</b>	Difração de raios-X
<b>χ</b>	Grau de cristalinidade
<b>ΔH<sub>f</sub></b>	Entalpia de fusão



# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**



## **1.1. Organização da dissertação**

Este trabalho está organizado em seis capítulos: introdução, estado de arte, materiais e métodos, resultados e discussão, conclusão e sugestões de trabalhos futuros.

### **Capítulo 1. Introdução**

Neste capítulo é feita uma pequena introdução do trabalho. São apresentados os conceitos fundamentais e a problemática do trabalho, num breve enquadramento. Por fim são enunciados os objetos primordiais do trabalho apresentado.

### **Capítulo 2. Estado da Arte**

No segundo capítulo é apresentada a pesquisa bibliográfica mais relevante para o tema do trabalho. São apresentados os conceitos relativos às membranas poliméricas, à problemática do arsénio e ao tratamento de águas de forma pormenorizada.

### **Capítulo 3. Materiais e métodos**

Neste capítulo são descritos os materiais e reagentes utilizados para a parte experimental, bem como as condições de utilização das diferentes técnicas de caracterização. São também apresentados os diferentes procedimentos experimentais realizados durante toda a prática laboratorial.

### **Capítulo 4. Resultados e discussão**

No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos, fruto do trabalho realizado e apresentado no capítulo anterior. Além disso, é feita uma análise desses mesmos resultados e respetiva discussão recorrendo, quando necessário, a fontes bibliográficas.

## Capítulo 5. Conclusão

Neste capítulo são apresentadas as conclusões mais relevantes obtidas após a realização da dissertação, de acordo com a discussão apresentada no capítulo quatro. É também feito um balanço do cumprimento dos objetivos propostos no primeiro capítulo.

## Capítulo 6. Sugestões de trabalhos futuros

Por fim, no capítulo seis estão apresentadas algumas sugestões de trabalhos a realizar no futuro, dentro da mesma área de aplicação, de modo a completar o presente trabalho ou a avançar para novos desafios.

## 1.2. Enquadramento

A qualidade da água é, atualmente, uma das maiores preocupações em todo o Mundo, não só em zonas onde a água é escassa mas também onde esta é abundante. A saúde humana é prejudicada pela contaminação das fontes de água, quer seja de forma natural ou devido à poluição humana.

Dentro da poluição da água, a contaminação de águas subterrâneas devido ao arsénio é também um grave problema para a saúde pública. Segundo o Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF), este problema é recorrente em cerca de 70 países afetando cerca de 140 milhões de pessoas, sendo já estimado que cerca de 70 milhões de pessoas tenham morrido devido ao arsénio. Estes números levaram a UNICEF a considerar o arsénio como um dos seis piores poluentes a nível mundial e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América a considerá-lo o pior poluente de uma lista de cerca de 300 poluentes. A exposição, ou consumo, de arsénio a longo prazo leva a diversos tipos de doenças tais como cancro, doenças cardiovasculares, pulmonares e de pele, ou ainda incapacidades intelectuais [1]. Desde 1993 que a Organização Mundial de Saúde (OMS) definiu o limite máximo da concentração de arsénio em água em 10 µg/L, tendo tanto esta organização como a UNICEF colaborado com países onde este problema é mais crítico, como Índia, Bangladesh ou Estónia, no sentido de sensibilizar os seus habitantes a filtrarem a água antes do seu consumo. Este tipo de prática tem, no entanto, ainda muitas limitações, pois os métodos de filtração existentes são limitados e inacessíveis a muitas das pessoas afetadas [2]. O arsénio raramente está presente na água na sua forma elementar, estando sempre associado a outros elementos, como o oxigénio ou o enxofre. As



espécies mais abundantes e perigosas são as inorgânicas, mais precisamente as formas trivalente e pentavalente (As (III) e As (V), respetivamente) [3].

De forma a remover arsénio da água, várias técnicas foram investigadas: filtração por membrana, por oxidação, por coagulação – floculação, adsorção e troca iónica [4]. Para remover os iões inorgânicos, as técnicas de nanofiltração e osmose inversa mostraram ser as mais eficientes [5]. Estes processos de filtração através de membranas são considerados uma tecnologia promissora para a remoção de arsénio e purificação de água de uma forma geral [6].

Neste sentido, o desenvolvimento de sistemas de purificação de água baseados em filtros de membranas poliméricas tornaram-se alvo de intenso estudo para a remoção de poluentes em água, nomeadamente arsénio, pois caracterizam-se por serem uma forma simples, rápida e económica para esta remoção. No entanto, esta técnica apresenta ainda algumas limitações, como a baixa eficiência, elevado custo, baixa reciclabilidade e problemas de incrustação.

Membranas de polifluoreto de vinilideno (PVDF) têm sido destacadas das demais membranas poliméricas para estas aplicações devido às suas excelentes propriedades: estabilidade térmica, mecânica e hidrolítica, resistência mecânica e facilidade de processamento [7-9]. Já são conhecidos estudos destas membranas para a purificação de água, na remoção de boro [10], cobre [11], compostos orgânicos voláteis [12], proteínas [13], matéria orgânica [14], ou até mesmo dessalinização [15]. No entanto, apenas alguns estudos demonstram a aplicabilidade deste polímero na remoção de arsénio, mas sempre com limitações, tais como a ineficácia na remoção de uma das formas inorgânicas de arsénio [16], a reutilização a longo prazo [17], a forte dependência do pH [18] ou a necessidade de energia solar [19].

Neste contexto, torna-se um grande desafio processar membranas compósitas de PVDF com aplicação na remoção de arsénio em água, que sejam hidrofóbicas, recicláveis, rentáveis e fáceis de implementar.

### 1.3. Águas do Noroeste, S. A.

A Águas do Noroeste, S. A. (figura 1.1) foi constituída pelo Decreto-Lei nº 41/2010, de 29 de Abril, mediante a fusão das sociedades Águas do Cávado, S. A., Águas do Minho e Lima, S.A. e Águas do Ave, S. A. Em sequência, foi-lhe atribuída, pelo Estado Português, em regime exclusivo, a concessão da exploração e gestão do Sistema Multimunicipal de Abastecimento de Água e Saneamento do Noroeste, pelo prazo de cinquenta anos [20].



Figura 1.1. Logotipo da Águas do Noroeste, S. A.

O Sistema integra como utilizadores originários os Municípios de Amarante, Amares, Arcos de Valdevez, Barcelos, Cabeceiras de Basto, Caminha, Celorico de Basto, Esposende, Fafe, Felgueiras, Guimarães, Lousada, Maia, Melgaço, Monção, Mondim de Basto, Paredes de Coura, Ponte da Barca, Ponte de Lima, Póvoa de Lanhoso, Póvoa de Varzim, Santo Tirso, Terras de Bouro, Trofa, Valença, Viana do Castelo, Vieira do Minho, Vila do Conde, Vila Nova de Cerveira, Vila Nova de Famalicão, Vila Verde e Vizela, todos representados na figura 1.2.

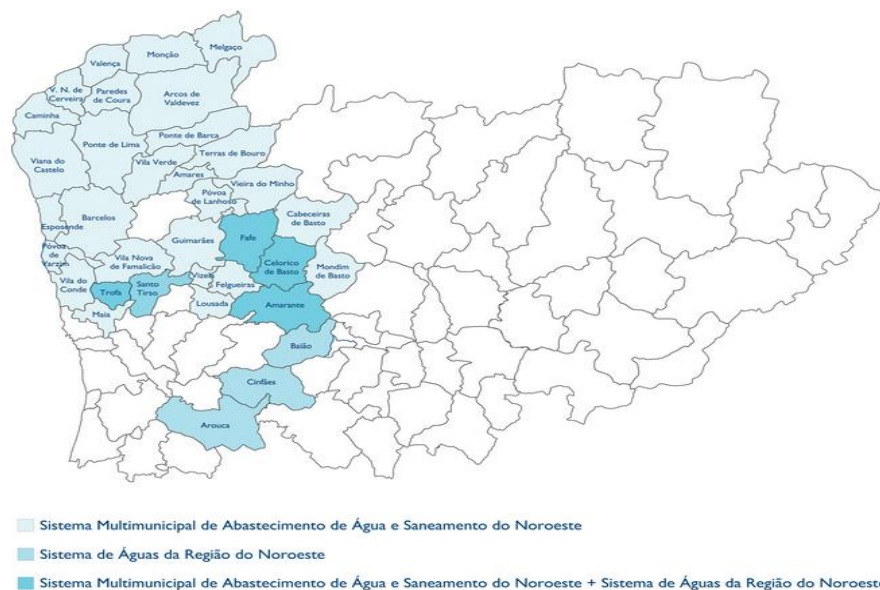


Figura 1.2. Representação dos municípios integrantes do Sistema Multimunicipal de Abastecimento de Água e Saneamento do Noroeste [20].

A Águas do Noroeste, S. A. tem como principal missão conceber, construir e explorar todas as infraestruturas de abastecimento de água e saneamento, dentro do Sistema Multimunicipal e do sistema de águas da região do Noroeste, sempre numa ótica de sustentabilidade económica, social e ambiental, sempre com o propósito de melhorar a qualidade de vida dos cidadãos e contribuir para a requalificação ambiental e desenvolvimento socioeconómico da região.

A visão da Águas do Noroeste, S. A. passa por ser uma empresa de referência nacional no setor da água, em termos da qualidade do serviço público prestado, e constituir-se como um parceiro ativo para o desenvolvimento sustentável da região onde se insere [21].

O Laboratório de Água da Águas do Noroeste, S. A. foi criado no ano de 1997 na Estação Piloto de Tratamento de Água da empresa Águas do Cávado, S. A., tendo, nessa época, como principal objetivo o estudo da qualidade da água do rio Cávado para posterior adequação do tratamento da água a adotar na futura Estação de Tratamento de Água (ETA) de Areias de Vilar. Com o início em funcionamento pleno da ETA de Areias de Vilar, em Janeiro de 2000, o laboratório sofreu um impulso enorme no alargamento dos parâmetros a executar, de forma a controlar e evidenciar a qualidade da água fornecida pela Águas do Cávado, S. A. e, atualmente, pela Águas do Noroeste, S. A.

Em Setembro de 2001, o laboratório iniciou a implementação de um Sistema de Garantia de Qualidade, com vista à sua Acreditação no âmbito da Norma NP EN ISO/IEC 17025. Em Novembro de 2003 laboratório foi acreditado pelo Instituto Português de Acreditação (IPAC). Atualmente, esta acreditação abrange a quase totalidade dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos, cuja monitorização é necessária no cumprimento da legislação que regula a qualidade da água para consumo humano, de acordo com o Decreto-lei nº306/2007 [22].

## 1.4. Objetivos

Os principais objetivos deste trabalho foram:

- Processar membranas poliméricas para a remoção de arsênio em água;
  - Obter uma caracterização completa das propriedades estruturais, morfológicas e mecânicas das membranas processadas;
  - Otimizar as propriedades das membranas para a aplicação pretendida, variando a concentração de nanopartículas;
  - Testar a eficiência de remoção de arsênio das membranas, através da medição de soluções de arsênio pela técnica de espectroscopia de absorção atômica, antes e depois da passagem da solução pela membrana.
- Tudo isto para se chegar a um objetivo final: **desenvolver e caracterizar membranas poliméricas otimizadas que funcionem como sistemas de filtração de arsênio em água.**

# **CAPÍTULO 2**

## **ESTADO DA ARTE**



Neste capítulo é apresentada a pesquisa bibliográfica mais relevante para o tema do trabalho. São apresentados os conceitos teóricos e o estado da arte relativos ao tratamento de águas, à problemática do arsênio e às membranas poliméricas, todos de forma pormenorizada.

## 2.1. Tratamento de águas

**"A água pode existir sem os seres humanos, mas nós só conseguimos sobreviver sem água por poucos dias." – Brian Wallenstein**

**"Tudo o que é vivo é criado a partir de água." – Anon**

Duas frases à partida muito simples, mas que demonstram de forma precisa a importância da água na vida do planeta. O seu valor não pode nunca ser subestimado, pois são as suas propriedades muito particulares, que garantem a vida na Terra. Cada célula do nosso corpo depende da presença de água para o seu bom funcionamento, sendo que a falta desta pode levar a uma série de disfunções [23].

A água é a única substância que ocorre de forma natural nos três estados físicos e é também o único líquido inorgânico que ocorre também de forma natural. Apresenta propriedades físico-químicas que fazem dela o melhor solvente para reações químicas.

**"Enquanto a população se multiplicou, a água foi sempre a mesma, mas a sua qualidade decaiu." – Alcides Gomes Júnior**

A vida de todos os seres vivos depende da água. Sendo assim, a procura de água doce é cada vez maior, de modo a satisfazer o contínuo crescimento populacional. A maior parte dos consumidores já não têm a perceção da importância da água e utilizam-na como se os seus recursos fossem ilimitados e sem pensar que, no entanto, em certas zonas do planeta muitas pessoas vivem sem acesso a água potável necessária à sua sobrevivência. A água é um recurso essencial em diversas atividades, nomeadamente a agricultura e indústria. No entanto, o aumento de resíduos industriais e químicos agrícolas leva a uma contínua contaminação dos recursos hídricos, destruindo cada vez mais a qualidade da água [24]. A qualidade de uma água deve ser avaliada de acordo com a sua finalidade, ou seja, se uma água tem como finalidade o consumo humano deve ser uma água sem cor, cheiro, sabor, turbidez e contaminantes de qualquer tipo, bem como valores de pH, cálcio e alcalinidade aceitáveis [25].

Dizer que mais de dois terços da superfície da Terra é coberta por água parece, à primeira vista, uma quantidade enorme. No entanto, nem toda esta quantidade de água pode ser aproveitada para consumo humano, como mostra a figura 2.1. Aproximadamente 97,5 % da água existente está presente nos oceanos, sendo inacessível para consumo. Apenas 2,5 % da água é doce, sendo que dessa percentagem cerca de 68,9 % está retida em glaciares e icebergs, 29,9 % é referente a águas subterrâneas e somente 0,3 % está presente em rios e lagos. Apenas estas duas últimas frações de água estão disponíveis para consumo humano, o que refuta a ideia inicial de que quantidade de água disponível para consumo humano à superfície da Terra é elevada [24]. Esta pequena quantidade de água alerta para a necessidade de utilizar, de forma sustentável, as reservas de água potável ainda existentes, que têm vindo a sofrer uma drástica redução quantitativa nos últimos 50 anos, devido ao crescimento demográfico, à explosão industrial e à descarga indevida de efluentes domésticos, industriais e agrícolas não sujeitos a tratamento, em rios e lagos. A situação tornou-se de tal forma preocupante que é possível que a água seja o fator limitante para o desenvolvimento sustentável em vários países, ainda neste século [26]!

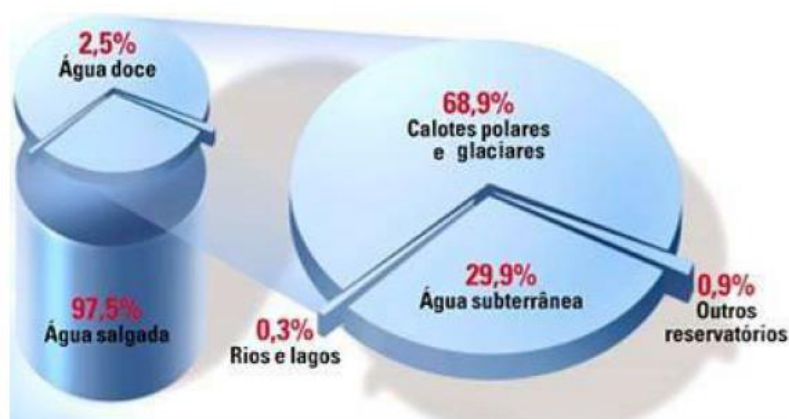


Figura 2.1. Distribuição de água na superfície da Terra [27].

Os problemas associados à falta de água limpa são bem conhecidos: 1,2 bilhões de pessoas não têm acesso a água potável, 2,6 bilhões têm pouco ou nenhum saneamento, milhões de pessoas morrem anualmente – inclusive 4000 crianças por dia – devido a doenças transmitidas através de água contaminada e um número incontável de pessoas adoecem devido a bactérias e vírus transmitidos pela água [28]. Tanto em países desenvolvidos e industrializados como em países em desenvolvimento são cada vez mais os contaminantes em contacto com o abastecimento de água, desde poluentes tradicionais como os metais pesados a poluentes



emergentes como desreguladores endócrinos e nitrosaminas [29]. Face a este problema, cada vez mais são dirigidos esforços para descontaminar águas anteriormente consideradas limpas utilizando técnicas de baixo custo e sem pôr em perigo o meio ambiente e saúde humana decorrente do próprio tratamento.

A água afeta fortemente a energia, a produção de alimentos e a indústria, bem como a qualidade de vida humana e do meio ambiente. Muitos aquíferos estão a ser continuamente contaminados de forma irreversível ou a sofrer intrusão de água salgada e só a agricultura, pecuária e energia consomem em conjunto mais de 80 % de toda a água disponível para consumo humano.

Felizmente, a recente intensificação na investigação de novas técnicas de tratamento de água oferece uma nova esperança para atenuar o impacto da falta de água potável em todo o mundo. Os métodos convencionais de desinfecção de água já existentes podem resolver satisfatoriamente alguns problemas. No entanto, estes mesmos métodos são muitas vezes química, energética e operacionalmente intensivos, sendo necessários sistemas de grande porte, custos elevados e conhecimentos de engenharia e das infra estruturas, impedindo a sua utilização em grande parte do Mundo [29]. Além da falta de infra estruturas, também os tratamentos químicos agressivos (que podem envolver amoníaco, compostos de cloro, ácido clorídrico, ozono, resinas de permuta iónica, entre outros) e resíduos resultantes do tratamento podem aumentar os problemas de contaminação da água que está a ser tratada e as suas fontes. Nesse sentido, tem havido investigação de modo a reduzir o tratamento químico e a sua substituição por sistemas mais simples e “naturais”, com o objetivo de reduzir os custos e os produtos químicos residuais [30]. Neste campo ainda muito se pode evoluir, tanto a nível de impacto ambiental como de eficiência, pois os métodos de tratamento atuais estão ainda longe da sua capacidade limite de separar compostos, desativar ou remover patogénicos e agentes químicos nocivos ou mover iões contra gradientes de concentração. O futuro desta área passa por centrar-se na ciência da interface entre os constituintes da água e os materiais utilizados para o tratamento, de modo a obter técnicas acessíveis, seguras, robustas e ao alcance de toda a população.

Neste sentido, a investigação de membranas poliméricas para filtração destaca-se das restantes, devido à facilidade e amplitude de aplicação e às propriedades químicas, térmicas e mecânicas que estas apresentam. Também pela vertente ambiental, pois a filtração por membrana é uma técnica que pode ser aplicada sem qualquer tratamento químico agressivo, sem produtos químicos residuais e com a possibilidade de redução de custos.

## 2.2. A problemática do arsénio

### 2.2.1. O elemento e suas propriedades físico-químicas

Em 1250 a. C., Albertus Magnus descobriu o elemento químico arsénio, a partir do aquecimento de um sabão com ouro-pigmento, *orpiment*, um mineral amarelo até então utilizado como pigmento. Na antiguidade, eram conhecidos apenas dois minerais de arsénio: o *realgar*,  $As_2S_2$ , e o *orpiment*,  $As_2S_3$ , ambos utilizados como pigmentos. Nesta altura ainda eram desconhecidos os efeitos tóxicos derivados destes compostos [31].

O arsénio, elemento da tabela periódica com símbolo **As** e número atómico 33, pertence ao grupo 15, juntamente com azoto, fósforo, antimónio e bismuto e é considerado um semimetal [32, 33], embora seja frequentemente classificado como metal devido aos efeitos tóxicos [33]. É também muito quebradiço e cristalino, oxidando rapidamente sob aquecimento para formar óxidos [34]. As principais propriedades do arsénio estão presentes na tabela 2.1. [35].

Tabela 2.1. Algumas propriedades físicas e químicas do arsénio.

Número atómico	33
Massa atómica	74,9216
Ponto de fusão (°C)	817
Ponto de ebulição (°C)	613
Densidade (a 14 °C) (g/cm <sup>3</sup> )	5,727
Isótopo mais estável	<sup>75</sup> As
Configuração eletrónica	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>

É um elemento essencial para a vida, caso seja ingerido em doses extremamente reduzidas. Para concentrações mais elevadas tanto o arsénio como os seus compostos são tóxicos, funcionando até como veneno em altas concentrações, estando provado que apresenta efeitos negativos na saúde humana [36]. Está amplamente distribuído pela natureza, e há até quem o considere um “elemento omnipresente”, pois pode ocorrer em águas, rochas, organismos vivos e também na atmosfera, sendo o 20º elemento mais abundante na crosta terrestre [37]. É considerado um elemento/composto perigoso e cancerígeno, podendo uma quantidade reduzida (aproximadamente uma grama) matar rapidamente uma pessoa sem que esta sinta a sua presença através de cheiro ou paladar [36]. Devido a ser tóxico e perigoso para a saúde humana, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) e a Agência para Substâncias Tóxicas e Registo de Doenças (ATSDR) dos Estados Unidos da América catalogaram o arsénio em primeiro lugar numa lista com cerca de 275 substâncias, obviamente como prioridade para a sua remoção do ambiente [38].

Raramente o arsénio se encontra na natureza no estado livre, sendo mais frequente a sua conjugação com oxigénio, enxofre ou ferro [39]. Os compostos de arsénio mais frequentemente presentes na natureza são o arsenito e o arsenato [2]. O primeiro, que apresenta um estado de oxidação de +3, pode ser encontrado na forma não ionizada ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) na gama de pH entre 0 e 9, e na forma ionizada ( $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$  e  $\text{AsO}_3^{3-}$ ) a condições extremamente básicas. Já o segundo, que tem estado de oxidação +5, é encontrado geralmente na sua forma ionizada ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  e  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) para uma elevada gama de pH, sendo estas formas ionizadas a referência para as tecnologias de remoção do arsénio em águas [40].

Vários países em todo o Mundo são afetados pela contaminação de arsénio, entre os quais Bangladesh, Índia ou Vietname, sendo que nestes países a presença de arsénio em águas potáveis tem sido responsável por muitas doenças, como cancro, doenças cardiovasculares e neurológicas. Como consequência de todos estes problemas, o arsénio tem sido uma das principais preocupações em investigações e entre as autoridades competentes, sendo alvo de novas descobertas relativas aos seus efeitos sobre a saúde humana e de novas diretrizes para controlo de qualidade de águas potáveis [36].

O arsénio está presente nas águas devido, tanto a causas naturais como antropogénicas. Naturalmente, este ocorre através da meteorização e dissociação de rochas ou minerais que contêm arsénio, enquanto as causas antropogénicas são maioritariamente a atividade mineira e indústria [41].

## 2.2.2. Fontes e ocorrência do arsénio

O arsénio é um dos vinte elementos mais abundantes no ambiente Terrestre, sendo o vigésimo semimetal mais abundante na crosta Terrestre, o décimo quarto na água e o décimo segundo no corpo humano [36]. Encontra-se amplamente distribuído na atmosfera, hidrosfera e biosfera em diferentes concentrações e na forma de composto ou elemento.

### 2.2.2.1. Fontes naturais

Muito antes de as atividades humanas apresentarem quaisquer alterações na natureza, já o arsénio se encontrava, de forma natural, largamente presente no meio ambiente [42].

Provém essencialmente da atividade vulcânica e geotérmica e da meteorização de rochas e minerais ricos em arsénio, que podem libertar concentrações consideráveis para as águas [42]. De todas as fontes mencionadas, a meteorização de rochas e minerais ricos em arsénio é a maior fonte natural de arsénio, podendo estes apresentar cerca de 60 % de arsénio na sua constituição [43]. A atividade vulcânica e os incêndios florestais são também uma fonte considerável de arsénio, dando-se a sua formação através de processos de combustão e consequente ligação a partículas de reduzida dimensão.

O arsénio está naturalmente presente nas rochas e sedimentos e, dependendo do tipo de rocha, a sua concentração pode variar entre valores como 0,5 mg/kg e 35 mg/kg. No entanto, os valores mais altos deste elemento estão presentes em águas subterrâneas, como mostra a tabela 2.2, onde está mais sujeita à alteração da crosta terrestre e dos solos [44].

**Tabela 2.2.** Concentrações de arsênio em águas subterrâneas, em diferentes países [45].

<b>Localização</b>	<b>Fonte</b>	<b>Concentração (µg/L)</b>
Hungria	Águas subterrâneas	1 – 174
Sudoeste da Finlândia	Águas de poço	17 – 980
USA (zona ocidental e sudoeste)	Ambientes geoquímicos e aquíferos aluviais	Máximo de 48000
México	Águas de poço	8 – 624
Argentina	Águas de poço	>100
China	Águas de poço	0,03 – 3700
Índia	Perto de instalações de produção de arsênio	50 – 23080
Bangladesh	Águas de poço	10 – 1000
Tailândia	Águas subterrâneas de aluviais, perto de atividade mineira	1,25 – 5114
Japão	Origem natural	0,001 – 0,293
Vietname	Elementos ricos em arsênio	1 - 3050

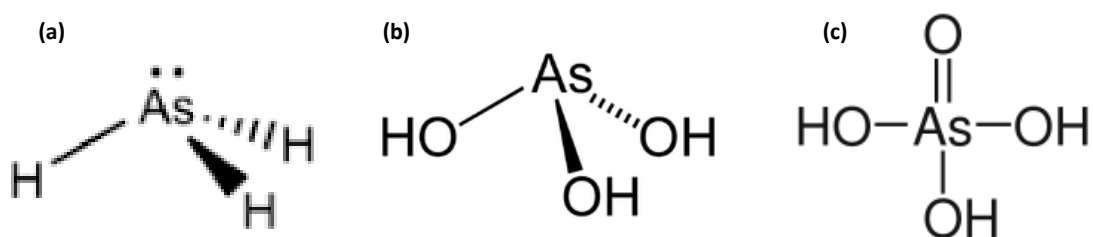
### **2.2.2.2. Fontes antropogénicas**

A nível antropogénico, o arsênio é utilizado como conservante de madeira, tinta, corante, produto farmacêutico, herbicida e semiconductor, sendo estas as principais fontes antropogénicas deste elemento. Industrialmente, a metalurgia e atividade mineira são igualmente fontes de arsênio depois libertado no meio ambiente. Uma vez libertado, é submetido a diferentes processos que resultam na sua distribuição pelo ambiente [45]. As quantidades de arsênio provenientes de fontes antropogénicas podem exceder as quantidades provenientes de fontes naturais em proporções de cerca de 3:1. O Homem, nas atividades descritas acima, liberta arsênio para o ar, água e solos, e esta libertação afeta os níveis deste elemento em plantas, animais e águas [36].

### 2.2.3. Especificação de arsénio

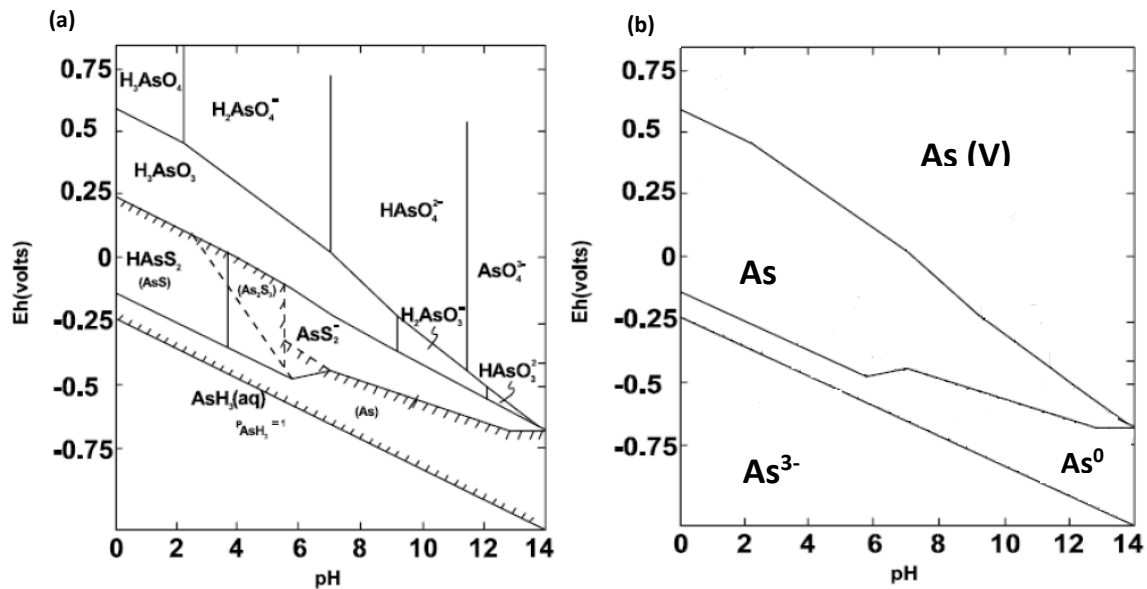
Antigamente, a determinação de arsénio total era dada através da sua determinação apenas como elemento, considerando-se suficiente para retirar conclusões clínicas e ambientais. Apesar de este conhecimento ser ainda útil, torna-se cada vez mais essencial que os métodos analíticos sejam capazes de determinar o arsénio nas suas diferentes formas, podendo desta forma avaliar melhor as suas propriedades e efeitos tóxicos [46]. Por exemplo, no caso de ingestão de águas contaminadas com arsénio é muito importante conhecer que forma ou formas deste elemento está ou estão presentes, pois desta forma é possível avaliar quais os processos metabólicos envolvidos no organismo e ajudar na elucidação dos efeitos tóxicos. À determinação da concentração das diferentes formas do arsénio e à sua conjugação, de modo a estimar-se a concentração total de arsénio, dá-se o nome de especificação [46].

O nível de toxicidade depende essencialmente da forma química em que o arsénio se encontra e do seu estado de oxidação [47]. Na natureza, o arsénio pode estar presente sob quatro formas diferentes, ou melhor, com quatro estados de oxidação: arsenato (+5), arsenito (+3), estado metálico (0) e arsina (-3), todos presentes na figura 2.2, sendo que a presença de cada uma destas espécies depende essencialmente do pH do meio e das condições de oxidação-redução [48]. De entre todas as formas, a toxicidade decresce com o aumento do estado de oxidação, ou seja, de todas as formas a arsina é a forma mais tóxica e o arsenato a forma menos tóxica. Esta relação acentua-se na diferença de toxicidades entre as formas com estado de oxidação positivo, pois a forma trivalente é cerca de 60 vezes mais tóxica que a pentavalente [49].



**Figura 2.2.** Exemplos de compostos de arsénio com diferentes estados de oxidação: **(a)** arsina (As<sup>-3</sup>), **(b)** ácido arsenoso (As<sup>+3</sup>) e **(c)** ácido arsénico (As<sup>+5</sup>).

Em águas naturais todas as formas de arsênio podem ser encontradas, no entanto as mais comuns são as formas trivalente e pentavalente (+3 e +5, respetivamente). Cada uma destas formas assume concentrações superiores em função das condições do meio, isto é se estivermos na presença de águas oxigenadas a espécie pentavalente será dominante, em condições redutoras com pH baixo a espécie trivalente prevalece. Através da figura 2.3 (a) pode observar-se quais os compostos de arsênio predominantes para condições diferentes, enquanto na figura 2.3 (b) se observa quais as formas predominantes, em função do potencial e pH da água. De uma forma geral, o arsenito está presente em maiores quantidades nos ambientes naturais, pois a valores de pH inferiores a 9, seja em ambientes oxidantes ou redutores, a forma trivalente é sempre predominante.



**Figura 2.3.** Diagrama de Potencial ( $E_h$ ) – pH de uma solução aquosa de arsênio, a 25 °C e 1 atm, em que (a) mostra os compostos presentes em função das condições e (b) as formas de arsênio mais presentes em função das condições [37].

Verifica-se também, pela figura 2.4, que o arsenito é mais estável que o arsenato. Esta espécie encontra-se na sua forma neutra ( $H_3AsO_3$ ) na maior parte dos ambientes naturais, a pH menor que 9, sendo que desta forma é mais dificilmente adsorvido. Pelo contrário, o arseniato a valores de pH entre 6 e 9 encontra-se maioritariamente sob as formas iónicas  $H_2AsO_4^-$  e  $HAsO_4^{2-}$ , sendo por isso mais facilmente adsorvido e removido da água por processos de troca iónica.

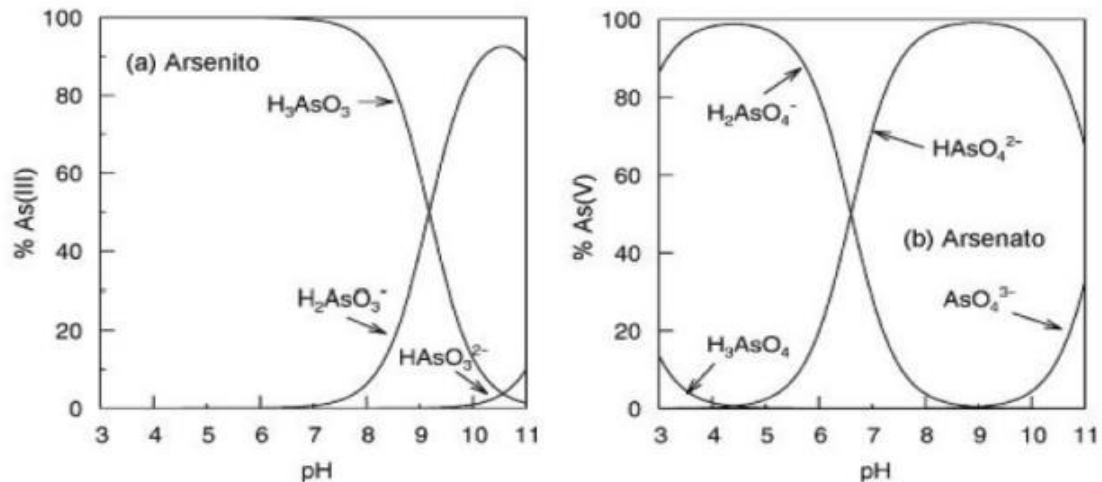


Figura 2.4. Especificação do (a) arsenito e do (b) arsenato, em função do pH [37].

### 2.2.3.1. Técnicas de determinação de arsénio

É já reconhecido que a determinação da quantidade total de arsénio, como elemento, em amostras ambientais não é suficiente para ter conhecimento relativo aos seus valores de concentração exatos, além de ser também insuficiente para avaliar o perigo que representa para os organismos vivos [50]. As condições ambientais, como a variação de pH, potencial redox, salinidade ou temperatura, entre outros, podem afetar a forma como este elemento se apresenta, alterando o seu estado de oxidação.

Uma vez que a forma química e física do composto desempenha um papel fundamental nos efeitos bioquímicos, médicos e toxicológicos do elemento, é evidente que se torna necessário detetar e quantificar todas as espécies de arsénio, especialmente as mais “problemáticas” [50].

São numerosas as técnicas utilizadas para a determinação de arsénio em água. De entre todas, a espectroscopia de absorção atómica surge como a mais utilizada e como procedimento modelo em normas portuguesas e europeias. Na tabela 2.3 estão apresentadas algumas técnicas capazes de determinar várias formas de arsénio em amostras ambientais.



**Tabela 2.3.** Resumo de várias técnicas de determinação das diferentes espécies de arsênio.

<b>Técnica de determinação</b>	<b>Espécie de arsênio</b>	<b>Matriz</b>	<b>Referência</b>
Espetroscopia de absorção atômica – geração de hidretos (HGAAS)	As (III)	Água	[51]
Espetroscopia de absorção atômica – forno de grafite (GFAAS)	As (III) e As (V)	Água	[52, 53]
Cromatografia líquida de alta eficiência – forno de grafite – espetroscopia de absorção atômica  (HPLC – HG – AAS)	As (III) e As (V)	Água subterrânea	[54]
Cromatografia líquida de alta eficiência – plasma indutivamente acoplado – espectroscopia de massa  (HPLC – ICP – MS)	As (III) e As (V)	Água e sedimentos	[55, 56]
Cromatografia líquida – plasma indutivamente acoplado – espetroscopia de massa  (LC - ICP – MS)	As (III), As (V), MMA, DMA, AsB, AsC, TMAO	Urina	[57, 58]
Cromatografia gasosa – espectroscopia de massa  (GC – MS)	As (III), As (V) e MMA	Urina	[59]
Espetroscopia de Raman	As (V)	Água subterrânea	[60]

Voltametria de redissolução anódica	As (III) e As (V)	Água de rio	[61]
Plasma indutivamente acoplado – espectroscopia de massa (ICP – MS)	As (III), As (V), MMA, DMA, AsB e AsC	Algas	[62, 63]
Espectroscopia de absorção atômica – geração de vapores (VGAAS)	As (III), As (V) e DMA	Arroz, farelo e água	[64]
Cromatografia iônica – plasma indutivamente acoplado – espectroscopia de massa (IC – ICP – MS)	As (III) e As (V)	Sumos de fruta	[65]
Eletroforese capilar – plasma indutivamente acoplado – espectroscopia de massa (EC – ICP – MS)	As (III), As (V), MMA, DMA, AsB e AsC	Peixes e ostras	[66]
Cromatografia líquida de alta eficiência com detetor de ultravioleta – forno de grafite – espectroscopia de fluorescência atômica (HPLC (UV) – HG – AFS)	As (III), As (V), MMA, DMA e AsB	Organismos marinhos	[67]

## 2.2.4. Arsênio e a saúde humana

Estudos realizados demonstram que o arsênio, em concentrações reduzidas, pode ser considerado um nutriente. No entanto, a exposição prolongada e/ou a elevadas concentrações a este elemento, que ocorre principalmente por ingestão de águas contaminadas, pode ser a causa de uma elevada variedade de doenças, como cânceros, doenças cardiovasculares e neurológicas [39].

Resultado de todos estes efeitos nefastos conhecidos para a saúde humana, a Organização Mundial de Saúde (OMS) fixou o limite máximo de arsênio em águas de consumo humano em  $10 \mu\text{g/L}$ , com o objetivo de reduzir ao máximo a sua presença nas águas e, conseqüentemente, minimizar os problemas daí resultantes [50]. O continente europeu, a maioria dos países da zona norte do continente americano e até em alguns países asiáticos é seguido o limite estabelecido internacionalmente. No entanto, nem em todos os países este valor é implementado, como mostra a figura 2.5. A maioria dos países de Ásia e alguns africanos têm como limites máximos permitidos  $50 \mu\text{g/L}$ , resultante dos altos valores de arsênio que se encontram nas águas subterrâneas destes países. Os limites estabelecidos para cada país estão relacionados com a ocorrência de arsênio nos mesmos, sendo que para países com reduzida ocorrência deste elemento os limites são reduzidos e para países com elevada ocorrência acontece o oposto.

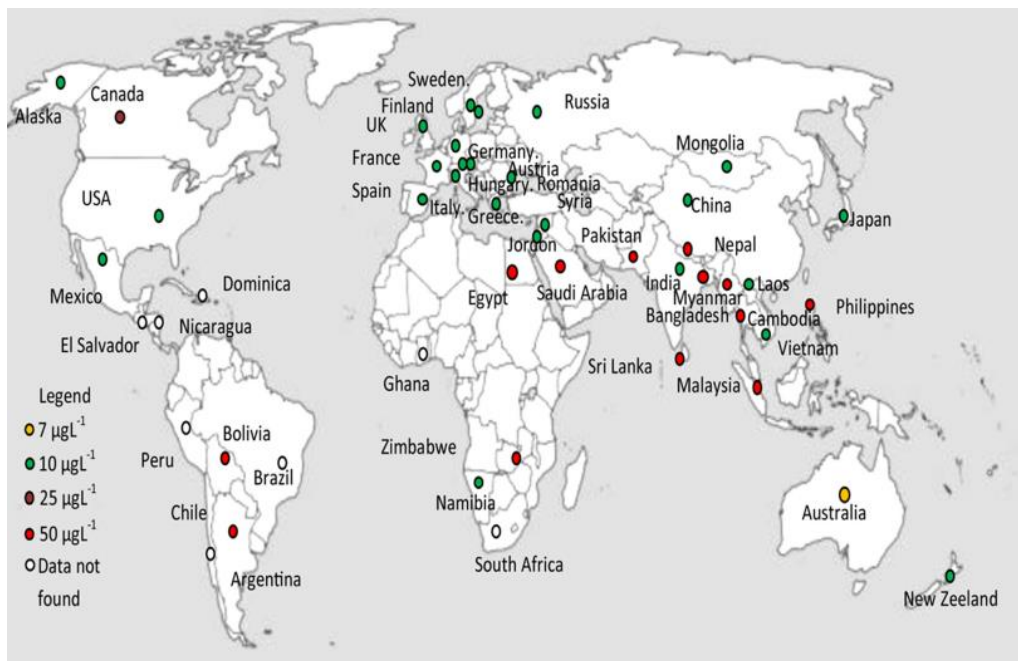


Figura 2.5. Países mais afetados pelo arsênio e respetivos limites máximos permitidos [41].

O arsénio geralmente está presente no organismo humano devido, maioritariamente, à ingestão e inalação dos seus compostos. Outra via de contaminação, embora menos significativa, é a absorção dérmica. A inalação de arsénio está relacionada com a fundição e atividades mineiras, sendo que nestas atividades existem elevadas concentrações de arsénio suspenso no ar, normalmente sob a forma de óxido de arsénio. Também a combustão de carvão com elevados teores de arsénio leva à inalação de cinzas suspensas que, por inalação, são uma via de contaminação. Estas formas de contaminação levam ao aumento do risco de cancro de pulmão. A ingestão de alimentos contaminados com elevadas quantidades de arsénio não é muito comum. Uma das causas que pode levar a esta contaminação é a confeção de alimentos em fogueiras com carvão que contenha arsénio, podendo levar a que estes alimentos absorvam arsénio até quantidades de 500  $\mu\text{g/g}$  de alimento. Este tipo de contaminação é bastante documentado em zonas do sudoeste da China [68]. No entanto, a maior “fatia” da exposição ao arsénio ocorre por ingestão de água. Em regiões do este asiático, em países como Índia, China e Bangladesh, a presença deste elemento em águas de consumo resulta num envenenamento crónico, seguindo-se por cancros e/ou doenças de pele (arsenicose, figura 2.6) ou bexiga [34, 69].



**Figura 2.6.** Diferentes tipos de sintomas resultantes da exposição ao arsénio [69].

### 2.2.5. O arsénio no mundo

De uma forma geral, as concentrações de arsénio em águas são relativamente baixas, embora em certas zonas do planeta estas possam ser muito elevadas e bastante superiores ao valor estipulado pela OMS. Entre todos os tipos de água, as águas subterrâneas são as mais vulneráveis à contaminação por arsénio, em virtude do seu maior contacto com minerais arseniosos [38].

Até finais do século XX tinham sido já reportadas contaminações de águas subterrâneas, zonas industriais e comida pelo arsénio em mais de 20 países por todo o mundo. Atualmente, todos os anos são conhecidos novos casos deste tipo de contaminações, com maior incidência na Ásia, em países como China, Índia, Bangladesh, Vietnam, entre outros. É também nesta zona do Mundo que se localizaram os maiores incidentes de contaminação de águas por arsénio. Só no Bangladesh, estima-se que mais de 2 milhões de poços (cerca de 30 % dos poços existentes) estejam contaminados por arsénio, em concentrações acima dos 50 g/L. Estes números afetam cerca de 25 milhões de pessoas, sendo já certo que 20% da população afetada apresenta arsenicose [36].

Também na Europa já foram reportados casos de águas subterrâneas contaminadas e respetivos problemas na saúde humana. Na Hungria, entre os anos 1941-1983, foram encontrados poços de água com concentrações de arsénio acima de 4 mg/L, valor muito acima do permitido. Estima-se que milhares de pessoas tenham sido afetadas, sofrendo envenenamento por arsénio, cancro de pele, bronquite, gastroenterite, entre outros. Além destes casos, também em Espanha e na Polónia há registos de águas contaminadas, embora em menor escala [36]. Vários países foram também afetados pelo arsénio devido a causas industriais. No Reino Unido, durante a época 1910-1943, estima-se que numa empresa produtora de inseticidas à base de arsenito de sódio tenham morrido cerca de 29 % dos trabalhadores de cancro [36]. Na Grécia, várias amostras de solos e poeiras perto de uma indústria mineira revelaram valores de arsénio na ordem dos 3800 mg/kg de solo, valor extremamente elevado e que resultou em implicações sérias na população dessa área.

Em Portugal as concentrações de arsénio são geralmente inferiores a 10 µg/L, não existindo por isso riscos severos na exposição da população ao arsénio. Como no resto do mundo, a maior parte das contaminações resulta da atividade mineira. As águas resultantes deste tipo de contaminação, além de estarem controladas, não são de modo geral consumidas pela população [70]. Está a ser criado pelo Instituto Nacional da Água uma base de dados relativa à distribuição de arsénio na água, sendo estes dados obtidos a partir de amostras de água de nascentes e

poços, resultado obtido em mais de 400 pontos no país. Desta base de dados concluiu-se que as concentrações de arsénio variam entre <10 e 850 µg/L, sendo que os valores mais elevados são detetados em locais próximos de explorações mineiras. É na zona norte de Portugal que se encontram concentrações mais elevadas de arsénio, sendo este proveniente da lixiviação das escombrelas de antigas explorações mineiras, como por exemplo a antiga mina de Freixeda (local de Portugal com concentrações mais elevadas de arsénio). Nas zonas centro e sul de Portugal as concentrações de arsénio estão geralmente abaixo dos 10 µg/L. A zona com concentrações mais elevadas é a zona circundante da mina da Panasqueira, podendo as concentrações ser superiores a 150 µg/L. Estes valores estão relacionados com a presença de óxidos e hidróxidos de ferro (III), que co precipitam o arsénio [70]

## 2.3. Membranas

Por definição, uma membrana é uma barreira física que rejeita completamente ou reduz o fluxo de um determinado composto, separando-o do resto da matriz na qual estava inserido. O que se considera ser o modelo conceitual de uma membrana é que esta seja um meio poroso através da qual atravessem apenas os compostos com tamanho inferior ao diâmetro dos seus poros, como demonstra a figura 2.7. No entanto, outros modelos estão ligados à definição de membrana e outros processos envolvidos, de modo que compostos com tamanhos superiores ao diâmetro dos poros atravessem a membrana e que compostos com menores dimensões não a atravessem [6]. A membrana, normalmente sólida, tem o papel de interface entre as duas fases envolvidas na separação e pode apresentar vantagens aos níveis de eficiência e seletividade [71].

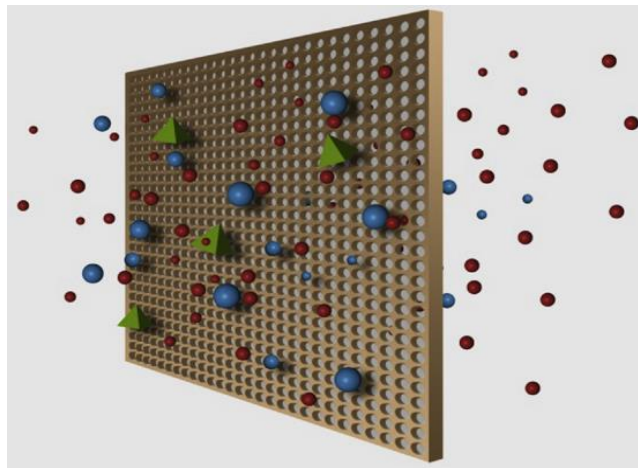


Figura 2.7. Modelo conceitual de uma membrana polimérica [6].

Uma membrana pode ser de espessura elevada ou baixa, de estrutura homogênea ou heterogênea, de origem natural ou sintética, com carga ou neutra, e o seu transporte pode ser ativo ou passivo. Por sua vez, o transporte passivo pode ser devido a fenômenos de pressão, concentração ou temperatura. Resumidamente, as membranas podem caracterizar-se de acordo com:

- Natureza: sintética (orgânica e inorgânica) e biológica (viva e não viva);
- Estrutura: simétrica (porosa ou não porosa) e assimétrica;
- Mecanismo de separação: difusão, solubilidade, exclusão, entre outros;
- Tipo de separação: sólido – líquido; líquido - líquido; gás – líquido.

Desde os anos 60 que as membranas são produzidas para efeitos comerciais, tendo a sua utilização aumentando exponencialmente desde essa altura [8]. Atualmente, as tecnologias associadas ao uso de membranas já abrangem uma grande variedade de setores industriais, como o ambiental, eletrónico, energético, químico e biotecnológico [72]. Dentro destes setores, as maiores utilidades das membranas estão relacionadas com destilações [73], nanofiltrações [72], separação de gases [74], processamento de eletrólitos para baterias [75] e tratamento de águas [76]. De acordo com a sua utilização, as propriedades físicas e químicas das membranas têm de ser específicas e relacionadas com a aplicação. Por exemplo, na utilização de membranas em eletrólitos para baterias é importante que estas apresentem elevada constante dielétrica e estabilidade mecânica [75]. Membranas utilizadas para destilação têm, por sua vez, de apresentar elevada hidrofobicidade e porosidade, baixa condutividade térmica e uma permeabilidade constante no tempo [77]. Apesar de todas estas aplicações, a utilização de membranas para tratamento de águas é algo ainda muito recente, sendo uma área com grande potencial para o desenvolvimento de novos dispositivos.

Um material polimérico largamente processado como membrana é o poli (fluoreto de vinilideno), (PVDF). Este polímero apresenta inúmeras propriedades interessantes em diversas áreas, pois possui baixa energia superficial, elevada hidrofobicidade e resistência química [73, 74]. Dentro desta família de polímeros, o copolímero poli (fluoreto de vinilideno – hexafluoropropileno), (PVDF-HFP), é obtido pela incorporação de uma fase amorfa do HFP no polímero de PVDF. Esta adição aumenta o conteúdo de flúor, tornando o copolímero mais hidrofóbico, com maior solubilidade e menor cristalinidade e temperatura de transição vítrea [78].



### **2.3.1. Polímeros para membranas**

Uma membrana sintética, ou artificial, é uma membrana criada em laboratório ou na indústria, geralmente com fins de separação. Este tipo de membranas têm sido largamente utilizadas em indústria, de pequena e média dimensão, desde meados do século XX. As suas aplicações nesta área estão relacionadas com a purificação de água, osmose inversa, desidrogenação de gás natural, remoção de partículas por micro e ultrafiltração, remoção de microrganismos a partir de produtos láteos e diálise. São conhecidos muitos tipos de membranas sintéticas, podendo ser obtidas a partir de materiais orgânicos ou inorgânicos, líquidos, polímeros, sendo que a maioria das membranas para fins de separação são processadas a partir de polímeros [79].

As membranas poliméricas são, entre todas, as membranas mais comuns pois conseguem ser competitivas quer a nível económico quer de desempenho. Estas podem ser classificadas de acordo com a sua superfície química, morfologia, método de produção, propriedades químicas e físicas e de acordo com estas propriedades são utilizadas para diferentes tipos de separação. Existem múltiplos materiais para sintetizar membranas poliméricas [80]. Alguns tipos de polímeros utilizados como membranas estão apresentados na tabela 2.4, juntamente com as suas aplicações, vantagens e desvantagens observadas nas mesmas.

**Tabela 2.4.** Polímeros utilizados como membranas e respectivas propriedades.

<b>Classe de polímero</b>	<b>Propriedades</b>	<b>Aplicações</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Referências</b>
Celulose	Hidrofilicidade Baixo custo Baixo poder de adsorção	Hemodiálise Filtração de água – sistemas de dessalinização, desinfecção e clarificação Separação de nanoemulsões de óleo em água	Resistência ao cloro Elevada capacidade de permeação da água Seletividade na separação	Sensibilidade para hidrólise ácida e básica Degradação biológica	[81, 82]
Poliamida	Hidrofilicidade Elevada resistência ao impacto e à fadiga Higroscopicidade Impermeabilidade aos gases Baixa resistência a ácidos inorgânicos e a álcoois aromáticos	Remoção de metais pesados em água	Maior seletividade de permeação e de degradação oxidativa	Reduzida resistência ao cloro	[83-85]
Polisulfona	Hidrofobicidade Elevada estabilidade química, mecânica e térmica	Separação de óleo em água Recuperação de águas subterrâneas	Elevada capacidade de adsorção Elevado fluxo Elevada permeabilidade	Auxílio de aditivos para se tornar hidrofílica e purificar água	[86-88]
Policarbonato	Hidrofobicidade Elevada estabilidade química e térmica	Remoção de surfactantes	Fluxo considerável	Reciclabilidade Eficiência a longo prazo	[89, 90]

Polimetacrilato	Leveza Resistência mecânica Estabilidade química	Remoção de metais pesados em água	Estabilidade térmica Elevada adsorção nos instantes iniciais	Redução da adsorção ao longo do tempo Forte dependência do pH	[91]
Polipropileno	Elevada estabilidade química e térmica Resistência mecânica	Hemodiálise Degradação de fenol em água	Reciclabilidade Estabilidade em meio aquoso	Eficácia inferior a 54 % Dependência de luz ultravioleta	[92, 93]
PVDF	Piezoelectricidade Elevada estabilidade térmica e química Resistência mecânica	Separadores em baterias Remoção de metais pesados em água Remoção de iões	Elevado fluxo Remoção simultânea de vários metais	Redução da adsorção ao longo do tempo	[94, 95]
Polietileno	Elevada estabilidade química e térmica Resistência mecânica Elevada porosidade Baixo custo Biocompatibilidade pobre	Separadores em baterias Drenagem de água Remoção de materiais em suspensão	Elevado fluxo Eficiência e velocidade de absorção muito elevadas	Colmatação da membrana Reduzida estabilidade térmica	[96, 97]
Poliestireno	Hidrofobicidade Porosidade elevada	Sensores Separação de óleo em água Remoção de corantes industriais	Elevadas eficiências de remoção	Reduzida resistência a solventes orgânicos Reduzida resistência mecânica	[98-100]

### 2.3.2. Polímeros para filtração

Processos de separação por membranas poliméricas são um método bastante recente para separação de misturas, soluções e suspensões, sendo que esta separação pode ocorrer devido ao tamanho de partículas sólidas, à densidade das diferentes frações ou a outras propriedades químicas. Dependendo do tipo de filtração, como se vê na figura 2.8, estas membranas apresentam também propriedades diferentes, quer em termos estruturais quer em termos funcionais. Conhecer a estrutura e propriedades do filtrado e da(s) espécie(s) que queremos reter na membrana é importante para melhorar a compreensão dos mecanismos envolvidos na filtração, podendo desta forma fornecer informações que permitam melhorar a estrutura e funcionalização da membrana de modo a melhorar a sua eficácia [101]. Sendo assim foram definidos quatro tipos de filtração:

- Microfiltração (MF);
- Ultrafiltração (UF);
- Nanofiltração (NF);
- Osmose inversa (OI, ou RO do inglês *reverse osmosis*).

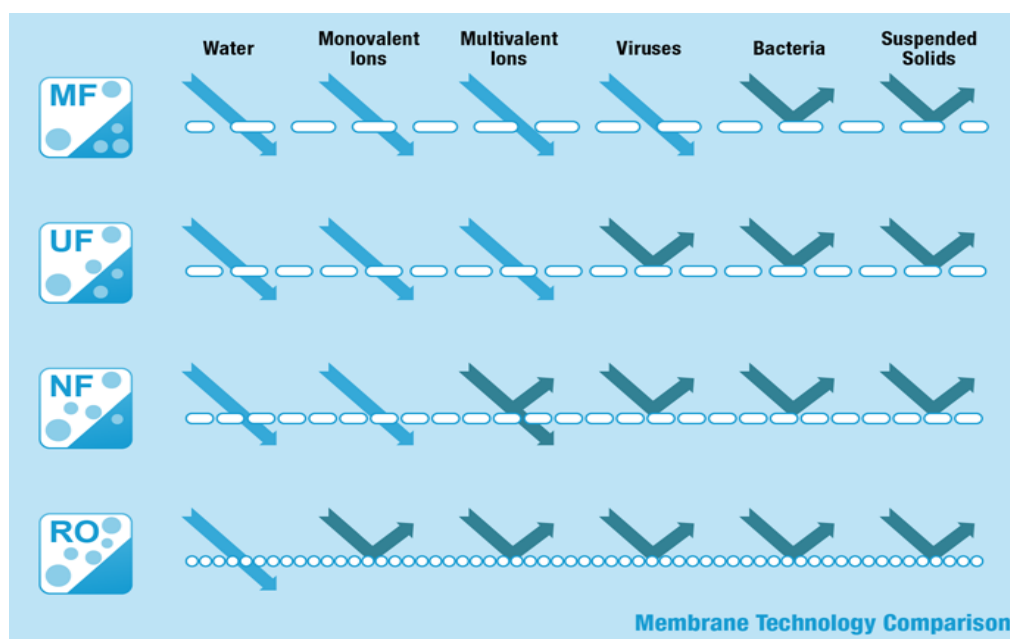


Figura 2.8. Diagrama do tipo de moléculas filtradas de acordo com o tipo de filtração [102].

Os diferentes tipos de filtração são usados para inúmeras aplicações no tratamento de água e para a remoção de quase todos os poluentes. Na tabela 2.5 estão apresentadas as diferentes aplicações para todos os tipos de filtração.

**Tabela 2.5.** Aplicações para os diferentes tipos de filtração.

<b>Tipo de filtração</b>	<b>Características</b>	<b>Aplicações</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Referências</b>
Microfiltração	Energia reduzida para operação Sistemas compactos Utilizado como tratamento “primário” de águas	Remoção de turbidez, dureza, salinidade ou cor intensa Remoção de materiais em suspensão e emulsões Eliminação de bactérias	Fluxos elevados Eficiências de remoção próximas de 100 %	Colmatação da membrana Utilização a longo prazo	[103-105]
Ultrafiltração	Baixo custo Sistemas compactos Baixo consumo de energia Fácil automação	Remoção de óleo, sólidos suspensos e carbono orgânico total Filtração de açúcares, biomoléculas, polímeros e partículas coloidais	Eficiências de remoção entre 79 e 100 % Impedimento da colmatação da membrana	Temperatura e pressão elevadas Declínio do fluxo com o tempo	[106-110]
Nanofiltração	Condução por pressão moderada (5 – 20 bar)	Remoção de agentes patogénicos, iões multivalentes e compostos orgânicos Amaciamento de água	Elevada permeabilidade e seletividade Boa estabilidade a altas pressões e velocidade de fluxo elevadas	Necessário pré tratamento Diminuição da eficiência para concentrações elevadas	[111-113]
Osmose inversa	Membranas permeáveis à água mas não aos sais e espécies moleculares Pressão aplicada maior que a pressão osmótica	Dessalinização de água Remoção de sais dissolvidos Remoção de iões monovalentes	Percentagem máxima de remoção de 99,81% Utilização a longo prazo	Necessário pré tratamento Fluxo reduzido Pressão elevada	[114-116]

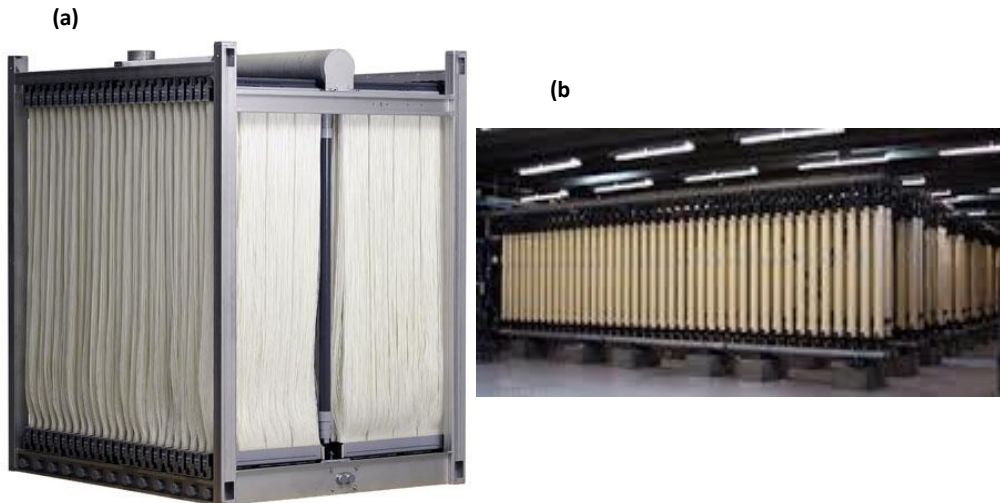
### 2.3.3. Poli (fluoreto de vinilideno) utilizado para filtração

O poli (fluoreto de vinilideno) é um dos materiais poliméricos mais procurados para o processamento de membranas devido às suas excelentes propriedades, tais como a elevada estabilidade térmica e química e resistência mecânica [76, 117, 118]. É um polímero semicristalino e a sua fase cristalina proporciona resistência mecânica e resistência a impacto, enquanto a fase amorfa proporciona flexibilidade. Apresenta também estabilidade quando atacado por produtos químicos corrosivos e compostos orgânicos, incluindo ácidos e oxidantes. Todas estas propriedades, juntamente com a sua fácil dissolução em solventes comuns na prática industrial, como a N, N – dimetilformamida (DMF) e a N, N – dimetilacetamida (DMAc) aumentam ainda mais a sua procura e fizeram deste polímero um dos materiais mais populares como membranas em diversas aplicações, como a absorção de gases, a destilação por membrana ou no tratamento de águas [119].

Existem já algumas membranas de PVDF para tratamento de água por filtração inseridas no mercado. Por exemplo, juntamente com outras tecnologias como o ozono e o carvão ativado, membranas comerciais de PVDF, ZeeWeed™ (figura 2.16), são capazes de produzir água de alta qualidade, com turbidez abaixo de 0,1 NTU (Unidade de Turbidez Nefelométrica), remoção de bactérias a percentagens de 99,99 %, remoção de vírus maior que 99 % e capacidade de remover diversos iões: Fe < 0,05 mg/L; Mn < 0,02 mg/L; As < 0,005 mg/L [119].

Em 2004, a cidade de *Oregon City*, nos EUA, selecionou um sistema de filtração de água para abastecimento público baseado em membranas de PVDF, Memcor®. Este sistema produz água de qualidade para toda a região e abastece cerca de 130 000 pessoas a um preço reduzido, uma vez que o sistema trata a água sem necessidade de qualquer pré-tratamento [120].

Desde 2010 que na cidade de Manila, capital das Filipinas, que um sistema de filtração de PVDF é o responsável pela produção da água potável que abastece toda a cidade. O sistema Microza™ (figura 2.9) é considerado a maior instalação de tratamento de água nas Filipinas e uma das maiores em toda a Ásia [121].



**Figura 2.9.** Membrana comercial de PVDF (a) ZeeWeed™ [122] e (b) Microza™ [121].

Além dos sistemas de PVDF já implementados, há também muita investigação relativa às aplicações do PVDF, nomeadamente no tratamento de águas [123, 124]. Um estudo [125] mostrou o processamento de membranas de PVDF-PVP-TiO<sub>2</sub> para o tratamento e separação de óleo em água. Esta membrana foi testada em termos de fluxo de água pura, fluxo de misturas oleosas e rejeição de óleo, mostrando ser eficaz para a separação de misturas oleosas e produção de água potável.

Outro estudo [126] demonstra a utilização de uma membrana de PES/PVDF para a remoção de carbono orgânico e sólidos dissolvidos em efluentes. Esta membrana apresentou elevada seletividade para este tipo de moléculas neutras mesmo em fluxos elevados, o que demonstrou a sua aplicabilidade em águas resultantes da atividade industrial ou agrícola, bem como para implementação nos tratamentos de água municipais.

Num trabalho [18] foram produzidas fibras ocas de PVDF, utilizando um agente de extração, com a finalidade de remover arsénio. Neste trabalho foi investigada a remoção de As (V) com a variação de concentração inicial do mesmo e de pH, como mostra a figura 2.10. O sistema mostrou ser capaz de remover cerca de 70% do arsénio presente (20 - 100 ppm) a pH neutro após 6 horas de contacto com a solução. Variando estas condições, a eficácia de remoção tornou-se inferior e limitada pelas propriedades físicas das membranas e pelo pH. Resumindo, embora o sistema apresente uma boa remoção de arsénio, é limitado pela ineficácia na remoção da forma trivalente do arsénio, As (III), e pela forte dependência do pH.

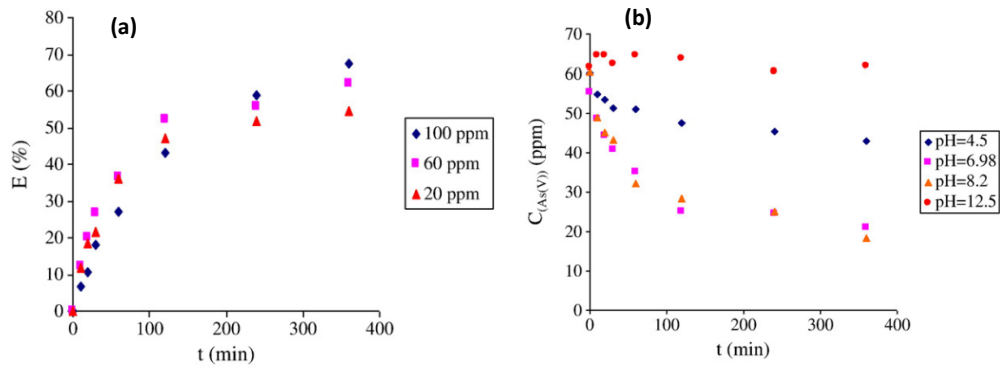


Figura 2.10. Eficiência de remoção (E) de arsênio ao longo do tempo em função de (a) concentração inicial e (b) pH do meio [18].

Outro estudo [16] desenvolveu membranas de PVDF/zircônio para remoção de arsênio em solução aquosa. A incorporação de zircônio no substrato de PVDF tornou a membrana mais hidrofílica e aumentou a sua porosidade, aumentando assim o fluxo de água. Esta membrana mostrou ser eficiente na remoção de arsênio numa larga escala de pH. A figura 2.11 (a) mostra a eficiência da remoção de arsênio em função do pH, sendo possível observar que no intervalo de valores de pH entre 3 e 8 a eficiência está perto dos 100 %, decrescendo com o aumento deste. Na figura 2.20 (b) está apresentada a cinética de absorção de As (V) em função do tempo, podendo concluir-se que esta membrana apresenta uma adsorção ótima após 25 horas de contato entre membrana e solução. Apesar dos valores obtidos e da quase independência do pH, este sistema apenas é capaz de remover iões As (V), sendo ineficaz na presença de iões As (III).

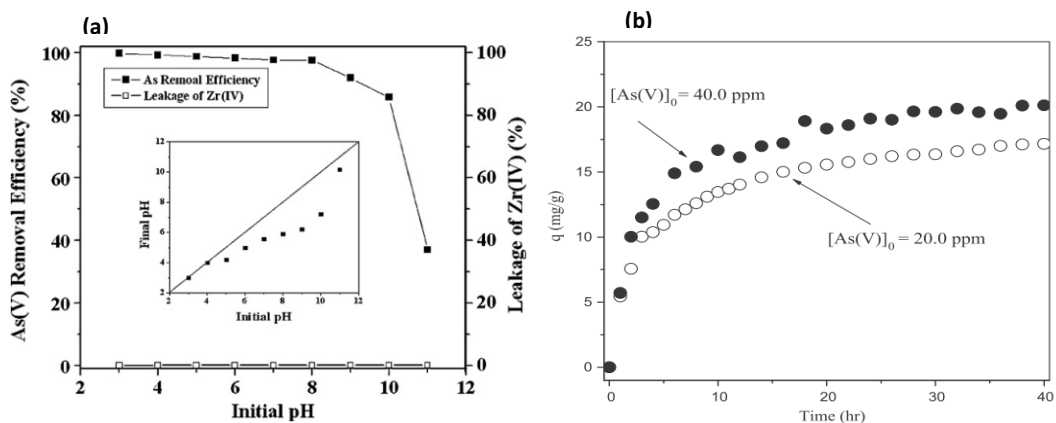


Figura 2.11. (a) Eficiência na remoção de As em função do pH e (b) cinética de adsorção de As pela membrana de PVDF/zircônio [16].



### 2.3.4. Trihidróxido de alumínio na adsorção de arsénio

O trihidróxido de alumínio há muito que é testado com a finalidade de adsorver arsénio [40]. Geralmente o adsorvente tem um papel fundamental na determinação do desempenho de um sistema de adsorção. A nível industrial, é também utilizado como componente principal em antiácidos [127], como catalisador de precursores de alumina [128], como adsorvente em cromatografia e no fabrico de alguns materiais [129].

O trihidróxido de alumínio apresenta quatro formas polimorfas:  $\alpha$  -  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (*bayerite*),  $\gamma$  -  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (*gibbsite*), *doyleite* e *nordstrandite*. A *gibbsite* é a forma mais comum, ao passo que a *bayerite* é a mais rara. Principalmente estas duas ocupam um papel importante na indústria de alumínio [130]. As quatro formas apresentam características estruturais comuns: todas apresentam estrutura em camada, onde cada camada é constituída por uma dupla camada de iões  $\text{OH}^-$  e catiões  $\text{Al}^{3+}$  que ocupam dois terços das cavidades octaédricas, de modo a que a dupla camada de  $\text{OH}^-$  possa ser representada por uma folha de  $\text{Al}(\text{OH})_6$  ligados pelas extremidades (figura 2.12). A coesão entre as diferentes camadas é assegurada por ligações de hidrogénio inter-camada. Existem no entanto duas grandes diferenças entre todas as formas: a sequência das camadas e a orientação das ligações O-H [131].

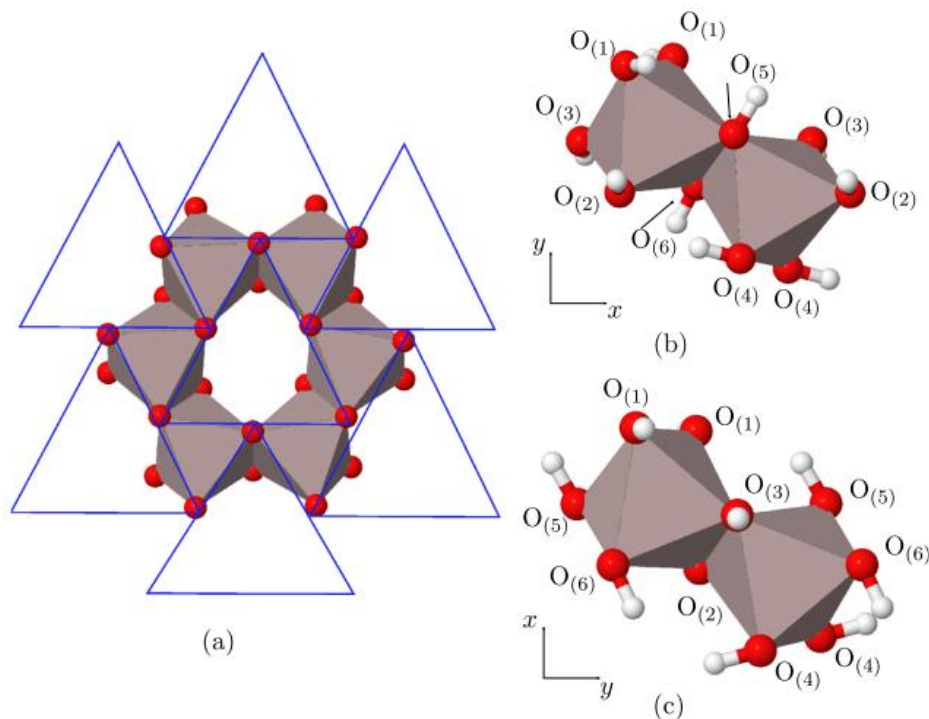
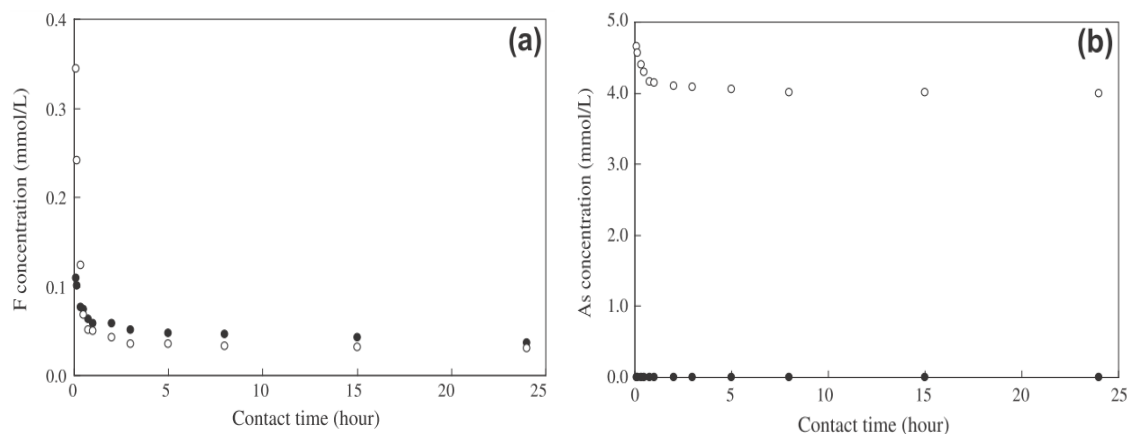


Figura 2.12. (a) Estrutura de uma folha octaédrica de  $\text{Al}(\text{OH})_6$ , (b) *bayerite* e (c) *gibbsite* [131].

Nos últimos anos, muitos têm sido os trabalhos dedicados ao estudo das propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas das várias formas do trihidróxido de alumínio, nomeadamente a *bayerite* e a *gibbsite* [132, 133]. Vários estudos foram realizados também para entender a estrutura destes minerais, a sua estabilidade e interação com outras moléculas e iões [134, 135].

Segundo um estudo [136], a capacidade e velocidade de adsorção da *gibbsite* convencional são relativamente baixas, devido à sua estrutura de poros mal definida e à reduzida área superficial. Neste estudo foi sintetizada *gibbsite* mesoporosa como alternativa para aumentar tanto a capacidade, como a velocidade de adsorção de arsénio. Concluiu-se que a estrutura mesoporosa bem definida é favorável para a difusão e transporte de arsénio e que o aumento da área superficial e do número de grupos hidroxilo aumenta a capacidade de adsorção. No entanto, a adsorção de arsénio é afetada pela presença de iões interferentes: no caso da presença de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  afetam-na de forma razoável a adsorção, enquanto a presença de  $\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{F}^-$  a afetam drasticamente.

Outro estudo [137] testou o trihidróxido de alumínio como adsorvente no tratamento de águas contaminadas com flúor e arsénio. As soluções de flúor e arsénio testadas reduziram a sua concentração para valores abaixo (no caso do F) ou quase abaixo (no caso do As) dos limites permitidos por lei num tratamento apenas com uma fase, como mostra a figura 2.13. Embora apresente bons resultados, é necessário um ambiente alcalino para que exista a ligação entre o alumínio e arsénio, o que se torna um entrave à eficiência do projeto. Foi possível concluir que o trihidróxido de alumínio é um bom candidato para o tratamento de águas contaminadas com flúor e, ao invés, para o tratamento de águas contaminadas com arsénio apresenta ainda certas limitações.



**Figura 2.13.** Variação da concentração de (a) flúor e (b) arsénio ao longo do tempo, em função da concentração inicial: (●) 0.3 e (○) 10 mmol/L [137].

Um outro trabalho [138] estudou a remoção simultânea de flúor e arsénio através de trihidróxido de alumínio e a influência que a presença de um ião tem na remoção do outro. O estudo mostra que o trihidróxido de alumínio é eficaz na remoção de ambos os iões, embora a sua eficácia seja bastante afetada pela presença de interferentes. A remoção de flúor não é muito afetada pela presença de arsénio mas, pelo contrário, a presença de flúor afeta de forma considerável a remoção de arsénio. Devido a estas limitações, torna-se importante encontrar uma solução para a aplicação do trihidróxido de alumínio na remoção de arsénio.

As membranas poliméricas têm sido amplamente utilizadas para a remoção de poluentes e produção de água potável, sendo capazes de separar emulsões de óleo, corantes, surfactantes, metais pesados e diferentes tipos de iões, entre outros. Dentro dos polímeros, o PVDF, polímero utilizado para este trabalho, tem sido alvo de intenso estudo pelas suas propriedades químicas, mecânicas e facilidade de controlo das suas propriedades aquando do processamento. A incorporação de *fillers* na membrana polimérica resulta num aumento da seletividade e afinidade por iões. *Fillers* de alumínio são largamente utilizados na remoção de iões como arsénio ou flúor em água. Entre estes, a *bayerite*, *filler* utilizado neste trabalho, apresenta uma maior seletividade e afinidade, sendo capaz de obter maiores eficácias de remoção.



# **CAPÍTULO 3**

**MATERIAIS E**

**MÉTODOS**



Neste capítulo será feita uma abordagem à parte experimental do trabalho, constando tudo o que foi realizado durante a prática experimental.

Serão apresentados os materiais, reagentes e solventes utilizados em laboratório e as suas respetivas propriedades. Irão ser também explicados detalhadamente os procedimentos experimentais realizados. Por último será efetuada uma descrição teórica das técnicas de caracterização e de análise e respetivas condições experimentais.

### 3.1. Materiais e reagentes

No decorrer da atividade experimental foi utilizado o copolímero poli (fluoreto de vinilideno – hexafluoropropileno), P(VDF-HFP), proveniente da *Solvay*. Este copolímero possui massa molecular  $M_w = 600,000 \text{ g/mol}$  e uma percentagem de PVDF/HFP de 12 % (m/m).

A *bayerite* foi sintetizada pelo grupo de investigação ESM, seguindo procedimentos já conhecidos [139]. A sua síntese consistiu na dissolução de 0,38 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  em 50 g de  $\text{H}_2\text{O}$  e consequente aquecimento até 75 °C. Posteriormente deu-se a adição de 10 mL de  $\text{NH}_3$ , mantendo a temperatura constante. Após uma hora o precipitado resultante foi colocado a secar num forno a 150 °C.

Na tabela 3.1 estão apresentados os reagentes e solventes utilizados em toda a prática laboratorial.

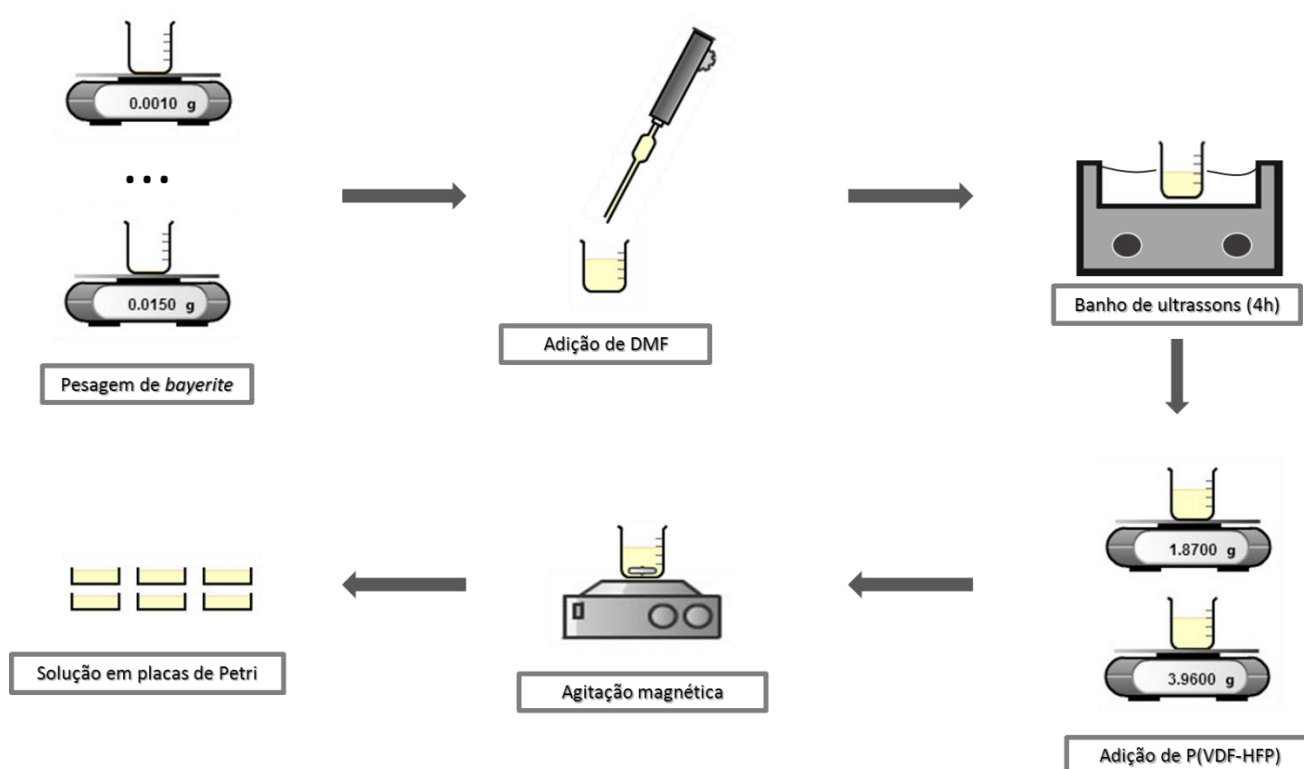
**Tabela 3.1.** Reagentes e solventes, com respetivas características, utilizados na prática laboratorial.

Reagente/Solvente	Fornecedor	Fórmula Molecular	Pureza (%)	Frases de Perigo (H)*	Frases de Precaução (P)*
Ácido Nítrico 65%	Merck®	$\text{HNO}_3$	-	272, 290, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Nitrato de Níquel (5 % Ni em $\text{HNO}_3$ )	Fulka®	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,999	350i, 360D, 272, 302+332, 315, 317, 318, 334, 341, 372, 410	201, 210, 221, 273, 280, 302+352, 305+352+338, 308+313
Solução comercial padrão de Arsénio (1000 mg/L)	Merck®	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	-	350, 290, 315, 319	201, 302+352, 305+351+338, 308+313
Material de referência certificado (8,16 ± 0,67 µg/L)	Environment Canada	(As em água natural)	-	-	-
Dimetilformamida (DMF)	Merck®	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	99,5	360D, 226, 312+332, 319	201, 210, 302+352, 304+340, 305+351+338, 308+313

\*apresentados no Anexo I

### 3.2. Preparação de membranas poliméricas de P(VDF-HFP)/*bayerite*

As membranas poliméricas de P(VDF-HFP)/*bayerite* foram preparados seguindo o procedimento esquematizado na figura 3.1, pelo método de evaporação do solvente [140].



**Figura 3.1.** Esquema do procedimento experimental para a preparação de membranas poliméricas de P(VDF-HFP)/*bayerite*.

As membranas poliméricas foram obtidas em duas fases: na primeira, deu-se a completa dispersão da *bayerite* no solvente, DMF; na segunda, a dissolução do polímero no solvente.

Para a dispersão da *bayerite* no solvente, a 20 mL de DMF foram adicionadas cinco massas diferentes de *bayerite*, 0,0010 g, 0,0025 g, 0,0050 g, 0,0100 g e 0,0150 g, de modo a que as razões Al/As fossem de 100/1, 250/1, 500/1, 1000/1 e 1500/1, respetivamente. A escolha destas razões Al/As tem como base a literatura já existente [138]. A solução foi sujeita a banho de ultrassons durante 4 horas, para garantir uma dispersão total e homogénea das partículas de *bayerite*. Enquanto esteve sujeito a um banho de ultrassons, o gobelé que continha a solução foi devidamente selado com parafilme para evitar a evaporação do solvente.



A dissolução do polímero no solvente foi obtida dissolvendo 1,8700 e 3,9600 g, para se obterem concentrações poliméricas de P(VDF-HFP)/DMF de 5 % e 10 % (v/v) respectivamente, em 20 mL de DMF. A solução resultante foi colocada sob agitação magnética à temperatura ambiente até completa dissolução, sendo a velocidade de agitação controlada de modo a não se formarem bolhas de ar. Durante a dissolução o recipiente contendo a solução foi devidamente selado com parafilme, de modo a evitar a evaporação do solvente. Após completa dissolução e obtenção de uma solução transparente e homogênea, esta foi depositada em placas de Petri com 30 mm de diâmetro e mantida à temperatura ambiente, para evaporação lenta do solvente.

Como resultado do procedimento descrito foram preparadas diferentes membranas poliméricas de P(VDF-HFP)/*bayerite*, com diferentes percentagens polímero/solvente e com diferentes quantidades de *bayerite*. As diferentes membranas preparadas estão apresentadas na tabela 3.2.

**Tabela 3.2.** Membranas poliméricas de P(VDF-HFP)/*bayerite* preparadas.

Razão Al/As	Concentração polimérica P(VDF-HFP)/DMF	
	5 %	10 %
0/1	✓	✓
100/1	✓	✗
250/1	✓	✗
500/1	✓	✗
1000/1	✓	✗
1500/1	✓	✗

### 3.3. Técnicas de caracterização do *filler*

A estrutura e respetivas propriedades de uma substância são informações importantes para se compreender a sua organização estrutural e as suas potenciais aplicações.

No próximo subcapítulo será feita uma abordagem relativa aos fundamentos teóricos das várias técnicas de caracterização do *filler* e as condições experimentais para a utilização das mesmas.

#### 3.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier em modo reflexão total atenuada

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier em modo de reflexão total atenuada (FTIR – ATR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance*) é uma das mais utilizadas tanto pela química orgânica como inorgânica. O principal objetivo desta técnica, a par do FTIR convencional, é a determinação de grupos funcionais presentes na amostra, pois cada grupo funcional apresenta frequências de absorção distintas.

O princípio básico da técnica de FTIR-ATR consiste na medição da absorção, a diferentes frequências de radiação infravermelha (IV), de uma amostra que está posicionada de modo a interferir com o feixe de luz infravermelha. Esta difere do FTIR convencional essencialmente pela interação do feixe de radiação IV com a amostra, pois enquanto no FTIR o feixe atravessa completamente a amostra, no FTIR-ATR este incide na amostra e é refletido, como está representado na figura 3.2. Perante esta diferença, esta técnica baseia-se na medição de alterações ocorridas no feixe de radiação IV. Este é refletido no interior do cristal ATR que, por sua vez, está em contacto com a amostra. O feixe começa por ser incidido na direção da amostra a um ângulo superior ao ângulo crítico ( $\theta_c$ ) de modo a sofrer reflexão interna. Ao entrar em contacto com o cristal ATR, que é ópticamente mais denso, o feixe produz uma onda de radiação IV que, em regiões do espectro em que a amostra absorva energia, é atenuada. Finalmente, após várias reflexões internas, o feixe deixa o cristal em direção ao detetor de IV, dando origem ao espectro de FTIR-ATR [141].

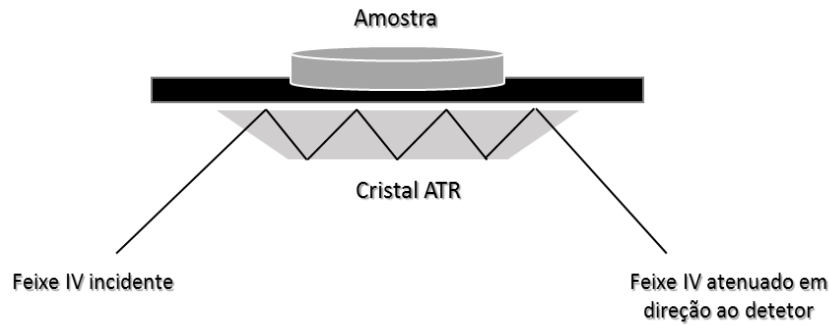


Figura 3.2. Esquema relativo ao princípio de funcionamento do FTIR-ATR (adaptado de [142]).

Um problema relacionado com esta técnica é que o feixe só atinge uma pequena profundidade e fornece apenas uma análise mais superficial. Apresenta outras desvantagens como o custo inicial do equipamento muito elevado e a fragilidade do cristal ATR [143]. Embora tenha estas pequenas limitações, esta técnica é muito utilizada pois permite a análise de amostras no estado sólido ou líquido, sem que seja necessário um pré tratamento em matrizes, tais como o nujol ou o diclorometano. Além disso, as análises por FTIR-ATR são mais rápidas e os espectros obtidos apresentam maior qualidade [143].

Como o próprio nome indica, a técnica utiliza radiação IV, que compreende valores de número de onda entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  e está situada entre as regiões visível e microondas do espectro eletromagnético. Para que uma molécula seja ativa na espectroscopia de IV, ou seja, para que absorva radiação infravermelha, é necessário haver uma variação do momento dipolar durante a vibração da molécula ou grupo funcional, como consequência do respetivo movimento rotacional ou vibracional [144]. Os movimentos vibracionais de uma molécula implicam uma de duas variações: a variação do comprimento da ligação química, ou estiramento, ou a variação do ângulo da ligação química, ou deformação. Na figura 3.3 estão apresentados os diferentes modos de vibração de uma molécula.

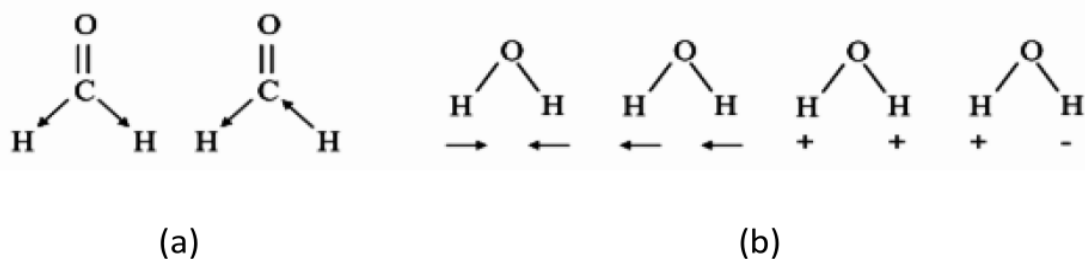


Figura 3.3. Possíveis vibrações numa molécula: (a) estiramento, simétrico e assimétrico, de uma ligação C-H e (b) possíveis modos de deformação (os símbolos “+” e “-” representam movimentações perpendiculares ao plano)

[145].

No caso do PVDF, as fases cristalinas apresentam modos de vibração molecular característicos. Isto acontece porque apresentam diferentes conformações moleculares nas diferentes fases, favorecendo ou restringindo modos de vibração específicos dos grupos constituintes das cadeias poliméricas. Sendo assim, cada fase cristalina apresenta bandas de absorção características que permitem a sua identificação.

O espectro de FTIR-ATR do PVDF está bem caracterizado e existem bandas de absorção que identificam claramente as fases  $\alpha$  e  $\beta$  do polímero e a orientação das cadeias. Através do espectro é possível determinar a percentagem das fases cristalinas do PVDF. O método utilizado para esta determinação é apresentado nos trabalhos de *Osaki and Ishida*, em 1975 [146], e *Cestari et al*, em 1994 [147], entre outros.

Para as amostras de PVDF, a absorvância  $A_\alpha$  (absorvância de uma banda característica da fase  $\alpha$ ) ou a absorvância  $A_\beta$  (absorvância de uma banda característica da fase  $\beta$ ) são dadas pela equação 3.1:

$$A_{\alpha,\beta} = \log \frac{I_{\alpha,\beta}^0}{I_{\alpha,\beta}} K_{\alpha,\beta} \cdot C_{\alpha,\beta} \cdot L_{\alpha,\beta} \quad (\text{equação 3.1})$$

onde  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente na amostra,  $I$  é a intensidade da radiação transmitida,  $K$  é o coeficiente de absorção num dado número de onda,  $C$  é a concentração molar de cada fase e  $L$  é a espessura da amostra.

De acordo com isto, a percentagem de fase  $\beta$ ,  $F(\beta)$ , presente na amostra de PVDF é dada pela equação 3.2:

$$F(\beta) = \frac{C_\beta}{C_\alpha + C_\beta} \quad (\text{equação 3.2})$$

em que  $C_\alpha$  é a concentração molar da fase  $\alpha$  e  $C_\beta$  a concentração molar da fase  $\beta$ . Conjugando as duas equações anteriores, 3.1 e 3.2, obtém-se a equação 3.3:

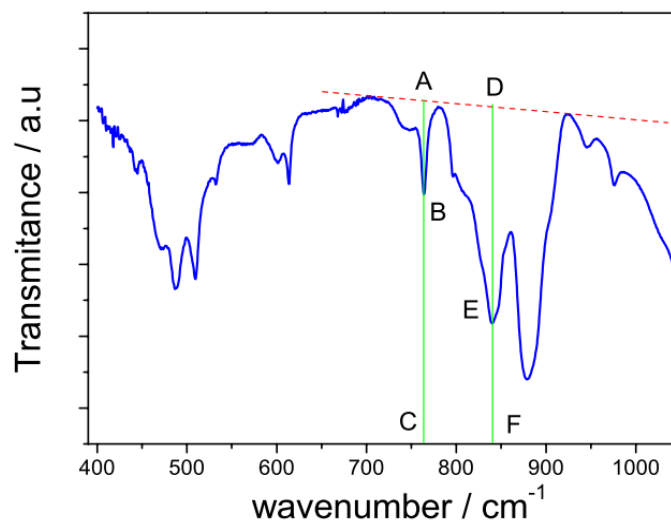
$$F(\beta) = \frac{A_\beta}{\left(\frac{K_\beta}{K_\alpha}\right)^{A_\alpha + A_\beta}} \quad (\text{equação 3.3})$$

A determinação de  $K_\beta$  foi realizada através do valor da absorvância para a banda específica numa amostra contendo apenas fase  $\beta$  (cristalizada a 60 °C), localizada a 840  $\text{cm}^{-1}$ . Para a determinação de  $K_\alpha$  foi realizado o mesmo procedimento para uma banda de absorção localizada a 766  $\text{cm}^{-1}$  [147]. Assim sendo, os valores de  $K_\beta$  e  $K_\alpha$  obtidos foram  $7,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{mol}$  e

$6,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{mol}$ , respetivamente, e a razão  $K_\beta/K_\alpha$  resulta no valor de 1,26. Substituindo este valor na equação 3.3, obtém-se a equação 3.4:

$$F(\beta) = \frac{A_\beta}{1,26A_\alpha + A_\beta} \quad (\text{equação 3.4})$$

Existem alguns métodos matemáticos para a determinação do valor de absorvância através das bandas do espectro de FTIR-ATR. Um destes métodos é utilizado para contornar o problema da sobreposição de picos e baseia-se no recurso a uma linha de base [148]. O método está representado na figura 3.4, sendo a linha de base utilizada para determinar a absorvância das bandas a  $766 \text{ cm}^{-1}$  e  $840 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.4.** Construção da linha de base (linha a tracejado) para a obtenção das absorvâncias das bandas a  $766 \text{ cm}^{-1}$  e  $840 \text{ cm}^{-1}$ . A e D representam os pontos da linha de base, D e E os pontos das bandas e C e F os números de onda, para as fases  $\alpha$  e  $\beta$  respetivamente [149].

Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos num espectrofotómetro *Jasco FT/IR-4100 Specac*, com um sistema de ATR, *Reflection ATR System*. Os espectros foram registados na região entre  $600$  e  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , em 64 varrimentos e com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , sempre à temperatura ambiente. Foi utilizado um cristal de quartzo no sistema ATR, não havendo necessidade de preparação prévia de amostra.

### 3.3.2. Difração de raios-X

A difração de raios-X (XRD, do inglês *X-ray diffraction*) é uma técnica de caracterização da microestrutura de materiais cristalinos e semicristalinos. É amplamente utilizada por ser uma técnica não destrutiva, por não necessitar de tratamento prévio das amostras e por permitir obter informações estruturais em várias direções. No entanto tem como desvantagem a quantidade de amostra necessária para análise [150].

A radiação de raios-X está inserido no espectro eletromagnético e situada entre os valores de comprimento de onda de 0,1 e 10 Å, sendo formada sempre que os elétrons colidem com a amostra. Esta radiação é uma ferramenta poderosa no estudo da microestrutura cristalina de materiais, pois apresenta um comprimento e onda da mesma ordem de grandeza da distância entre os planos de uma estrutura cristalina, sendo um fator necessário para ocorrer difração de raios-X.

A técnica consiste na incidência de raios-X na superfície de uma substância, sendo dispersos em todas as direções e sem perda de energia. Este fóton, ao incidir com um elétron da amostra, muda a sua trajetória, mantendo no entanto a mesma fase e energia do fóton. Do ponto de vista da física ondulatória assume-se que a onda eletromagnética, ao incidir no elétron, é instantaneamente absorvido pelo mesmo e reemitido. Se os átomos onde incidem os fótons estiverem arranjados espacialmente de forma sistemática, como numa estrutura cristalina, pode verificar-se que há relações periódicas entre os raios-X do feixe e os emitidos pela amostra e, desta forma, observa-se os efeitos da difração dos raios-X [151]. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que seja possível ocorrer a difração de raios-X dependem da diferença do caminho óptico percorrido pelos raios-X e do comprimento óptico da radiação [151]. Estas condições definem-se como princípio teórico do XRD e dão origem à lei de *Bragg*, apresentada na equação 3.5 e na figura 3.5.

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

(equação 3.5)

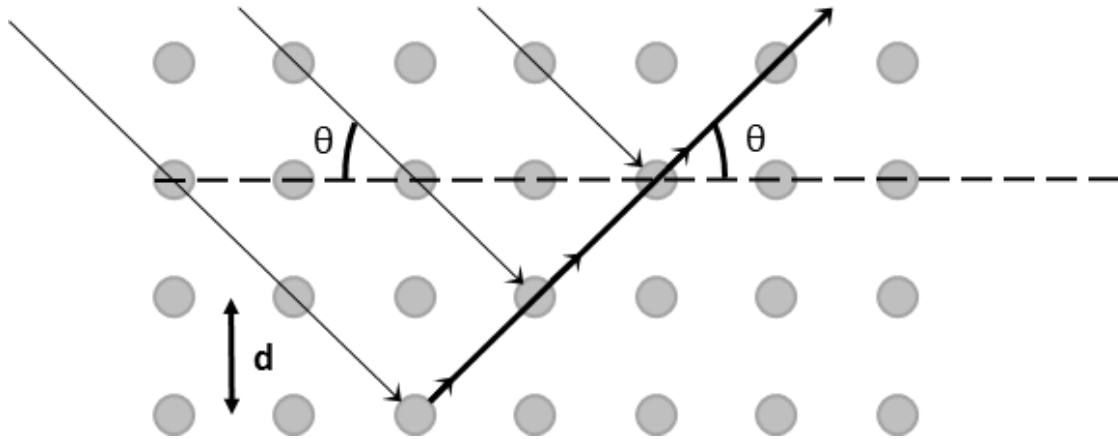


Figura 3.5. Esquema da difração de um feixe, segundo a lei de Bragg (adaptado de [151]).

onde  $d$  representa a distância entre planos da estrutura cristalina,  $\theta$  representa o ângulo de incidência dos raios-X,  $n$  representa a ordem de difração e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente.

A técnica de XRD é também importante para estimar o tamanho de nanopartículas. Este cálculo faz-se recorrendo à equação de *Scherrer*, apresentada na equação 3.6.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{equação 3.6})$$

em que  $\tau$  representa o tamanho da partícula,  $K$  representa uma constante com valor de 0,89,  $\lambda$  representa o comprimento de onda do raio-X,  $\beta$  representa o alargamento da linha e  $\cos \theta$  representa o cosseno da posição.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos com a ajuda de um difratómetro de raios-X *Philips Analytical X-Ray PW1710 BASED*, onde todas as análises decorreram à temperatura ambiente. O intervalo de varrimento foi efetuado a uma velocidade de 2 °C/min, utilizando-se uma corrente de cátodo de 30 mA e uma voltagem de 40 kV. O *software* associado ao equipamento de XRD utilizado foi o *Match!*, da *Crystal Impact*.

### 3.4. Técnicas de caracterização das membranas poliméricas

O conhecimento da estrutura e propriedades de um material é importante para se compreender as suas características e potenciais aplicações. Deste modo, é importante recorrer a técnicas analíticas que permitam conhecer tanto a sua estrutura como as suas propriedades.

Neste subcapítulo será feita uma abordagem dos fundamentos teóricos das várias técnicas de caracterização das membranas poliméricas utilizadas no decorrer da prática experimental e descritas as condições experimentais utilizadas aquando da caracterização das mesmas.

#### 3.4.1. Microscopia eletrónica de varrimento

Após o processamento de membranas, é de elevado interesse o conhecimento da sua microestrutura. Para isso, uma das técnicas mais utilizadas é a microscopia eletrónica de varrimento (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*). O SEM é uma técnica de caracterização superficial de materiais heterogêneos, orgânicos e inorgânicos. Permite obter uma imagem ampliada da amostra, na ordem de grandeza dos nanómetros, de modo a clarificar a sua estrutura e morfologia, assim como observar o tamanho, forma e distribuição das partículas na membrana [152].

É uma técnica muito útil em ciência dos materiais pois permite utilizar uma alta resolução no processo de análise. Além disso, o SEM possui uma elevada profundidade de campo, a qual é responsável pela imagem da amostra em dimensões tridimensionais [153].

A constituição de um equipamento de SEM está apresentada na figura 3.6. e é constituído por [149, 154]:

- **Fonte de eletrões**, usada para produzir um feixe de eletrões. Esta aplica uma diferença de potencial que provoca a passagem de uma corrente elétrica, dando-se como consequência a libertação de eletrões.
- **Sistema ótico eletromagnético** constituído por um conjunto de lentes eletromagnéticas, com o objetivo de reduzir o diâmetro do feixe de eletrões e produzir um feixe de diâmetro muito reduzido numa determinada região da amostra;
- **Bobinas defletoras**, que são responsáveis pela deflexão do feixe eletrónico e consequente varrimento da região de interesse;



- **Câmara de vácuo**, que é o conjunto de um sistema de detetores e um sistema de visualização da imagem;
- Conjunto de detetores adaptados aos diferentes modos de observação.

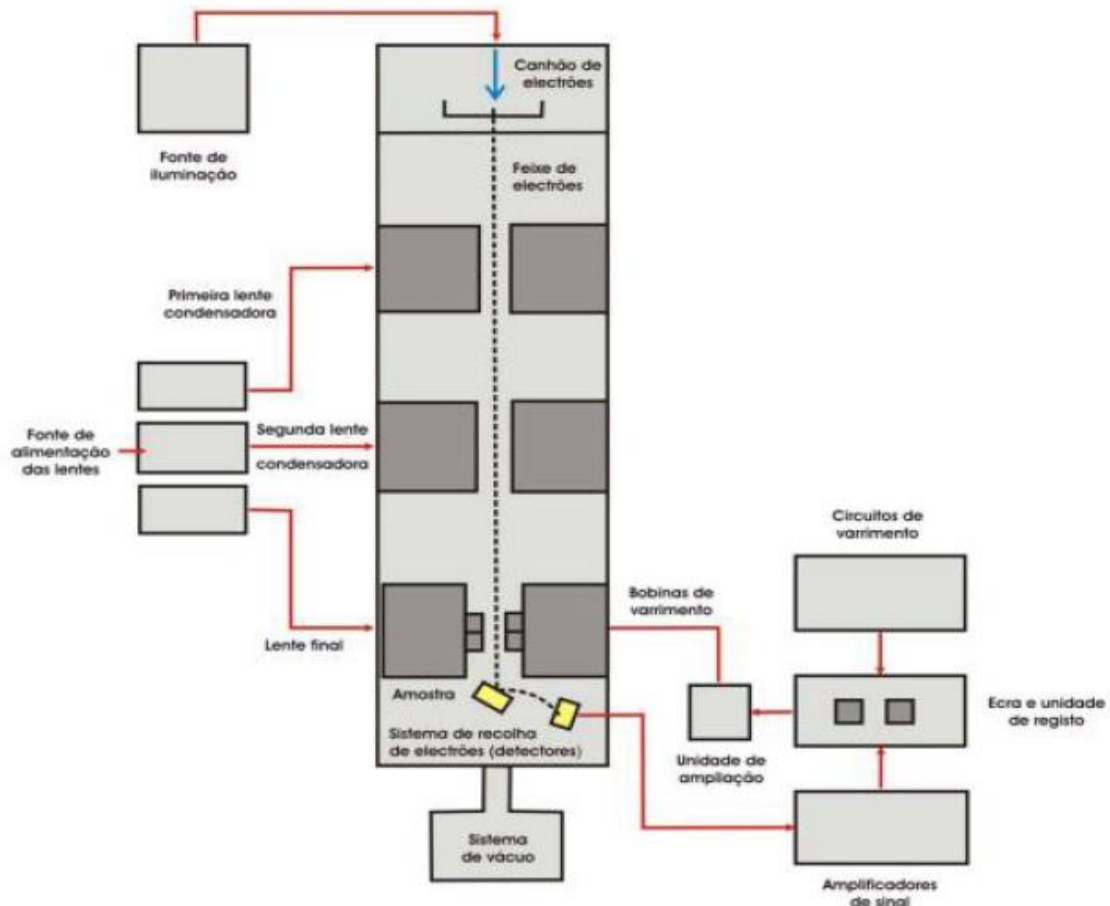


Figura 3.6. Representação esquemática dos principais componentes do SEM [145].

A técnica de SEM consiste na aplicação de um feixe de eletrões com elevada energia, que incide na superfície da amostra. Como resultado da interação do feixe de eletrões com a superfície da amostra, uma série de eletrões, como eletrões secundários, eletrões retrofundidos ou eletrões *Auger*, sofrem difração e são emitidos [155], como mostra a figura 3.7. Cada tipo de eletrão é resultante de um tipo diferente de colisão entre o feixe de eletrões e o núcleo dos átomos da amostra. A captação destes diferentes tipos de radiação fornece informações relativas à topologia (eletrões secundários e retrofundidos) e composição química (eletrões de Auger e raios-X) da amostra [152, 156].

Em termos de aplicabilidade, esta técnica apenas pode ser utilizada para analisar amostras condutoras. No caso de análise de amostras não condutoras é necessária uma preparação prévia das mesmas. Nestes casos, as amostras são cobertas com uma superfície condutora, de modo a evitar a acumulação de cargas superficiais que possam impedir o feixe de atingir a amostra. O processo mais usual passa pela deposição de uma camada de ouro na superfície da amostra.

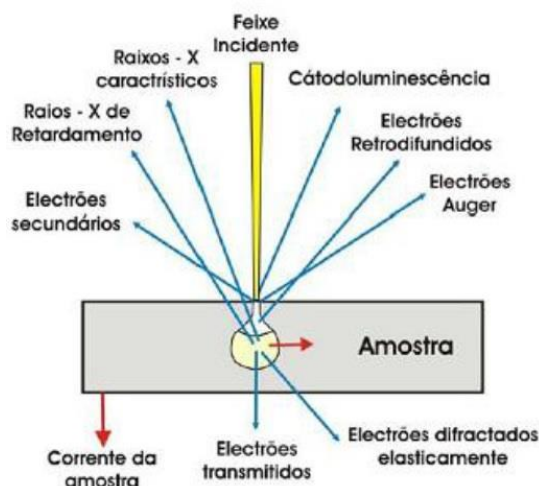


Figura 3.7. Representação esquemática da interação no SEM [149].

As imagens de SEM foram obtidas num microscópio electrónico de marca *Quanta 650 FEG*, com energia de 3 kV e ampliação de 3000x. Para obter estas imagens foi colocada a amostra dentro de um banho de azoto durante cerca de 5 minutos de modo a não gerar deformações, aquando do corte, que influenciassem as imagens obtidas [157]. De seguida retirou-se a amostra do banho de azoto líquido, quebrando-a rapidamente. Com este procedimento foi possível visualizar a microestrutura das membranas, sem que estas ficassem deformadas pelo corte das amostras. Foi também possível, através das imagens obtidas por SEM e com recurso ao programa de análise de imagem *ImageJ*, determinar o tamanho dos poros das amostras.

### 3.4.2. Porosidade

A porosidade das membranas ( $\phi$ ) foi medida com um picnómetro utilizando um procedimento adaptado de trabalhos anteriores [158, 159]. Foi calculada de acordo com a equação 3.7:

$$\phi = \frac{W_2 - W_3 - W_s}{W_1 - W_3} \quad (\text{equação 3.7})$$

em que  $W_1$  representa a massa do picnómetro cheio com etanol,  $W_s$  representa a massa da amostra,  $W_2$  representa a massa do picnómetro com amostra e a adição de etanol, de modo a completar o volume do picnómetro e  $W_3$  representa a massa do picnómetro juntamente com o etanol, após remoção da amostra.

### 3.4.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier em modo reflexão total atenuada

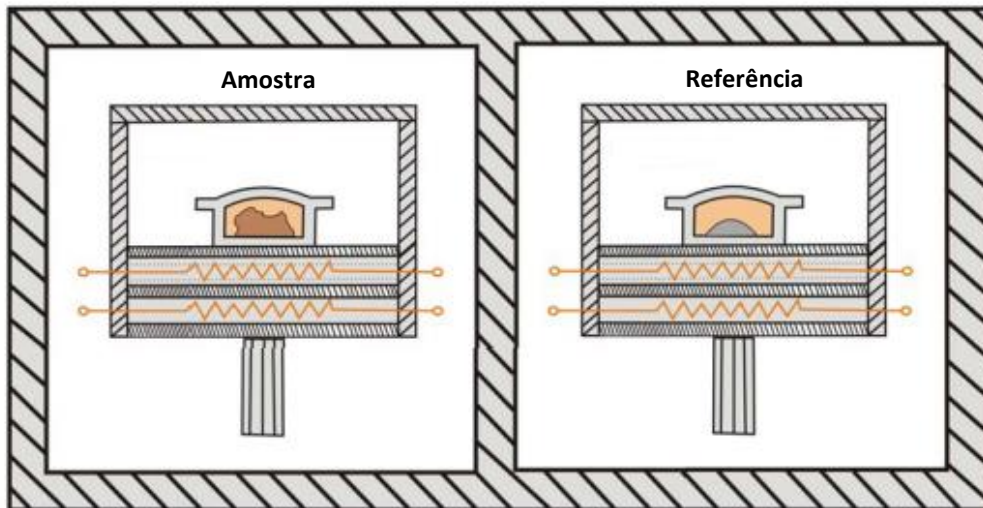
As condições experimentais utilizadas para a caracterização das membranas poliméricas por FTIR foram semelhantes às condições utilizadas para a caracterização do *filler* pela mesma técnica.

As condições e parâmetros experimentais estão descritos no ponto 3.3.1.

### 3.4.4. Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*) é uma técnica analítica que se baseia na medição do fluxo de calor,  $dq/dt$ , e mudança de entalpia, em função da temperatura. A análise térmica de um dado material é uma técnica destrutiva, já que a estrutura e propriedades dessa mesma amostra (por exemplo cristalinidade, morfologia, formação de rede) pode ser alterada durante a avaliação, ao serem recozidas, envelhecidas ou curadas [160].

O aparelho de DSC é constituído por um forno, com atmosfera controlada, onde estão colocados dois cadinhos em compartimentos diferentes, um com a amostra e outro com uma referência, ambos em contacto com um termopar e um sistema de aquecimento, como está representado na figura 3.8. Normalmente é utilizado um cadinho vazio como referência.



**Figura 3.8.** Representação da constituição do forno de um aparelho de DSC (adaptado de [160]).

No decorrer do ensaio é medida a diferença de temperatura entre os dois cadinhos, ambos sujeitos a um fluxo de calor semelhante. Esta diferença deve-se essencialmente à resistência térmica da amostra, que sofre variações em temperaturas específicas, nos momentos de transição de fase, fusão, reações químicas endotérmicas e exotérmicas ou variações de massa da amostra.

A calibração deste equipamento e do seu fluxo de calor é feita com recurso a um material de referência padrão, tais como Hg, In, Bi, Zn, CsCl, entre outros, pois no caso destes materiais os seus pontos de fusão são bem conhecidos. Para análise por DSC, a massa de amostra necessária é bastante reduzida, normalmente poucos miligramas, e deve também estar em contacto com a parte inferior do cadinho [160].

A análise térmica de um polímero geralmente apresenta três momentos típicos deste grupo de compostos: a transição vítrea, a cristalização e a fusão. Estes momentos estão representados na figura 3.9, que traduz um termograma típico de um material polimérico.

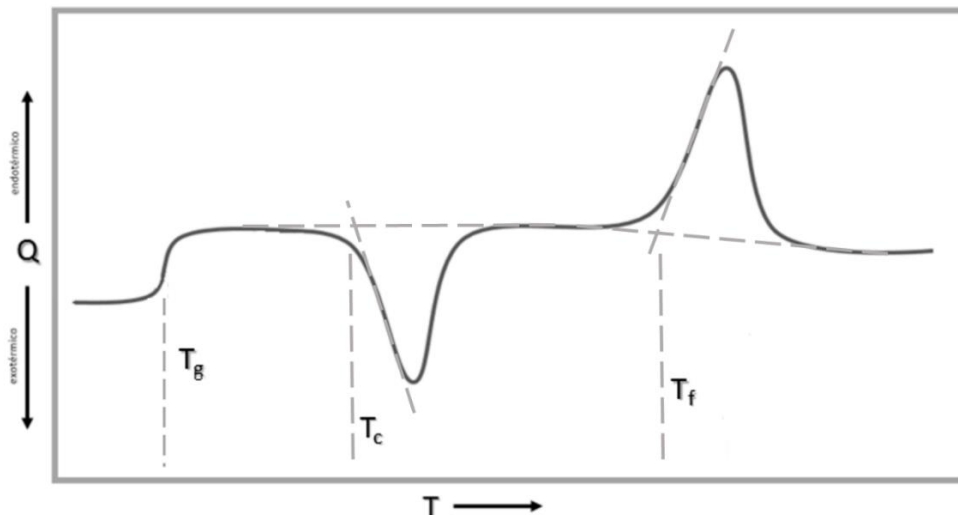


Figura 3.9. Ilustração de uma curva de DSC para uma amostra polimérica (adaptado de [149]).

A transição vítrea ocorre em polímeros amorfos ou em regiões amorfas de polímeros semicristalinos, quando se dá a transformação de um estado viscoso a um estado duro e frágil, ou vice-versa. A temperatura a que ocorre é designada geralmente por  $T_g$  e origina uma mudança da linha de base na curva. Está dependente da taxa de aquecimento, pois o aumento desta taxa desloca a temperatura de transição vítrea para valores superiores. A temperaturas mais elevadas, é possível que ocorra num polímero a sua cristalização, que dá origem a um pico exotérmico. À temperatura a que este fenómeno ocorre dá-se o nome de temperatura de cristalização,  $T_c$ , ocorrendo a valores de temperatura entre a transição vítrea e a fusão do polímero. A uma temperatura ainda mais elevada está representado o pico referente à fusão, sendo a temperatura a que ocorre designada de  $T_f$ , sendo esta uma transição de 1ª ordem.

A entalpia envolvida na fusão,  $\Delta H_f$ , é determinada pela área do pico. Deste modo, a partir dos dados de fluxo de calor e da temperatura é possível determinar o seu valor. Se se comparar este valor com o valor tabelado para uma amostra completamente cristalina é possível obter o grau de cristalinidade da amostra,  $\chi$ . Tendo em conta o polimorfismo do P (VDF-HFP) e prevendo que as amostras obtidas apresentam uma mistura de fases  $\alpha$  e  $\beta$ , o grau de cristalinidade é definido de acordo com a equação 3.8.

$$\chi = \frac{\Delta H_f}{x\Delta H_{\alpha} + y\Delta H_{\beta}} \quad (\text{equação 3.8})$$

em que  $x$  representa a percentagem de fase  $\alpha$  na amostra e  $y$  a percentagem de fase  $\beta$ .  $\Delta H_\alpha$  e  $\Delta H_\beta$  são valores tabelados para amostras com 100 % de cada fase e são 93,04 e 103,4 J/g, respetivamente.

No presente trabalho, para as análises de DSC foi utilizado o equipamento DSC da Perkin-Elmer, sob atmosfera de azoto. A gama de temperatura utilizada foi entre 25 e 200 °C, a qual aumentou a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foram utilizados cadinhos de alumínio.

### 3.4.5. Medição do ângulo de contacto

Uma propriedade importante das membranas é a sua maior ou menor afinidade com a água, ou seja, a maior ou menor hidrofobicidade. A medição do ângulo de contacto tem como objetivo determinar o grau de hidrofobicidade de uma membrana através da deposição de uma gota de água sobre a mesma. Se a membrana for hidrofóbica, o ângulo de contacto entre esta e a gota será muito elevado (superior a 90°), devido à repulsão entre a gota de água e a membrana. Se, pelo contrário, a membrana for hidrofílica, o ângulo de contacto será pequeno (inferior a 90°) [161]. Na figura 3.10 está apresentado um exemplo de um ensaio de medição de ângulo de contacto.

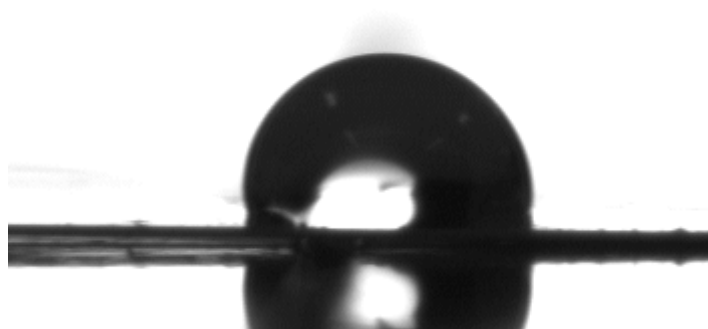


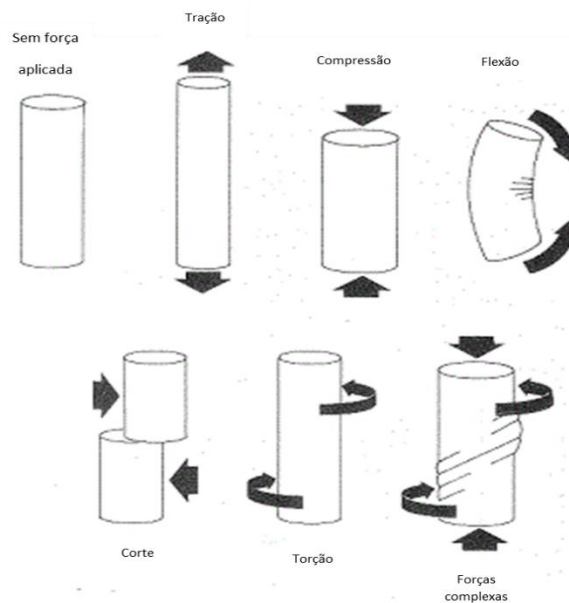
Figura 3.10. Ensaio da técnica de medição de ângulo de contacto.

Neste trabalho, as gotas de água foram depositadas na superfície das amostras por uma seringa Hamilton SYR 500  $\mu$ L 1750N, sendo depositados sobre a amostra 3  $\mu$ L de água ultrapura. As medidas do ângulo de contacto foram realizadas com recurso ao equipamento Dataphysics Contact Angle System OCA, com câmara CCD. O *software* utilizado para a análise foi o SCA20, sendo realizadas 6 medições para cada amostra.

### 3.4.6. Ensaio mecânicos

Os ensaios mecânicos permitem dar a conhecer como os materiais se comportam quando lhes é aplicada uma força, como de tração, compressão, flexão, torsão ou corte. Industrialmente, como forma de controlar a qualidade de produção, e na investigação, como comparação ou seleção de materiais, este tipo de ensaios tem uma ampla aplicabilidade, sendo um meio simples e fácil de obter em muitos casos as propriedades mecânicas dos materiais. Este tipo de ensaios provocam, de uma forma geral, a inutilização do material e, por isso, são classificados como ensaios destrutivos [162].

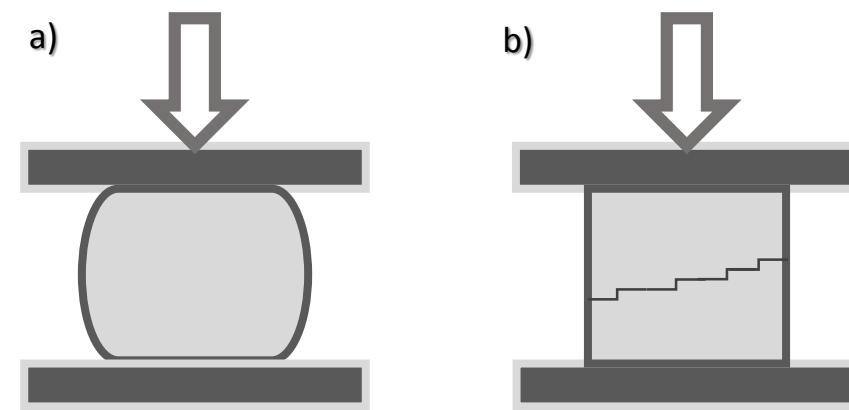
As solicitações aplicáveis a um corpo podem ser classificadas em solicitações simples ou compostas. No primeiro grupo incluem-se forças do tipo tração, compressão, corte, torção ou flexão, como está apresentado na figura 3.11, e são as que produzem forças unidimensionais. As solicitações compostas resultam da combinação de duas ou mais forças simples e conduzem a estados de tensão bi ou tridimensionais [162].



**Figura 3.11.** Tipos fundamentais de forças [adaptado de [162]].

Num ensaio mecânico de compressão, as condições variam consoante o comportamento do material, ou seja, se é dúctil ou frágil. No caso de materiais dúcteis só se determinam, com boa precisão, as propriedades mecânicas relativas à zona elástica, pois é muito difícil medir

parâmetros como a força máxima ou força de rutura. Quando um material dúctil é sujeito a uma força axial de compressão tende, na zona plástica, a elevar a sua secção transversal com o aumento da força de ensaio. Assim, se considerarmos o conceito de tensão (quociente entre a força de ensaio e a área), quando a força aumenta a tensão baixa e, como consequência, a resistência do material sobe. Deste modo, um material metálico dúctil não sofre rutura e fica comprimido em forma de disco, no chamado “efeito de barril”, representado na figura 3.12 [163].



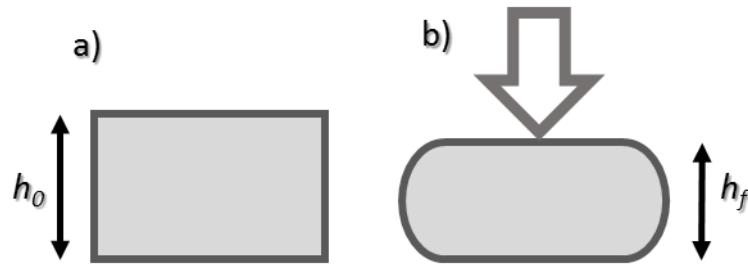
**Figura 3.12.** Esquema de um ensaio de compressão (a) de um material dúctil e (b) de um material frágil (adaptado de [162]).

Nos materiais dúcteis podem determinar-se as propriedades mecânicas referentes à zona elástica (onde é válida a lei de *Hooke*). As propriedades medidas no ensaio de compressão de materiais dúcteis são, normalmente, as seguintes [162]:

- Tensão limite de proporcionalidade;
- Tensão de cedência ou tensão limite convencional de elasticidade;
- Módulo de elasticidade.

Suponha-se um disco de secção cilíndrica com altura  $h_0$ , ao qual é aplicado uma força  $F$  de compressão.





**Figura 3.13.** Disco de secção cilíndrica (a) sem força aplicada e (b) com força aplicada (adaptado de [162]).

A ação da força  $F$  provoca uma reação interior, responsável pelo equilíbrio do disco. Define-se como tensão média ( $\sigma$ ), representada na equação 3.9, a resistência interna de um corpo a uma força exterior aplicada sobre ele, por unidade de área.

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (\text{equação 3.9})$$

em que  $S_0$  representa a área da secção transversal do disco. Sob a ação da força  $F$ , e se o material se comportar elasticamente, o disco sofrerá uma diminuição de altura ( $\Delta h$ ) que será proporcional à força aplicada, de acordo com a lei de *Hooke*, como está demonstrado na equação 3.10.

$$F = K \Delta h \quad (\text{equação 3.10})$$

em que  $K$  representa uma constante elástica, característica de cada material. Define-se deformação linear ( $\varepsilon$ ), representada na equação 3.11, como o quociente entre a variação de altura ( $\Delta h$ ) e a altura inicial ( $h_0$ ).

$$\varepsilon = - \frac{h_f - h_0}{h_0} = \frac{\Delta h}{h_0} \quad (\text{equação 3.11})$$

em que  $h_f$  representa a altura final resultante da aplicação da força  $F$ . A equação 3.9 pode então ser descrita para relacionar a tensão e compressão, desde que entre elas exista proporcionalidade, obtendo-se a equação 3.12.

$$\sigma = E \varepsilon \quad (\text{equação 3.12})$$

A constante elástica, ou módulo de elasticidade ( $E$ ) traduz a inclinação da reta característica do comportamento elástico dos materiais. No seu domínio, a variação de altura e compressão resultante apresentam reversibilidade, ou seja, uma vez retirada a ação força o disco voltará à

sua altura inicial. Se, por outro lado, a amplitude da força aplicada exceder o limite do domínio da lei de *Hooke*, a altura do disco, depois de cessada a ação da força, não será a mesma relativamente à altura inicial. Neste caso, houve deformação plástica.

A caracterização mecânica, em termos de resistência à compressão e módulo de *Young*, de membranas com diâmetro de 6 mm e alturas compreendidas entre os 0,75 e 1,95 mm foi realizada com recurso a um equipamento de ensaios mecânicos Shimadzu AG-IS, deformando-se o material até 15 % da sua altura inicial a uma velocidade de 1 mm/min. Foram realizadas 3 réplicas para cada amostra [164].

### 3.4.7. Teste de fluxo e permeabilidade

A etapa do teste de permeabilidade à água consiste em verificar a variação do fluxo do permeado em função da variação da pressão transmembranar. O fluxo, presente na equação 3.13, define-se como o tempo que um volume certo de solução demora a atravessar a membrana, para uma dada pressão, e pode ser descrito pela equação de *Hagen-Poiseuille*. A pressão transmembranar define-se como a pressão exercida sobre a membrana no momento da passagem da solução.

$$J = \varepsilon_m \frac{dp^2}{32\eta l_p \xi} \Delta P = \frac{dV}{dt} \frac{1}{A_m} \quad (\text{equação 3.13})$$

em que  $J$  é o fluxo de permeado,  $V$  o volume do permeado,  $A_m$  a área da membrana,  $dp$  é o diâmetro do poro,  $l_p$  o comprimento do poro,  $\eta$  a viscosidade do permeado,  $\Delta P$  a diferença de pressão transmembranar,  $\xi$  é a tortuosidade e  $\varepsilon_m$  é a porosidade da membrana.

O fluxo de permeado é diretamente proporcional à diferença de pressão transmembranar aplicada, ou seja, aumentando a pressão o fluxo irá também aumentar. Depois de determinado o fluxo para cada pressão transmembranar, o ajuste entre ambos será linear e o declive da reta será o valor da permeabilidade da membrana. Sendo assim, o estudo do fluxo e permeabilidade foi realizado utilizando uma célula de filtração *Advantec Filter Holder UHP-25*, por contabilização do tempo necessário para que a membrana seja atravessada por 10 mL de água ultrapura, a uma determinada pressão conhecida.

## 3.5. Estudo da eficácia de remoção de arsénio

### 3.5.1. Estudo da eficácia do *filler*

Na 1ª fase do trabalho deu-se o estudo da eficácia da remoção de arsénio por parte do *filler*, sem ainda os introduzir na membrana. Para isso, foram estudadas cinco massas diferentes do *filler* e estabelecida uma relação entre a sua massa e a concentração de arsénio adsorvida.

Sendo assim, foi preparada uma solução padrão de arsénio com concentração  $(100,0 \pm 0,2)$   $\mu\text{g/L}$ , por diluição de uma solução padrão comercial com concentração  $(1000 \pm 1)$   $\text{mg/L}$ . O procedimento está apresentado na tabela 3.3. Em todas as soluções preparadas, o volume foi perfeito com água ultrapura acidificada com ácido nítrico 10 %. O cálculo do erro associado à solução padrão de arsénio encontra-se no Anexo II.

**Tabela 3.3.** Procedimento para a preparação da solução padrão de arsénio e respetivos erros.

	Concentração da solução	$V_{\text{pipetado}} \pm \Delta V_{\text{pipetado}} (\mu\text{L})$	$V_{\text{final}} \pm \Delta V_{\text{final}} (\text{mL})$
Solução inicial	$(1000 \pm 1)$ $\text{mg/L}$	$100,0 \pm 0,9$	-
Solução final	$(100,0 \pm 0,9)$ $\mu\text{g/L}$	-	$1000,0 \pm 0,4$

Para proporcionar o contacto entre o *filler* e o arsénio foi adicionado  $(100,0 \pm 0,1)$  mL da solução padrão de arsénio a cada gobelé com as diferentes massas de *bayerite*, sendo a solução sujeita a um banho de ultrassons durante 60 minutos. Após este período de tempo cada solução foi colocada sob agitação, seguindo o seguinte procedimento: 2 minutos em agitação rápida, 15 minutos em agitação lenta e 30 minutos em repouso. Posteriormente, as soluções foram filtradas sob vácuo, com filtros de acetato de celulose EZ-Pak Membrane Filters (47 mm; 0,45  $\mu\text{m}$ ), provenientes da Milipore, S.A., de modo a remover todo o *filler* da solução. A representação esquemática do procedimento experimental deste estudo está representado na figura 3.14. A solução resultante foi analisada para avaliar a quantidade de arsénio ainda presente, ou seja, a quantidade do mesmo que não se ligou ao *filler*.

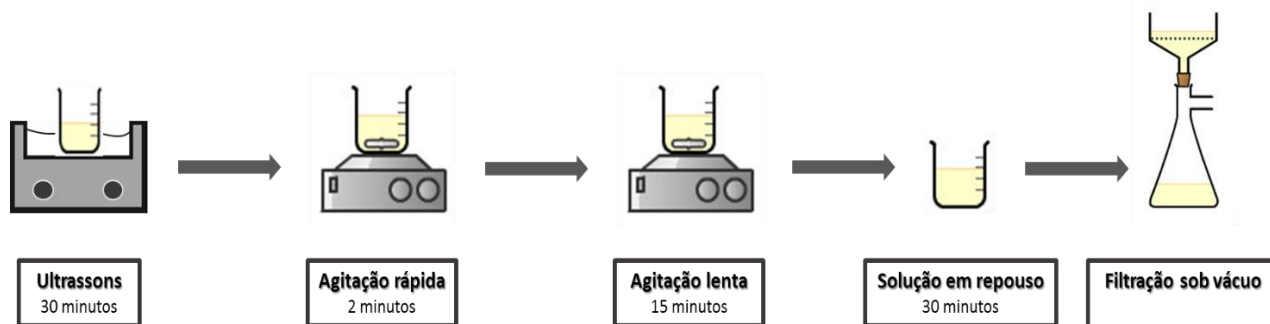


Figura 3.14. Representação esquemática do procedimento experimental para o estudo da eficácia do *filler*.

### 3.5.2. Estudo da eficácia das membranas poliméricas

Na 2ª fase avaliou-se a eficácia de remoção de arsénio pelas membranas com *filler* e a comparação dos resultados com os obtidos na fase anterior. Para isso, foram estudadas cinco concentrações diferentes de *filler*, introduzidos na membrana pelo procedimento descrito no ponto 3.2. Neste estudo estabeleceu-se uma relação entre a quantidade de *bayerite* presente na membrana e a concentração de arsénio removida da solução padrão, bem como estabelecida uma comparação com a perda natural de eficácia relativamente à fase anterior.

Foi então preparada uma solução padrão de arsénio com concentração  $(100,0 \pm 0,9) \mu\text{g/L}$  por diluição de uma solução padrão comercial de arsénio com concentração  $(1000 \pm 1) \text{mg/L}$ , como está apresentado na tabela 3.3.

As membranas preparadas foram colocadas numa célula de filtração *Advantec Filter Holder UHP-25*, com capacidade para 10 mL, o qual está ilustrado na figura 3.15. No equipamento apresentado, as membranas poliméricas foram colocadas na base em contacto permanente com a solução padrão de arsénio e em constante agitação magnética, por forma a promover o contacto entre partículas de *filler* e arsénio. Após 2 minutos de agitação, o sistema foi colocado sobre pressão ( $\approx 1 \text{bar}$ ) de um gás inerte, árgon, para ocorrer a passagem da solução através da membrana. O filtrado foi recolhido em frascos de plástico com tampa azul de 500 mL. Este filtrado foi analisado para avaliar a quantidade de arsénio ainda presente, ou seja, a quantidade do mesmo que não ficou retido na membrana.



**Figura 3.15.** Equipamento de filtração utilizado no estudo da eficácia da membrana polimérica na remoção de arsênio.

## 3.6. Quantificação de Arsênio

### 3.6.1. Amostragem e armazenamento

As amostras para a determinação de arsênio foram recolhidas em frascos de plástico com tampa azul de 500 mL. Este material, antes de ser colocado a uso, é descontaminado com uma solução de ácido nítrico 10 % (v/v). O material permanece em contacto com o ácido durante pelo menos 24 horas, sendo depois enxaguado com água ultrapura [165, 166].

Para o armazenamento, é adicionado a cada amostra 2,5 mL de ácido nítrico *suprapur* à chegada ao laboratório.

### 3.6.2. Descontaminação de material

Todo o material de vidro, graduado e volumétrico, foi descontaminado com uma solução de ácido nítrico 10 %, estando mergulhado nesta solução pelo menos 24 horas. Após este período, foi enxaguado com água ultrapura. Os copos de reagentes e amostras para o injetor automático do espectrómetro de absorção atômica, bem como as pontas de micropipetas, foram descontaminados seguindo o mesmo procedimento [165, 166].

### **3.6.3. Preparação de soluções**

Todas as soluções foram preparadas seguindo um procedimento interno adotado pela empresa *Águas do Noroeste, S. A* [166].

#### **Solução comercial de nitrato de níquel**

A solução de nitrato de níquel, utilizada como modificador de matriz, foi preparada por diluição de uma solução comercial de nitrato de níquel.

Para se preparar esta solução mediu-se com uma micropipeta ( $2,0 \pm 0,6$ ) mL da solução comercial para um balão volumétrico de ( $100,0 \pm 0,1$ ) mL. O volume do balão foi perfeito com água ultrapura acidificada com 0,1 % de ácido nítrico.

#### **Solução padrão mãe de arsênio para curva de calibração**

A solução padrão de arsênio utilizada para a elaboração da curva de calibração (CC), com concentração ( $1000 \pm 1$ )  $\mu\text{g/L}$ , foi preparada por diluição de uma solução padrão comercial com concentração ( $1000 \pm 1$ )  $\text{mg/L}$ .

Para isso mediu-se, com uma micropipeta, ( $1,0000 \pm 0,0006$ ) mL da solução padrão comercial para um balão volumétrico de ( $1000,0 \pm 0,4$ ) mL. O volume foi perfeito com água ultrapura acidificada com 0,1 % de ácido nítrico.

#### **Solução padrão de arsênio para CC**

A solução padrão mãe de arsênio utilizada para a elaboração da curva de calibração, com concentração ( $15,00 \pm 0,03$ )  $\mu\text{g/L}$ , foi preparada por diluição da solução padrão de arsênio para a curva de calibração.

Para isso, mediu-se com uma micropipeta ( $750,0 \pm 0,6$ )  $\mu\text{L}$  da solução padrão mãe de arsênio para CC para um balão volumétrico de ( $50,00 \pm 0,06$ ) mL. O volume foi perfeito com água ultrapura acidificada com 0,1 % de ácido nítrico.

### **Solução padrão mãe de arsênio para controlo de qualidade**

A solução padrão de arsênio utilizada para o controlo de qualidade (CQ), com concentração  $(1000 \pm 1) \mu\text{g/L}$ , foi preparada seguindo o mesmo procedimento da preparação da solução padrão mãe de arsênio para a curva de calibração.

### **Soluções padrão de arsênio para CQ**

Foram preparadas 3 soluções padrão de arsênio para CQ, todas por diluição da solução preparada no ponto anterior.

Para a solução com concentração  $(3,000 \pm 0,008) \mu\text{g/L}$  mediu-se, com uma micropipeta,  $(300,0 \pm 0,7) \mu\text{L}$  da solução mãe para um balão de  $(100,0 \pm 0,1) \text{mL}$ . Para a solução com concentração  $(9,00 \pm 0,01) \mu\text{g/L}$  mediu-se  $(900,0 \pm 0,6) \mu\text{L}$  também para um balão de  $(100,0 \pm 0,1) \text{mL}$ . Para a solução com concentração  $(15,00 \pm 0,03) \mu\text{g/L}$  mediu-se  $(750,0 \pm 0,6) \mu\text{L}$  para um balão volumétrico de  $(50,00 \pm 0,06) \text{mL}$ . Em todos os casos descritos, o volume do balão foi perfeito com água ultrapura acidificada com 0,1 % de ácido nítrico.

### **Solução de arsênio para ensaio de recuperação**

A solução de arsênio preparada para o ensaio de recuperação foi preparada utilizando uma amostra, com concentração desconhecida. Para isso adicionou-se  $(600,0 \pm 0,7) \mu\text{L}$  da solução padrão mãe de arsênio para CQ a um volume final de  $(100,0 \pm 0,1) \text{mL}$  de uma amostra aleatória.

## **3.6.4. Espectroscopia de absorção atômica – forno de grafite**

A concentração de íons de arsênio, em solução aquosa, foi determinada por espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite (EAAFG).

Esta é uma técnica de análise bastante utilizada para determinar qualitativa e quantitativamente a presença de metais em soluções, especialmente quando estes estão presentes em pequenas concentrações. Confere limites de deteção extremamente reduzidos (na ordem do *ppb*) utilizando volumes de amostra pequenos (entre 5 e 50  $\mu\text{L}$ ). No entanto, é uma técnica muito sujeita a contaminações e interferências de matriz e de background, a sua gama de trabalho é muito restrita.

O princípio do método baseia-se em determinar a presença e quantidade de um determinado metal presente numa solução aquosa, recorrendo à absorção de radiação eletromagnética por parte dos eletrões. Consequentemente, estes eletrões sofrem um salto quântico ao serem excitados por uma fonte de energia, como o forno de grafite no caso desta técnica. Depois do salto quântico, os eletrões têm tendência a voltar ao seu estado fundamental, libertando energia na forma de fóton. Por sua vez, o fóton absorve radiação ultravioleta emitida pela fonte específica, o cátodo oco, do elemento metálico. Por este método eliminam-se possíveis interferências, já que eletrões de outros átomos que também sofram um salto quântico não absorverão radiação no seu regresso ao estado fundamental, pois apenas absorvem radiação com comprimentos de onda específicos do seu próprio metal [167].

No entanto, este método pode apresentar algumas limitações relativas a interferências, podendo estas resultar de absorção molecular ou de efeitos de matriz. O primeiro caso acontece quando componentes da matriz da amostra se volatilizam durante a atomização, resultando numa absorção de banda larga.

Para o segundo caso, a utilização de modificadores de matriz pode ser útil na minimização de interferências e no aumento da sensibilidade analítica. A sua utilidade pode ser determinada através da avaliação da recuperação de uma amostra com uma adição conhecida de padrão do analito a determinar. Se a taxa de recuperação for próxima de 100 %, então a matriz da amostra não afeta a análise. Alguns modificadores realçam a remoção de matriz, isolando o metal, enquanto outros inibem a volatilização do metal, permitindo a utilização de temperaturas mais elevadas e o aumento da eficiência da remoção da matriz.

Normalmente, as determinações são feitas através do aquecimento da amostra em três ou mais etapas. Na primeira, uma corrente de baixa intensidade aquece o tubo de grafite de modo a secar a amostra. Na segunda etapa, o tubo de grafite é levado a uma temperatura intermédia, que destrói a matéria orgânica e volatiliza outros componentes da matriz. Finalmente, uma corrente de elevada intensidade aquece o tubo a uma temperatura que atomiza o elemento a ser determinado. Todo este processo ocorre em atmosfera inerte. Entre as atomizações consecutivas há uma fase de arrefecimento e limpeza do tubo de grafite. Depois da atomização, quando se dá o retorno ao estado fundamental, o vapor atómico resultante absorve radiação monocromática proveniente da fonte, sendo depois medida a intensidade da radiação transmitida por um detetor fotoelétrico [168].

A constituição de um equipamento de EAAFG está apresentada na figura 3.16, e é constituído por [167]:



- **Atomizador**, uma câmara de grafite, que tem como objetivos excitar os elementos sem os ionizar, atomizar todos os elementos a analisar e remover totalmente o analito da matriz para minimizar interferências, entre outros;
- **Fonte de radiação**, uma lâmpada de cátodo oco, usada para emitir uma fonte com um comprimento de onda específico que apenas o analito consegue absorver. Utiliza-se uma fonte de radiação para cada elemento;
- **Monocromador**, usado para separar a risca de absorção de interesse das outras riscas emitidas pela lâmpada de cátodo oco e por outros elementos do atomizador;
- **Detetor**;
- **Amplificador**;
- **Software de leitura dos dados**.

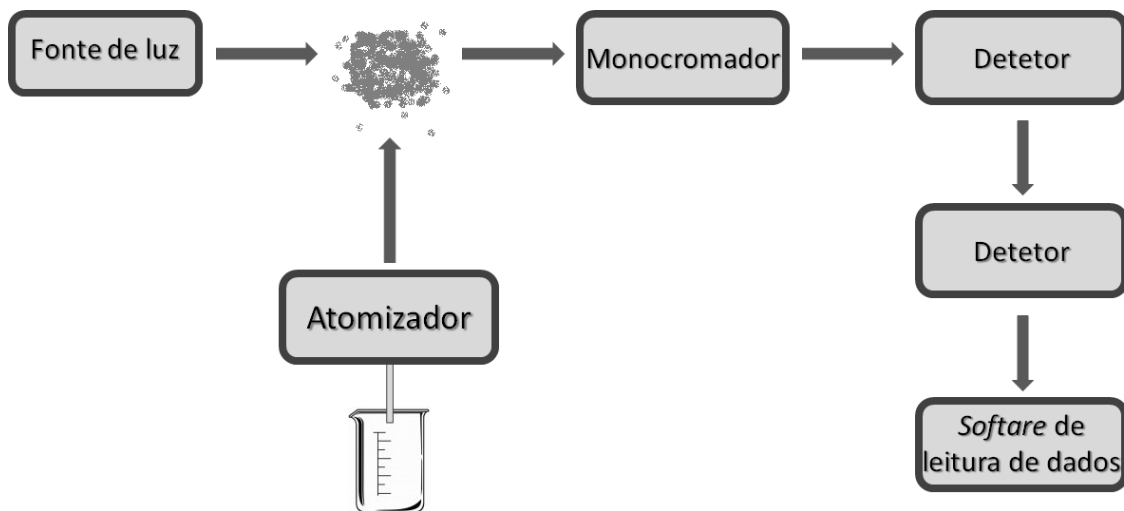


Figura 3.16. Representação esquemática dos principais componentes do EAAFG.

A lei de Lambert-Beer, expressa na equação 3.14, mostra a relação entre a transmissão de luz através de uma substância e a concentração da mesma.

$$A = \epsilon lc \quad (\text{equação 3.14})$$

em que  $A$  representa a absorvância,  $\epsilon$  representa a absortividade molar,  $l$  representa o percurso ótico e  $c$  a concentração do analito.

Deste modo, é possível deduzir-se a concentração de uma substância a partir da quantidade de luz transmitida. O inverso da transmitância está relacionado logaritmicamente com a

absorvância, que é diretamente proporcional à densidade numérica de átomos vaporizados no estado fundamental em relação a uma gama limitada de concentrações.

No presente trabalho a quantificação de arsénio foi realizada com recurso a um espectrómetro *Thermo M Series AA Spectrometer*, acoplado a um forno de grafite *Thermo GF95Z Zeeman Furnace*.

As condições de análise, tais como o comprimento de onda utilizado e o programa de temperatura, são apresentadas na tabela 3.4.

**Tabela 3.4.** Condições de análise utilizadas por EAAFG.

Parâmetro	Valor
Comprimento de onda (nm)	193,7
Temperatura de secagem (°C)	100
Temperatura de pirólise (°C)	1200
Temperatura de atomização (°C)	2600
Temperatura de limpeza (°C)	2800
Cuvete	Cuvete Revestida

### 3.6.5. Validação da curva de calibração

Na análise de arsénio pelo método de EAAFG, a curva de calibração é preparada diariamente por diluição automática da solução padrão mãe (15,00 µg/L) em mais 5 soluções padrão: 0,00; 3,00; 6,00; 9,00; 12,00 µg/L. Estas soluções padrão compõem a gama de concentrações, intervalo de concentrações das soluções padrão analisadas [166].

São controlados o branco da curva de calibração, o coeficiente de correlação ( $r^2$ ) e a concentração característica associada à curva de calibração. Foi definido que o coeficiente de correlação tem de ser igual ou superior a 0,995. O valor do branco foi definido como tendo que

ser inferior a 1/3 do valor da absorvância do primeiro padrão da curva de calibração. Para a concentração característica foi definido um intervalo de 20 % em torno do valor médio para o analito.

Para além do controlo efetuado e acima descrito, as curvas de calibração são controladas com três padrões preparados de forma independente. Na tabela 3.5 apresentam-se as frequências e os critérios de aceitação de cada um dos padrões.

**Tabela 3.5.** Frequência e critérios de avaliação dos padrões de controlo de qualidade.

Padrão controlo de qualidade ( $\mu\text{g/L}$ )	Frequência	Crítérios de avaliação (%)
3,00	Um por série de trabalho	$\pm 20$
9,00	Um de dez em dez amostras e no final da série de trabalho	$\pm 15$
15,00	Uma por série de trabalho	$\pm 10$

### 3.6.6. Material de Referência Certificado

Um material de referência certificado (MRC) é um material ou substância com uma propriedade de tal forma bem definida que pode ser utilizada para a calibração de um equipamento, avaliação de um método ou atribuição de valores a materiais. A utilização de um MRC está relacionada com a avaliação da exatidão do método, considerado um dos parâmetros de desempenho. Segundo o procedimento da empresa Águas do Noroeste, S. A. o método é considerado exato se o valor obtido para o MRC compreender o intervalo de valores do valor definido no MRC  $\pm 2s$  [166].

O MRC utilizado neste trabalho consiste numa amostra natural retirada do lago Ontário, no Canadá, com concentração conhecida de arsénio ( $8,2 \pm 0,7 \mu\text{g/L}$ ).



# **CAPÍTULO 4**

**RESULTADOS E**

**DISCUSSÃO**



O estudo relativo da remoção de arsénio em água pode dividir-se em duas fases. A primeira é referente à caracterização do *filler* e das membranas poliméricas. A segunda diz respeito ao estudo da eficácia do *filler* na adsorção de arsénio e da eficácia das membranas poliméricas na remoção de arsénio em água.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo das duas fases anteriormente apresentadas, tendo como finalidade retirar possíveis conclusões relativamente ao trabalho efetuado.

## 4.1. Caracterização do *filler*

### 4.1.1. Estrutura molecular

A figura 4.1 apresenta o espetro de FTIR-ATR do  $\alpha$ -trihidróxido de alumínio, a *bayerite*.

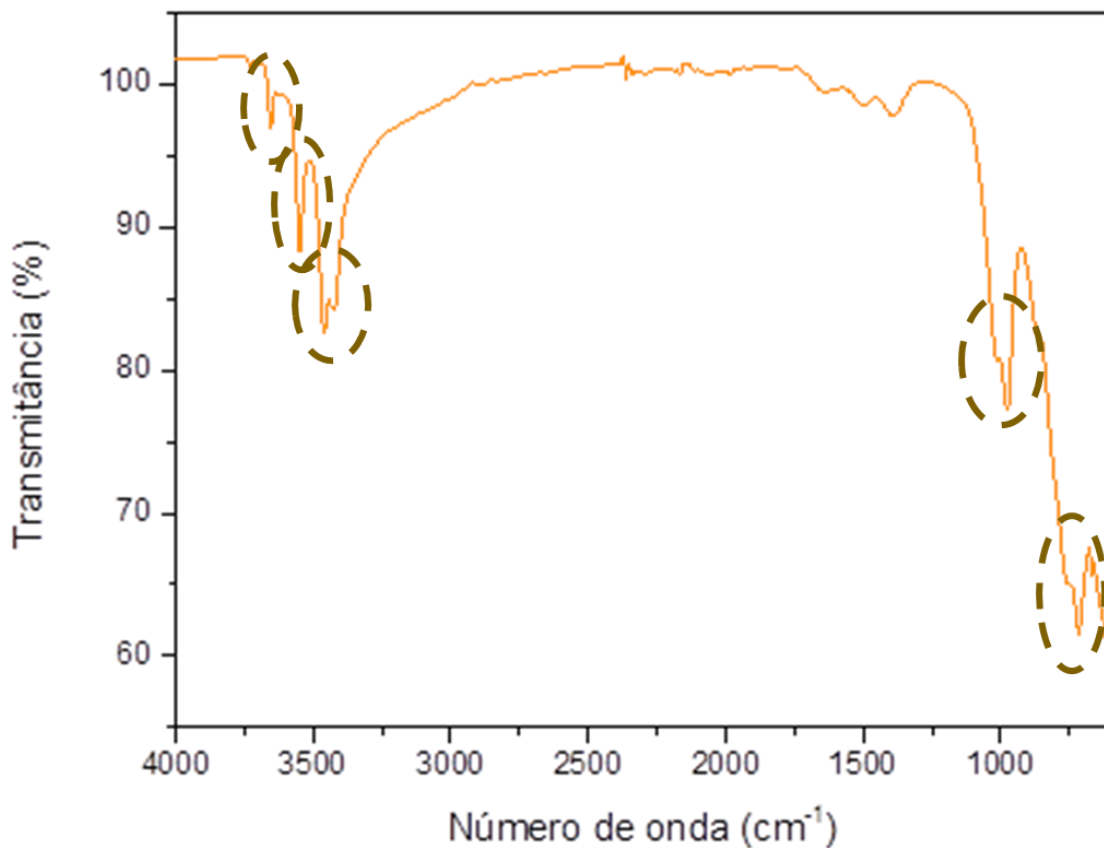


Figura 4.1. Espetro de FTIR-ATR da *bayerite*.

Através da análise do espectro da figura 4.1 é possível identificar várias bandas identificativas da *bayerite*. As bandas obtidas, os seus números de onda e vibração respetiva encontram-se apresentados na tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Modos de vibração característicos da *bayerite*.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Modo de vibração	Referência
713	Estiramento da ligação Al-O	[139, 169]
972	Deformação das ligações O-H	[170, 171]
1016		
2167	Estiramento simétrico da ligação AlO-H	[172]
3421	Estiramento das ligações O-H	[170, 171]
3432		
3459		
3546	Ligações -OH diméricas	[173]
3652	Grupos -OH terminais	[172]

Todas as bandas obtidas no espectro e apresentadas na tabela 4.1 são coincidentes com as bandas apresentadas na literatura, já que as bandas a valores de número de onda próximos de 3427, 3440-3442, 3465-3477 e 3655 cm<sup>-1</sup> são características do hidróxido de alumínio do tipo *bayerite*. Relativamente às bandas presentes a números de onda mais baixos são também coincidentes os valores obtidos com os valores tabelados. Pela análise da tabela 4.1 é também possível fazer uma distinção entre os grupos OH que são terminais ou que estão ligados, pelas bandas presentes a 3652 e 3546, respetivamente. Verifica-se que a intensidade da banda correspondente aos grupos OH terminais tem uma menor intensidade que a banda correspondente aos grupos OH ligados, significando que estes se encontram ligados entre si por ligações diméricas [172, 173]. Este dado implica, portanto, a etapa de dispersão da *bayerite* antes da sua incorporação na membrana.



#### 4.1.2. Estrutura cristalina

A figura 4.2 ilustra o difratograma obtido por difração de raios-X do *filler* utilizado, a *bayerite*.

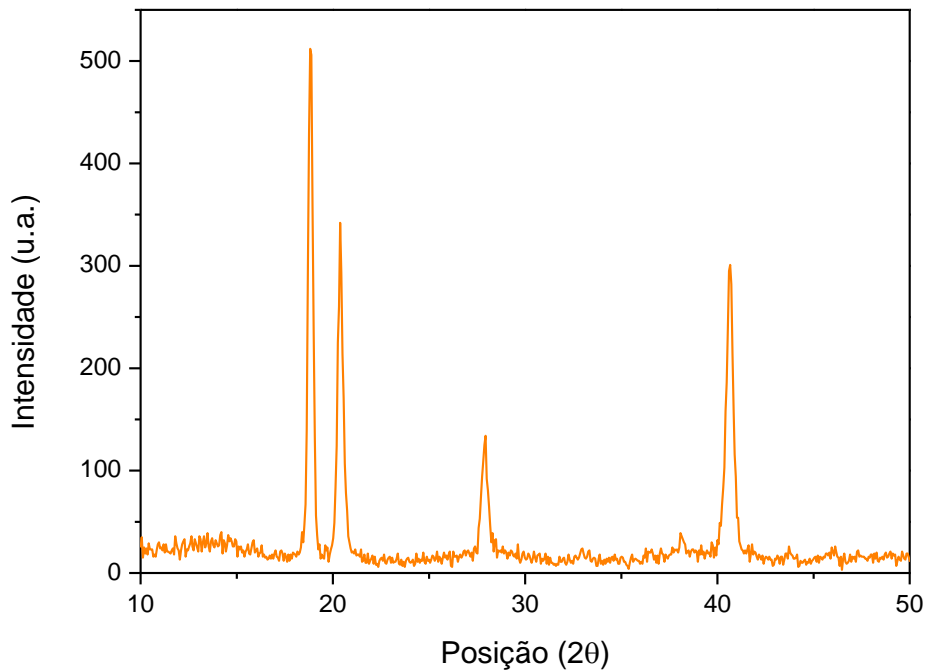


Figura 4.2. Difratograma de raios-X da *bayerite*.

Pela análise da figura 4.2 é possível estudar a estrutura cristalina da *bayerite*, ao efetuar uma comparação entre o difratograma obtido e uma base de dados. Esta comparação confirmou que o difratograma era correspondente à *bayerite*.

Através da análise do difratograma de raio-X da *bayerite* verifica-se a existência de dois picos de intensidade elevada a valores de  $2\theta$  perto de  $20^\circ$ . O primeiro pico, a  $18,8^\circ$ , é o pico de maior intensidade e característico da *bayerite*, sendo referente aos valores de *hkl* (índices de *Miller*) 001. O valor obtido pelo difratograma é coincidente com a literatura, que também refere este pico como característico da *bayerite* [139]. A  $20,4^\circ$  está presente um pico de intensidade média referente aos valores de *hkl* 110, também de acordo com a literatura [174]. Na posição  $27,9^\circ$  está presente um pico de baixa intensidade referente aos valores *hkl* 111 e a  $40,7^\circ$  outro, mas de intensidade média, referente aos valores *hkl* 131. Ambos os picos e respetivos valores de índice de *Miller* estão de acordo com a literatura [139, 174].

Também através do difratograma é possível estimar o tamanho das partículas, recorrendo à equação de *Scherrer*, indicada no capítulo 3. O cálculo foi efetuado recorrendo ao pico de maior intensidade, ou seja, o pico a  $18,8^\circ$  e foi possível concluir que as partículas apresentam um tamanho de 38,6 nm.

## 4.2. Caracterização das membranas poliméricas

### 4.2.1. Morfologia

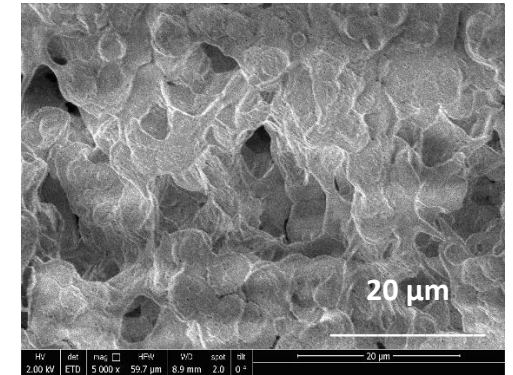
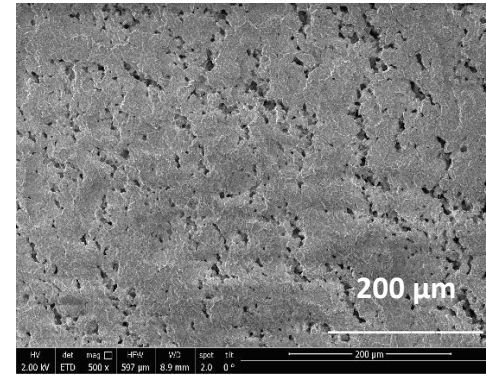
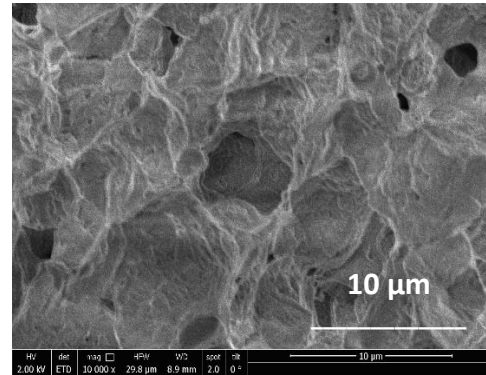
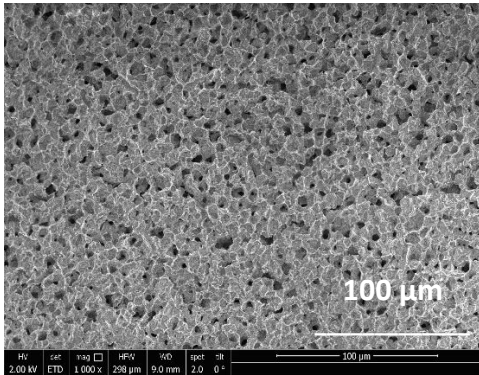
Com o objetivo de analisar a microestrutura das membranas e a influência que a introdução das partículas de *bayerite* têm na mesma, tornou-se importante caracterizar as amostras pela técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Esta técnica possibilita também a análise relativa à dispersão das partículas de *bayerite* na matriz polimérica.

A figura 4.3 representa as imagens obtidas através da análise superficial e do corte transversal das membranas de P(VDF-HFP).

Corte

Superfície

5 %, 0/1



10 %, 0/1

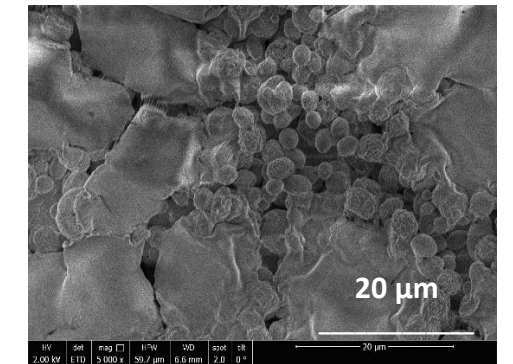
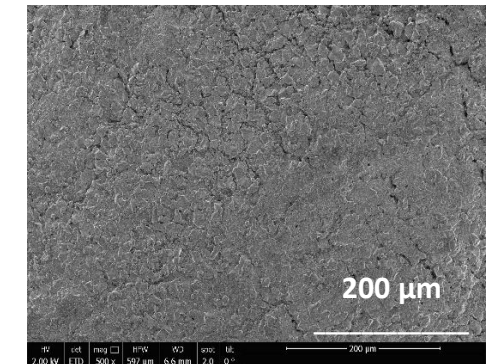
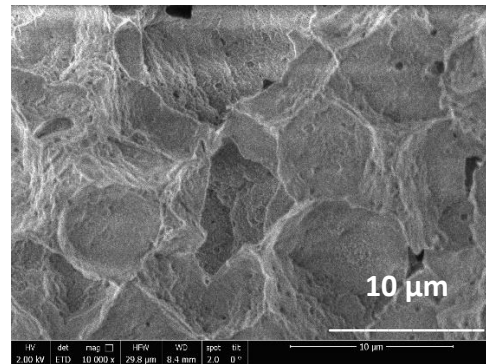
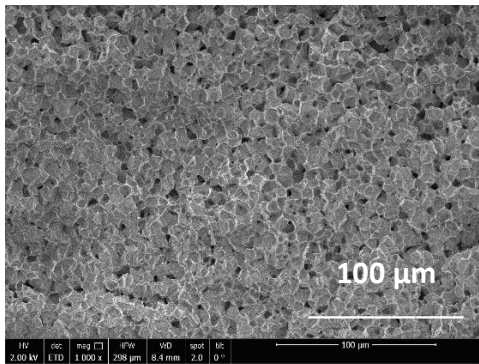


Figura 4.3. Imagens de SEM obtidas pela análise superficial e corte transversal das membranas de P(VDF-HFP) com percentagens de polímero/solvente de 5 e 10 %. As imagens foram obtidas com ampliações de 500x, 1000x, 5000x e 10000x.

Pela análise das imagens de SEM obtidas para as amostras de 5 e 10 % observa-se que a microestrutura da membrana não é afetada pela percentagem polímero/solvente. Em ambos os casos, as imagens em corte mostram poros bem definidos e com tamanho de poro semelhante entre elas, como está apresentado na figura 4.4. Nesta imagem é possível observar as diferenças no tamanho de poros entre as amostras de 5 e 10 %, sendo que em ambas o tamanho de poro está no intervalo 2 – 8  $\mu\text{m}$ . O tamanho de poro médio para ambas as membranas é de cerca de 6  $\mu\text{m}$ , como se verifica também na figura 4.4. As imagens de SEM superficiais mostram maiores diferenças entre as duas amostras. A amostra 5 %, 0/1 apresenta uma superfície mais porosa, o que é considerado normal em virtude da menor quantidade de polímero. Já a amostra 10 %, 0/1 apresenta uma superfície mais compacta e, com maior ampliação, é possível observar a formação de estruturas esféricas, o que não se observa na amostra 5 %, 0/1. É possível verificar também que pela técnica de SEM não foi possível visualizar as nanopartículas de *bayerite*, devido ao seu reduzido tamanho.

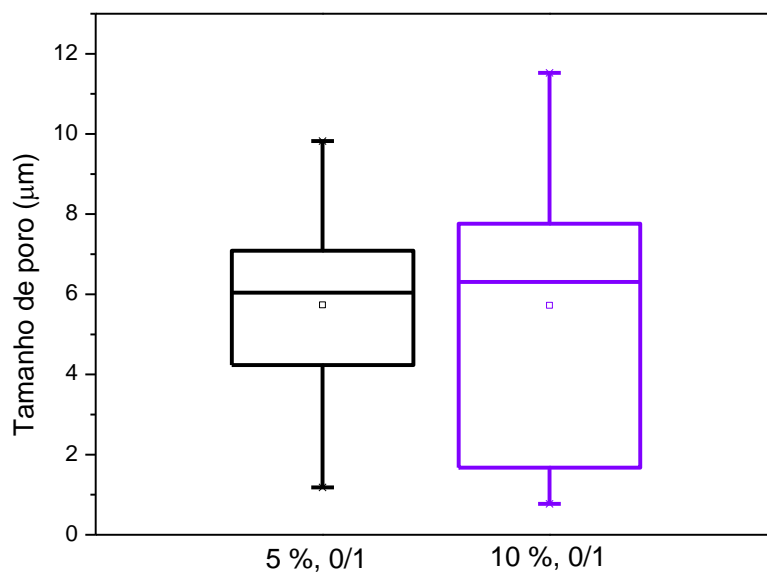


Figura 4.4. Tamanho de poro obtido para as amostras 5 % 0/1 e 10 % 0/1.

## 4.2.2. Porosidade

A figura 4.5 apresenta os resultados obtidos para a porosidade para as membranas de P(VDF-HFP) com 5 e 10 % de percentagem polímero/solvente, sem adição de *bayerite*.

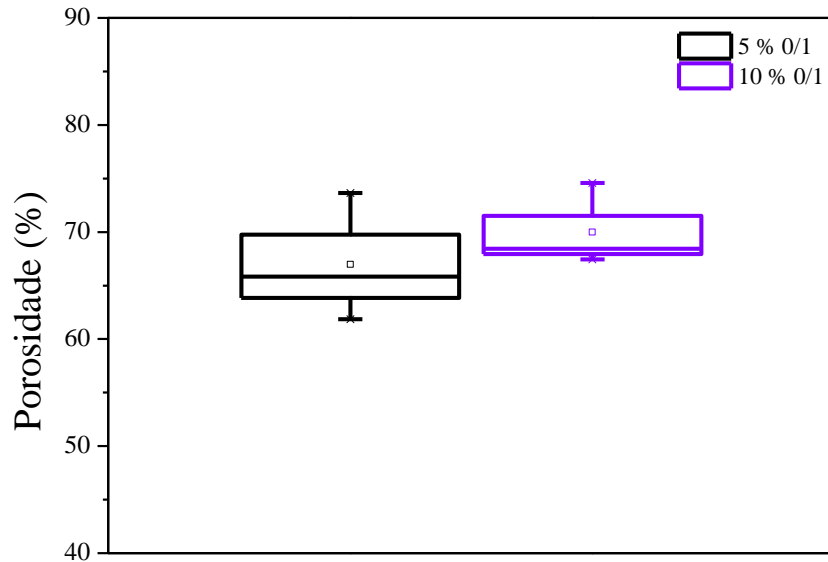


Figura 4.5. Porosidade obtida para as amostras 5 % 0/1 e 10 % 0/1.

Pela análise da figura 4.5 é possível verificar que a porosidade não é significativamente afetada pela variação da percentagem de polímero na membrana. Para a amostra 5 % 0/1 o valor médio de porosidade é de 65 % enquanto para a amostra 10 % 0/1 é de 68 %. Embora haja um ligeiro aumento da porosidade quando se aumenta a percentagem de polímero na membrana, esta diferença encontra-se dentro do erro e portanto não é significativo e não altera as propriedades estruturais da membrana.

Sendo a microestrutura das membranas independente da percentagem polímero/solvente, como está demonstrado nas figuras 4.3 e 4.4, as membranas com *bayerite* foram preparadas tendo como percentagem polímero/solvente 5 %. Esta escolha tem por base as propriedades estruturais das membranas, que como são idênticas permite optar por uma solução mais económica.

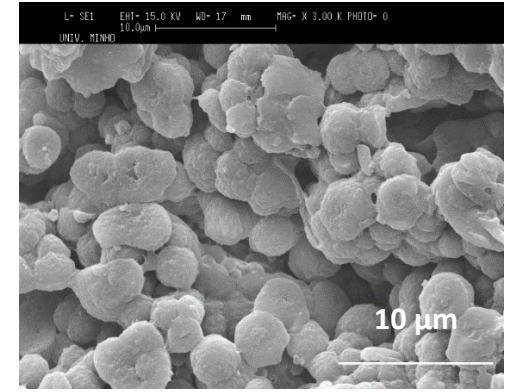
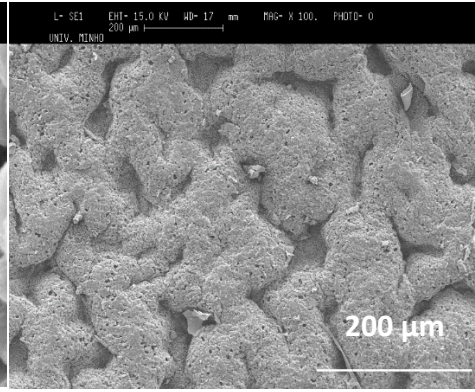
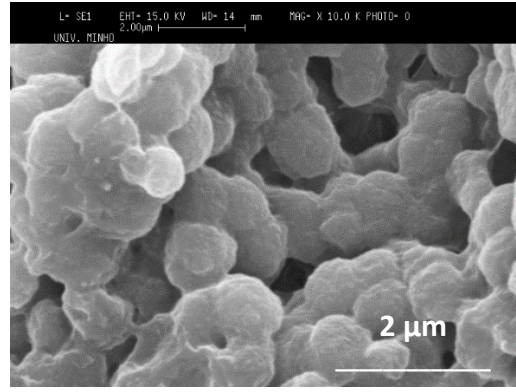
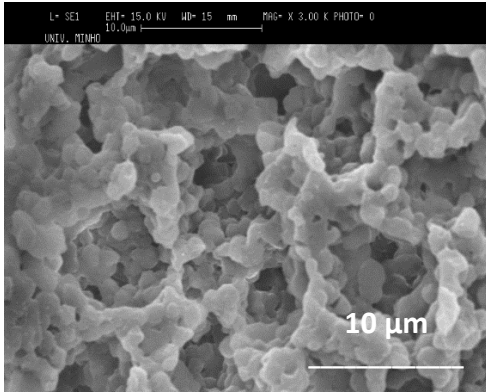
As imagens de SEM das membranas de P(VDF-HFP)/*bayerite* estão apresentadas na figura 4.6.



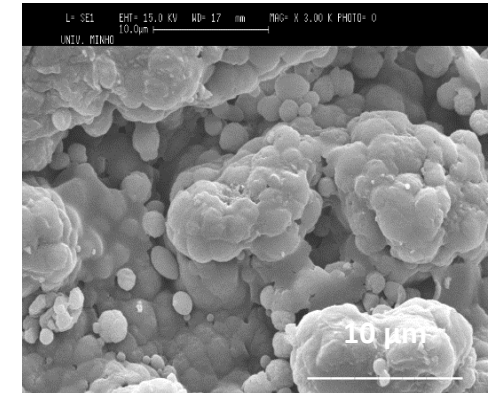
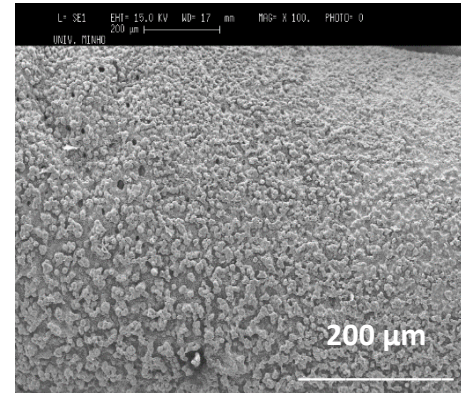
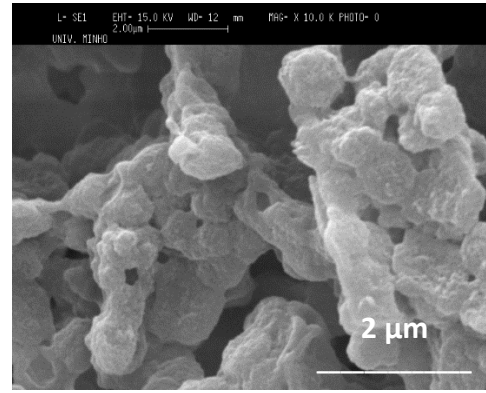
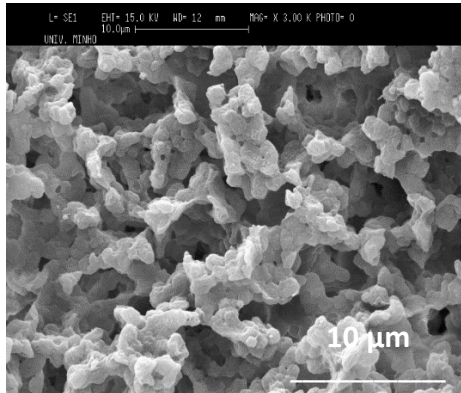
Corte

Superfície

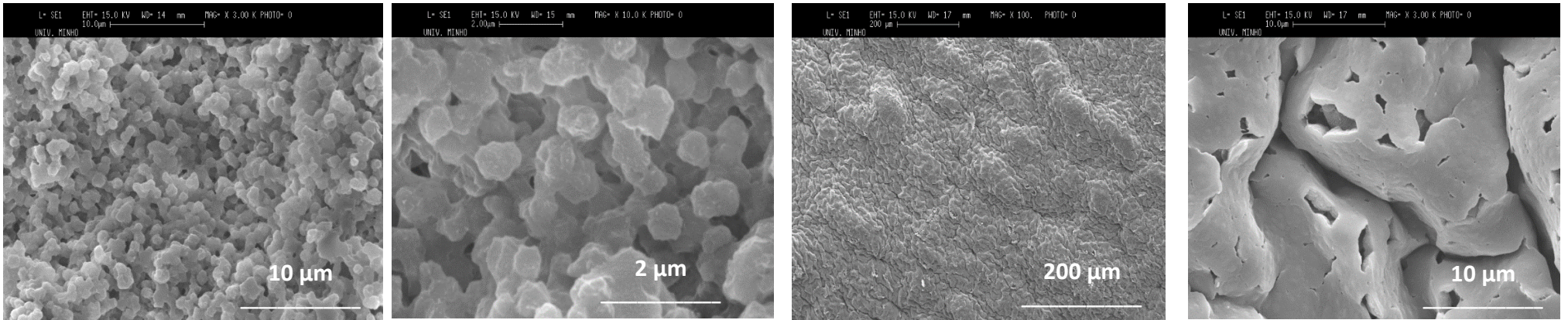
5 %, 100/1



5 %, 500/1



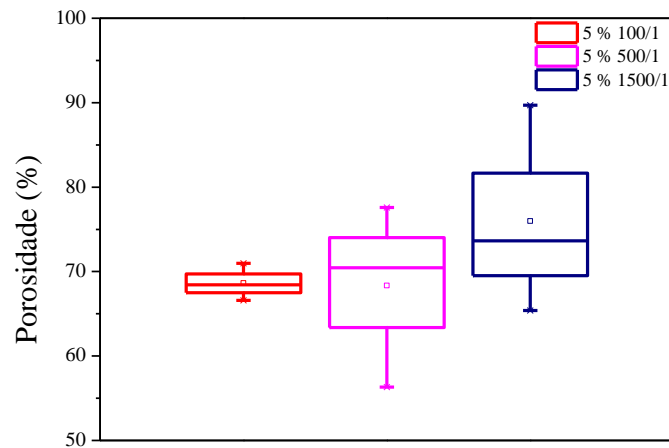
5 %, 1500/1



**Figura 4.6.** Imagens de SEM obtidas pela análise superficial e corte transversal das membranas de P(VDF-HFP)/bayerite, com percentagem de polímero/solvente de 5 %. As imagens foram obtidas com ampliações de 100x, 3000x e 10000x

Nas imagens relativas às amostras com bayerite, 100/1, 500/1 e 1500/1, a presença de estruturas esféricas já é mais abundante. Nestas amostras as membranas apresentam uma estrutura esferulítica tridimensional, o que é comum em amostras de P(VDF-HFP) [175]. Por comparação das imagens das diferentes membranas verifica-se que a membrana 5 % 1500/1 apresenta a estrutura esferulítica tridimensional mais compacta, com as esferulites mais juntas entre si e com menor espaço vazio entre elas. Tal não se observa nas membranas 5 % 100/1 e 5 % 500/1, em que as esferulites não estão tão compactas e apresentam mais zonas vazias. Esta diferença pode estar relacionada com a quantidade de *bayerite* presente nas membranas, podendo ajudar na compactação da estrutura [118].

Em relação à porosidade das amostras com *bayerite*, os resultados estão apresentados na figura 4.7.



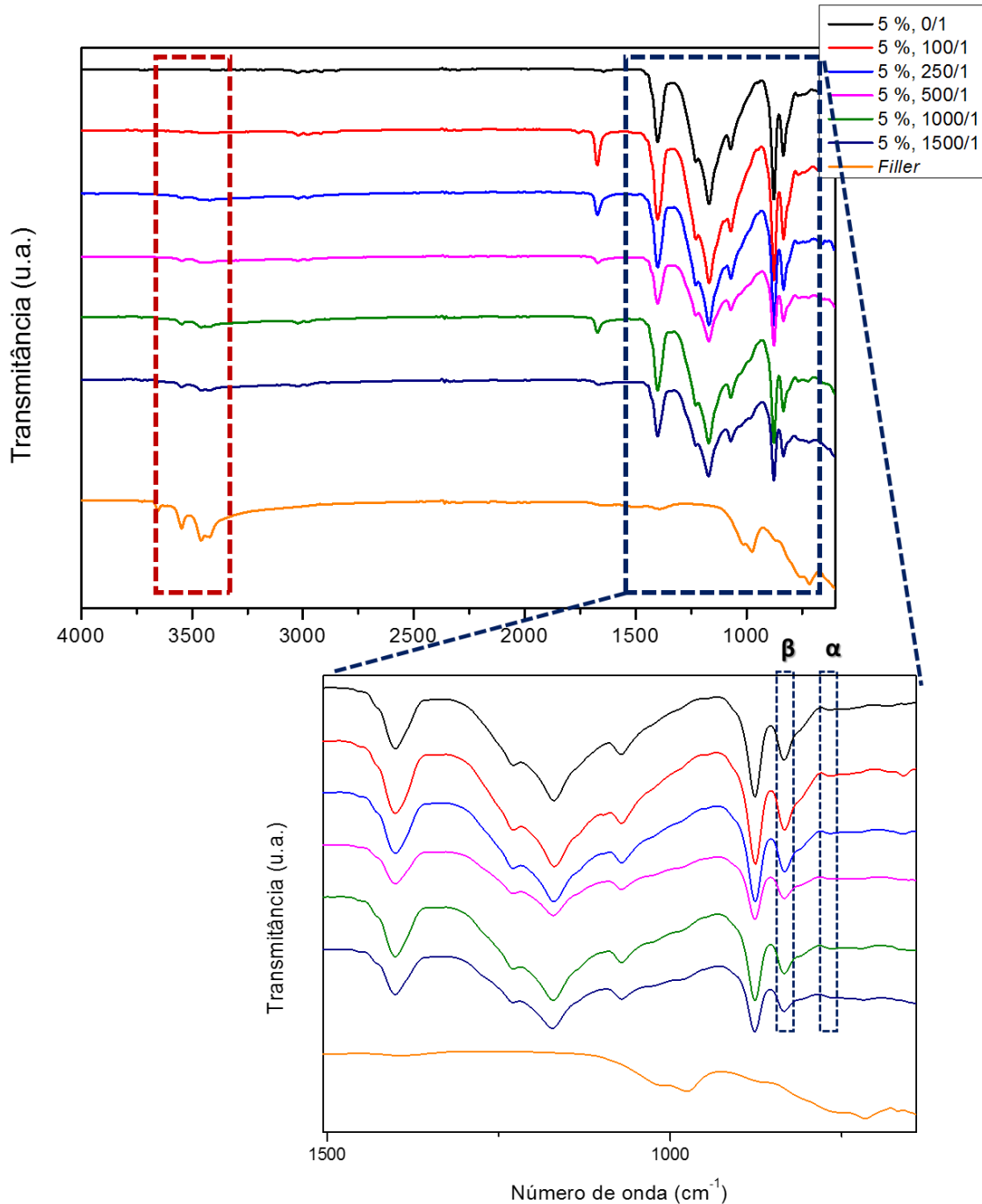
**Figura 4.7.** Porosidade obtida para as amostras 5 % 100/1, 5 % 500/1 e 5 % 1500/1.

Pela análise da figura 4.7 é possível verificar que a introdução de *bayerite* não afeta significativamente a porosidade, como se verifica pela diferença máxima de 7,8 % entre as amostras 5 % 0/1 e 5 % 1500/1. Quando se dá a incorporação da quantidade menor de *bayerite* dá-se um aumento de 2,6 % e, à medida que se aumenta a quantidade de *bayerite* na membrana a porosidade também aumenta, como se verifica pelo aumento de 2,0 % e 3,2 % das amostras 5 % 100/1 para 5 % 500/1 e 5 % 500/1 para 5 % 1500/1, respetivamente. Pode concluir-se que a introdução e aumento da quantidade de *bayerite* na membrana resulta num aumento da porosidade, embora se encontre dentro do erro. Esta diferença não é significativa nem suficiente para se dar a alteração da microestrutura e das propriedades estruturais.



### 4.2.3. Fase polimérica

A figura 4.8 apresenta o espectro de FTIR-ATR das membranas poliméricas de P(VDF-HFP) com e sem *bayerite*, e com quantidades diferentes da mesma incorporada na matriz polimérica.



**Figura 4.8.** Espectro de FTIR-ATR das membranas poliméricas de P(VDF-HFP) com e sem *bayerite*, e com diferentes quantidades da mesma.

A análise do espectro a preto, correspondente ao polímero sem adição de *bayerite*, fornece-nos informação estrutural acerca do polímero. A 877 cm<sup>-1</sup> é possível observar uma banda

estreita de elevada intensidade referente ao estiramento simétrico das ligações C-C e à deformação simétrica no plano das ligações C(F)-C(H)-C(F) [175]. Este valor é concordante com a literatura relativa a este copolímero [175]. A um número de onda de  $1069\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda pouco intensa, que corresponde ao estiramento simétrico das ligações C-F e à deformação assimétrica fora do plano das ligações  $\text{CH}_2$ . A  $1168\text{ cm}^{-1}$  está presente uma banda larga de elevada intensidade, referente ao estiramento simétrico das ligações  $\text{CF}_2$ . A  $1228\text{ cm}^{-1}$ , uma banda de reduzida intensidade está presente e relacionada com o estiramento assimétrico das ligações  $\text{CF}_2$  conjugado com a deformação assimétrica fora do plano das ligações  $\text{CH}_2$ . A um número de onda de  $1400\text{ cm}^{-1}$ , a banda estreita e de intensidade média refere-se ao estiramento das ligações C-F. A números de onda bem mais elevados,  $2979$  e  $3021\text{ cm}^{-1}$ , estão presentes bandas de reduzida intensidade referentes ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações  $\text{CH}_2$ , respetivamente. Todas estas bandas obtidas estão também de acordo com a literatura referente ao P(VDF-HFP) [176].

Ainda referente à caracterização do espectro, a  $765$  e  $833\text{ cm}^{-1}$  estão presentes as bandas características das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respetivamente., Através da intensidade destas bandas nos espectros de FTIR-ATR permitem determinar a percentagem de fase  $\alpha$  e  $\beta$  presente nas membranas de P(VDF-HFP), seguindo o procedimento explicado no ponto 3.3.1. Os resultados obtidos apresentam-se na figura 4.9.

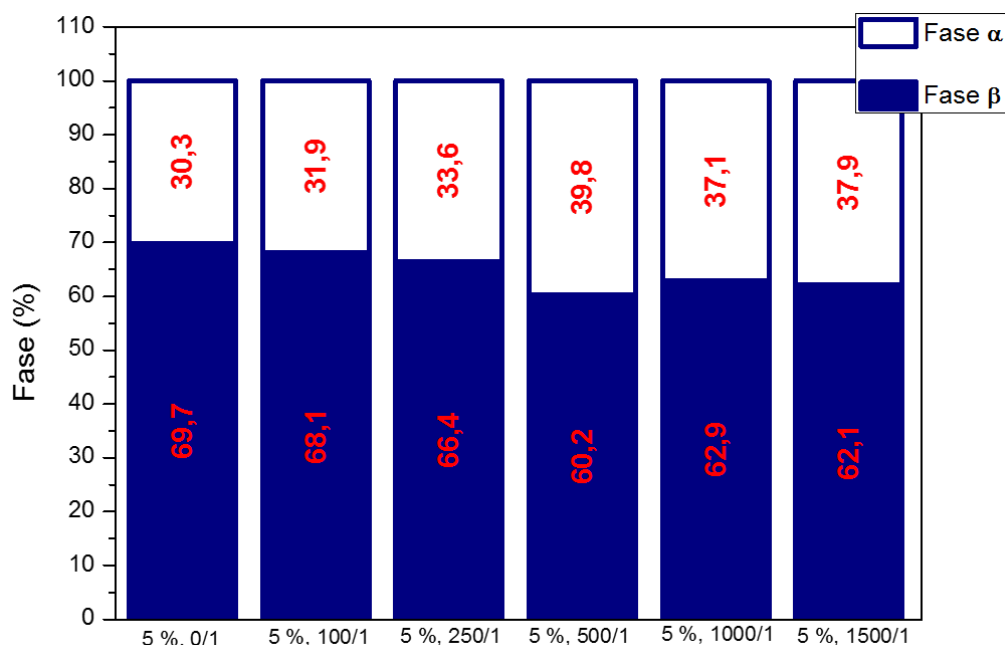


Figura 4.9. Percentagem de fase  $\alpha$  e  $\beta$  das membranas de P(VDF-HFP)/bayerite.

Pela análise da figura 4.9 conclui-se que a percentagem da fase  $\beta$  não é alterada significativamente pela adição de *bayerite* na matriz polimérica. Por comparação da percentagem de fase  $\beta$  na amostra 5 %, 0/1 e na amostra 5 %, 1500/1, pode-se concluir que houve uma redução de sensivelmente 8 %, sendo que no geral as diferenças variam entre os 60 e os 70 % de fase  $\beta$ .

Por comparação dos espectros de FTIR-ATR das membranas poliméricas com o espectro da *bayerite*, é possível observar que nos espectros das membranas as bandas da *bayerite* presentes a números de onda próximos dos  $1000\text{ cm}^{-1}$  são sobrepostas pelas bandas referentes ao copolímero. Em todos os casos as bandas a  $972$  e  $1016\text{ cm}^{-1}$  deixam de ser visíveis. É também possível observar, por comparação do espectro de 5 %, 0/1 com os restantes, que a valores de número de onda próximos dos  $3500\text{ cm}^{-1}$  estão presentes bandas de absorção referentes à *bayerite*, indicando que este está de fato presente conjuntamente com a matriz polimérica. Outro fator que comprova esta imobilização é o aumento da intensidade destas bandas à medida que a sua quantidade na membrana também aumenta [177].

#### 4.2.4. Temperatura de fusão e grau de cristalinidade

A figura 4.10 apresenta as curvas de DSC das membranas poliméricas de P(VDF-HFP) com e sem *bayerite*, e com quantidades diferentes da mesma incorporada na matriz polimérica. A partir da análise das curvas é possível obter informações acerca do grau de cristalinidade e temperatura de fusão. A temperatura de fusão obtém-se pela interceção das linhas de base e de fusão, como está apresentado na figura 3.9. O cálculo do grau de cristalinidade é obtido tendo em conta os valores de percentagem de fase  $\alpha$  e  $\beta$  obtidos por FTIR-ATR e recorrendo à equação 3.6, apresentada no capítulo 3.

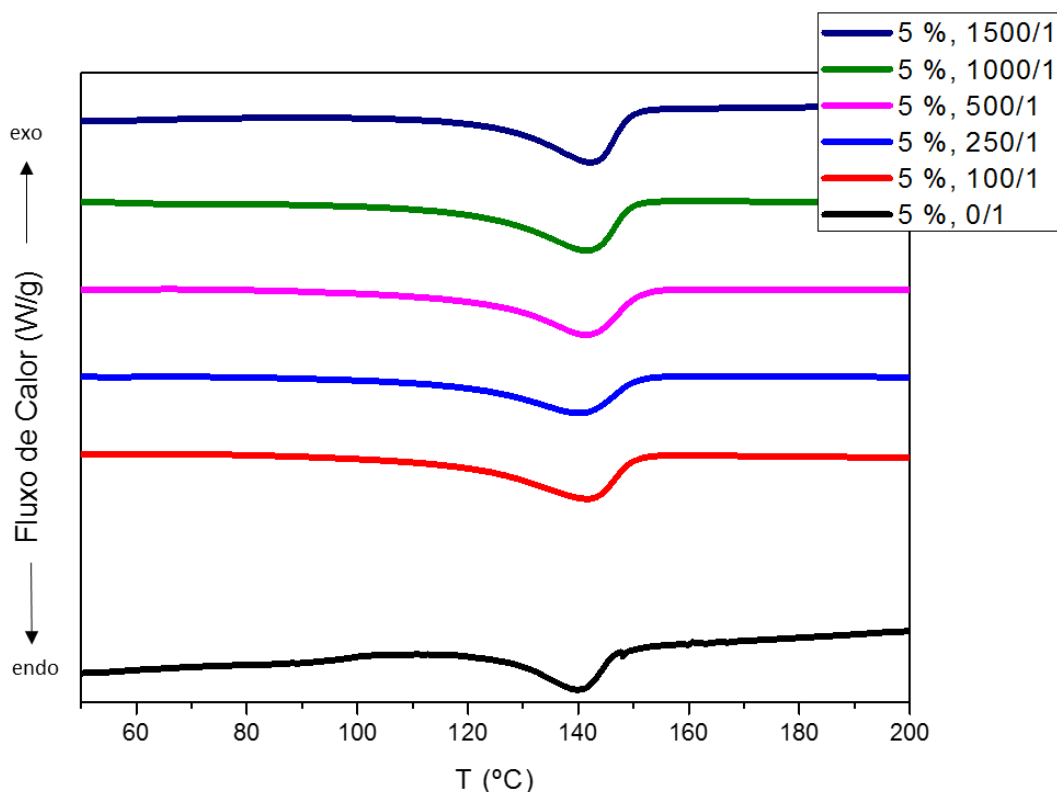


Figura 4.10. Curvas de DSC das membranas poliméricas de P(VDF-HFP)/bayerite.

Pela análise das curvas da figura 4.10 é possível avaliar os fenômenos que ocorrem no polímero à medida que se aumenta a temperatura. Observando a figura 4.10 não se consegue observar transição vítrea em nenhuma das amostras, pois não se observa uma mudança de linha de base. Como a transição vítrea é uma transição de segunda fase nem sempre se consegue observar, o que não significa necessariamente que não aconteça [178, 179]. A uma temperatura próxima de 120 °C, em todas as amostras, é possível observar o início de um pico endotérmico, referente à fusão do polímero. Este pico está presente à temperatura esperada e de acordo com os valores obtidos na literatura [175]. Comparando a curva da amostra 5 %, 0/1 com as curvas correspondentes às membranas com *bayerite* é possível verificar que a introdução de *bayerite* não afeta a temperatura de fusão, mantendo-se esta sempre constante à medida que a quantidade de *bayerite* no polímero aumenta. Já a entalpia envolvida na fusão aumenta quando se dá a incorporação da *bayerite*, mantendo-se constante independentemente da quantidade de *bayerite* presente. Estas alterações estão de acordo com a literatura existente [180]. Os valores de temperatura e entalpia de fusão estão apresentados na tabela 4.2. A cristalinidade foi também calculada, com base nos dados obtidos por DSC e FTIR-ATR, estando os resultados obtidos apresentados na tabela 4.2.

**Tabela 4.2.** Temperatura e entalpia envolvida na fusão das membranas de P(VDF-HFP)/*bayerite*.

Amostra	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia de fusão, $\Delta H$ (J/g)	Grau de cristalinidade $\chi$ (%)
5 %, 0/1	122 ± 6	-24 ± 1	24 ± 1
5 %, 100/1	117 ± 6	-39 ± 2	40 ± 2
5 %, 250/1	118 ± 6	-34 ± 2	34 ± 2
5 %, 500/1	119 ± 6	-38 ± 2	38 ± 2
5 %, 1000/1	119 ± 6	-38 ± 2	39 ± 2
5 %, 1500/1	123 ± 6	-36 ± 2	37 ± 2

Pela análise dos dados obtidos, conclui-se que a cristalinidade é afetada pela incorporação de *bayerite* no copolímero, resultando no aumento da mesma. Isto acontece porque a *bayerite* funciona como centro de nucleação do polímero, resultando no aumento da cristalinidade. Sendo diretamente proporcional à entalpia de fusão, seria de esperar que a amostra 5 %, 0/1 tivesse uma menor cristalinidade, pois apresenta também uma  $\Delta H_f$  menor. Por comparação das amostras com *bayerite* verifica-se que a cristalinidade não se altera significativamente. Isto permite concluir que esta sofre alterações quando se incorpora a *bayerite* na membrana mas que não é afetada pela quantidade da mesma [181].

#### 4.2.5. Ângulo de contacto

Com recurso à medição do ângulo de contacto é possível estudar a hidrofobicidade das membranas. A figura 4.11 mostra as imagens obtidas na medição de ângulo de contacto.

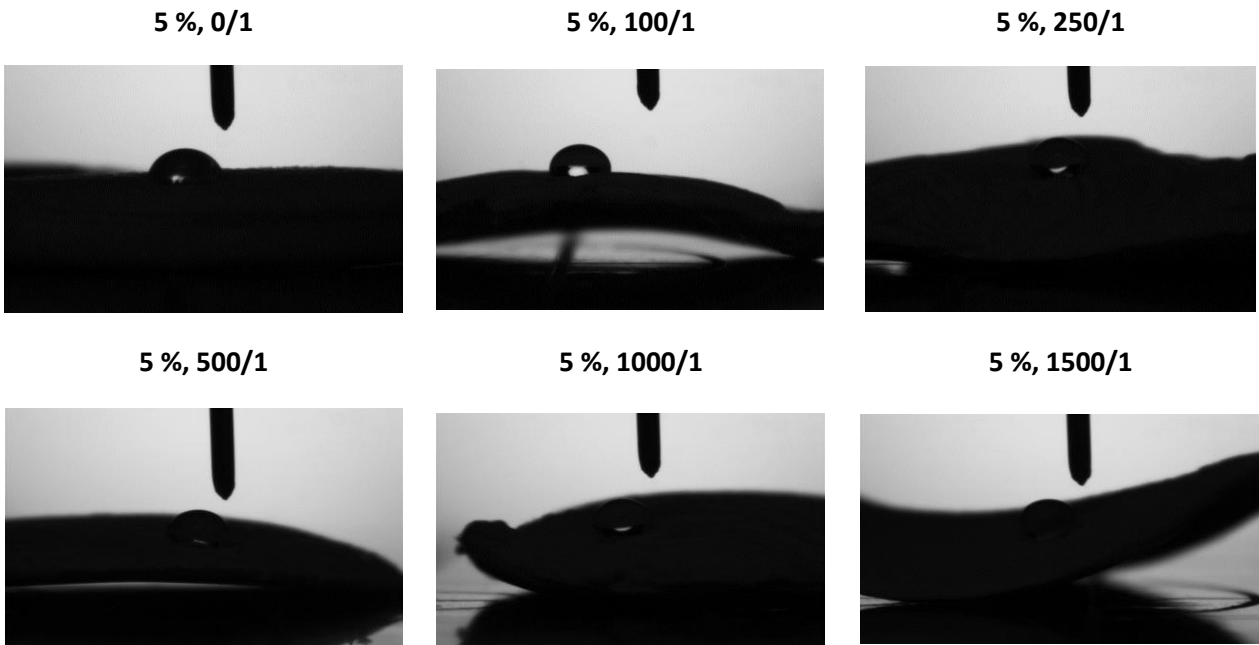


Figura 4.11. Imagens de gotas de água depositadas nas amostras de P (VDF-HFP)/bayerite.

Os valores de ângulo de contacto medidos a partir das imagens apresentadas estão representados na figura 4.12.

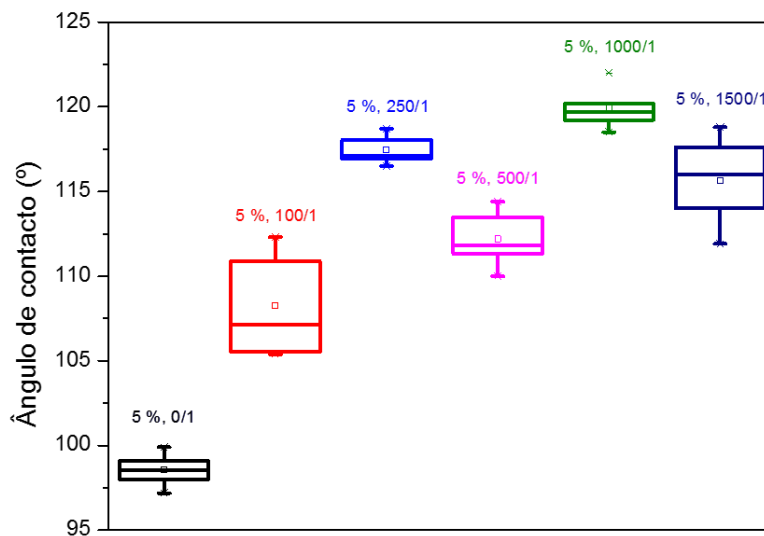


Figura 4.12. Medidas do ângulo de contacto das membranas de P (VDF-HFP)/bayerite.

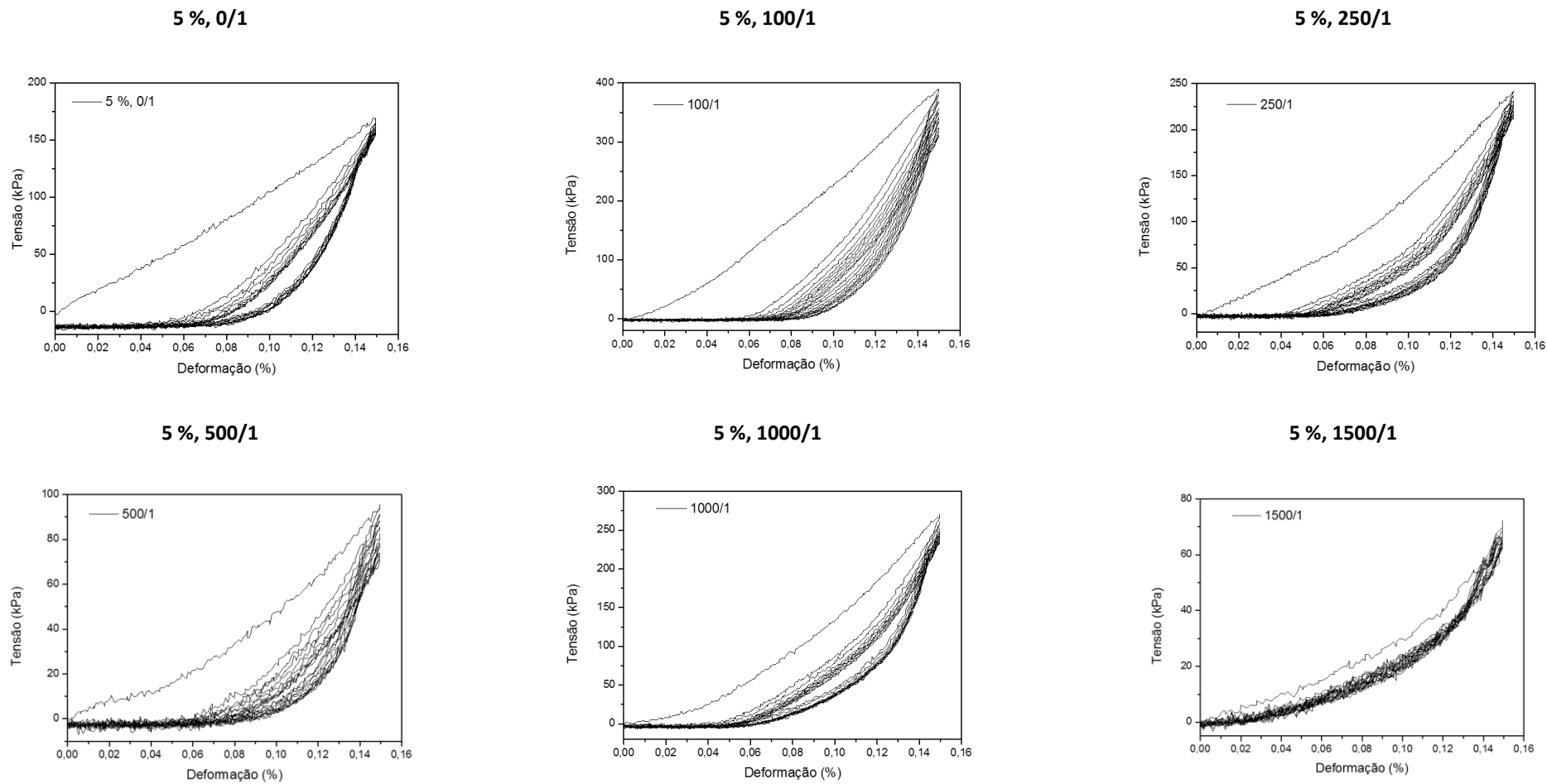
Pela análise da figura 4.12 é possível constatar que os ângulos de contacto de todas as membranas estão compreendidos entre os  $\approx 100^\circ$  e os  $120^\circ$ . Isto significa que as amostras preparadas são hidrofóbicas, pois apresentam valores de  $\theta$  superiores a  $90^\circ$  [140].

Por comparação entre todas as amostras verifica-se que a incorporação do *filler* na membrana provoca um aumento do ângulo de contacto de valores próximos dos  $100^\circ$  para valores entre os  $110^\circ$  e os  $120^\circ$ . Verifica-se também que uma vez incorporada a *bayerite* a hidrofobicidade não é alterada pela menor ou maior quantidade desta. De acordo com a literatura, o aumento de *fillers* de alumínio traduz-se numa diminuição do ângulo de contacto, pois aumenta a hidrofiliabilidade da superfície da membrana [16].

#### **4.2.6. Propriedades mecânicas**

Neste subcapítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios mecânicos, mais concretamente o módulo de *Young* das membranas com e sem *bayerite*.

As curvas de tensão vs. deformação das membranas encontram-se representadas na figura 4.13.



**Figura 4.13.** Curvas de tensão vs. deformação das membranas de P(VDF-HFP)/bayerite, obtidas para 10 ciclos de compressão.



A todas as membranas foi aplicada uma tensão para que deformasse 15 % da sua espessura inicial. Este valor de deformação foi escolhido com base na literatura [182], já que os processos de filtração originam variações de deformação nas membranas entre 5 e 17,5 %, variando o polímero e o tipo de filtração. No caso do P(VDF-HFP) os valores de deformação variam entre 14 e 17,5 %, para microfiltração e nanofiltração, respetivamente [182]. De acordo com a figura 4.13 é possível fazer uma comparação entre o comportamento mecânico das diferentes membranas. Comparando a membrana de P(VDF-HFP) com as membranas que contêm *bayerite* verifica-se uma tendência na diminuição da tensão aplicada para uma mesma deformação, com a exceção da membrana 1000/1. Isto pode indicar que a introdução de *bayerite* e o aumento da sua quantidade provocam uma diminuição da resistência mecânica da membrana. Esta diminuição não está de acordo com a literatura, já que um estudo refere que a incorporação de *fillers* de alumínio neste polímero provoca um ligeiro aumento das suas propriedades mecânicas [183].

Verifica-se também uma diferença no comportamento mecânico das membranas, quando se compara o primeiro ciclo com os restantes. O primeiro ciclo, representado em todos os casos pela linha que está mais afastada das restantes, é o comportamento mecânico típico do polímero, quando ainda não lhe foi aplicada nenhuma força. Os restantes ciclos refletem o comportamento mecânico das membranas na contínua aplicação de força, sendo o que mais se pode assemelhar ao comportamento que irá ter na aplicação prática. Depois de sofrer a primeira compressão, a membrana não recupera o seu estado inicial, ou seja, a compressão das membranas adota um comportamento plástico. A partir do segundo ciclo verifica-se já uma maior uniformidade nas curvas tensão vs deformação, o que permite concluir que após a primeira força aplicada o polímero o comportamento da membrana se mantém uniforme. Os valores do módulo de Young mostram também essa uniformidade, como se pode ver na figura 4.14.

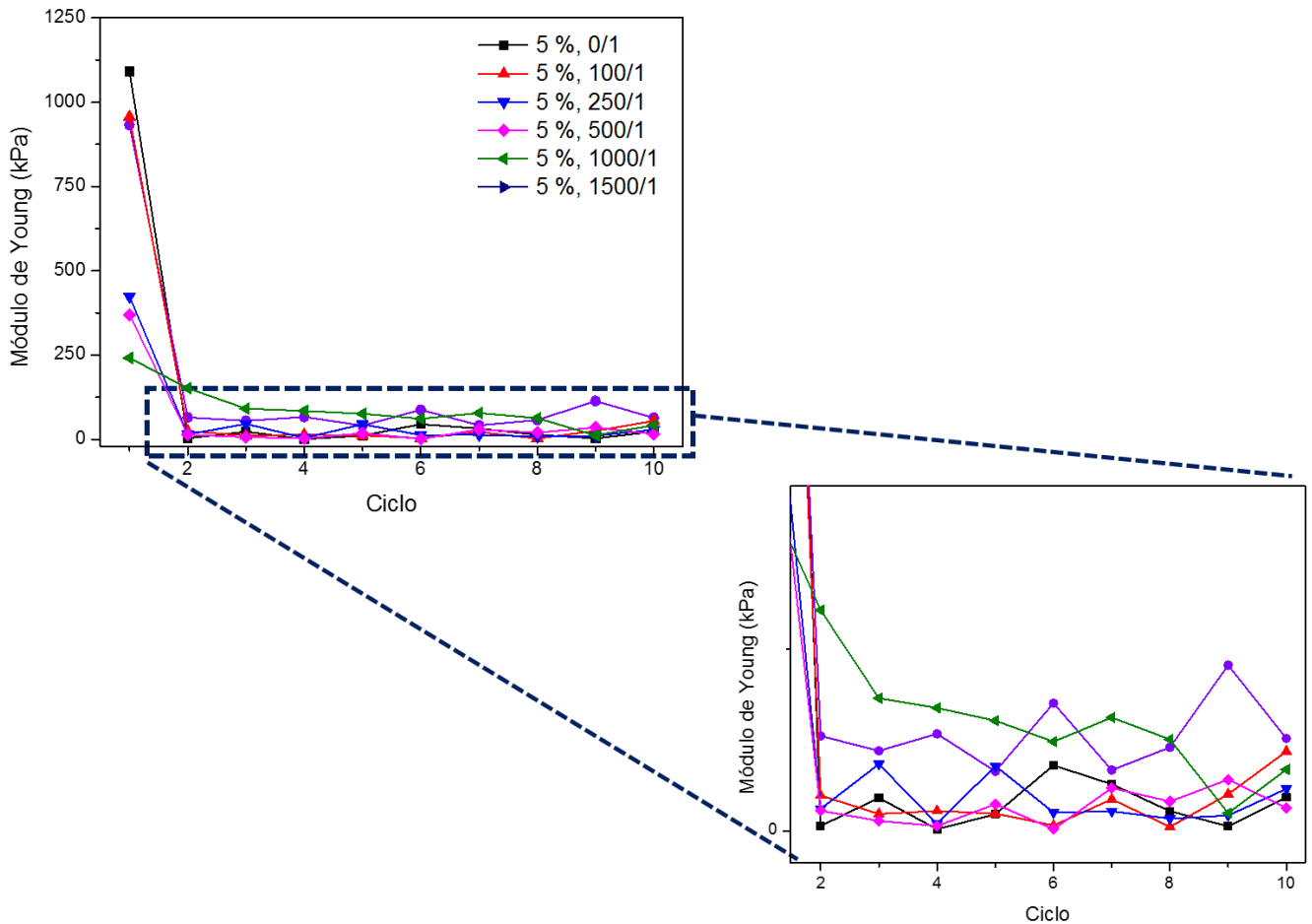


Figura 4.14. Valores de módulo de Young das membranas de P(VDF-HFP)/bayerite.

Sendo o módulo de Young uma grandeza proporcional à rigidez de uma amostra verifica-se que as membranas apresentam dois estados diferentes de rigidez. O primeiro, representado no primeiro ciclo, em que a membrana apresenta uma elevada rigidez com um elevado módulo de Young (entre  $\approx 250$  e  $\approx 3000$  kPa). O segundo, representado entre o segundo e décimo ciclos, em que a membrana apresenta uma reduzida rigidez (entre  $\approx 1$  e  $\approx 150$  kPa). Este decréscimo acentuado é resultado do comportamento plástico da membrana, ou seja, pelo fato de a membrana não recuperar a sua forma inicial quando é sujeito a uma força de compressão. Outro fator que pode explicar os reduzidos valores para o módulo de Young é a morfologia das membranas, pois a estrutura esferulítica tridimensional confere, geralmente, módulos de Young reduzidos [184].

#### 4.2.7. Permeabilidade

Os valores de fluxo em função da pressão transmembranar estão apresentados na figura 4.15.

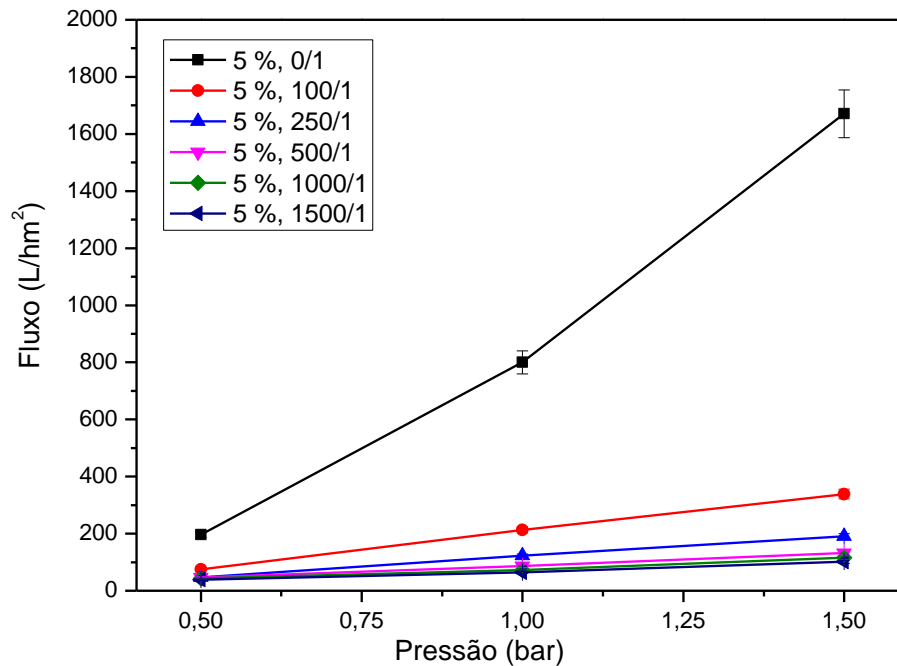


Figura 4.15. Valores de fluxo de água em função da pressão transmembranar.

Pela análise do gráfico da figura 4.15 observa-se que a membrana sem *bayerite* apresenta valores de fluxo mais elevados, o qual vai diminuindo à medida que a membrana apresenta maiores quantidades da mesma. Conclui-se então que a introdução de *bayerite* e o aumento da sua quantidade resulta numa diminuição do fluxo, o que está de acordo com o que é dito na literatura [16]. É possível observar ainda que, para pressões mais elevadas, é notória a diferença de fluxo entre a membrana 0/1 e as restantes, mas entre as membranas com *filler* a diferença não é significativa. A diminuição de fluxo nas membranas com *filler* deve-se ao aumento de hidrofobicidade que se verifica nas membranas, como se verifica na figura 4.12. Com o aumento da hidrofobicidade a água tem maior dificuldade em penetrar a membrana e, como consequência, o fluxo diminui. Isto verifica-se nos resultados obtidos, pois os resultados mostram uma diminuição acentuada do fluxo quando se compara a membrana 0/1 com as restantes, sendo esta diminuição correspondente ao maior aumento de hidrofobicidade das

membranas. Entre as membranas com *bayerite*, embora a hidrofobicidade varie não é de forma significativa, sendo que por isso os valores de fluxo também não variam de forma significativa entre si.

Como se pode também verificar a variação de fluxo em função da pressão é similar em todas as membranas, com um aumento sensivelmente na mesma proporção. A única exceção é a membrana 0/1, que apresenta uma variação muito elevada quando comparada com as restantes. Os valores desta variação, a permeabilidade, estão apresentados na tabela 4.3.

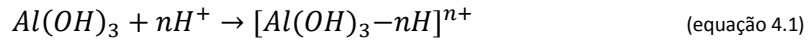
**Tabela 4.3.** Valores de permeabilidade das membranas de P(VDF-HFP)/*bayerite*.

<b>Amostra</b>	<b>Permeabilidade (L/hm<sup>2</sup>bar)</b>
<b>5 %, 0/1</b>	1474 ± 250
<b>5 %, 100/1</b>	263 ± 13
<b>5 %, 250/1</b>	144 ± 7
<b>5 %, 500/1</b>	86 ± 6
<b>5 %, 1000/1</b>	74 ± 13
<b>5 %, 1500/1</b>	63 ± 11

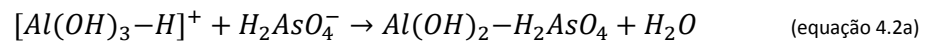
Como se verifica na tabela 4.3, a permeabilidade diminui à medida que a quantidade de *bayerite* aumenta. A maior diferença é registada entre as membranas 0/1 e 100/1, o que coincide com a introdução de *bayerite* na membrana. Nas restantes membranas regista-se uma diminuição menos significativa à medida que a quantidade de *bayerite* aumenta. Mesmo assim, conclui-se que a permeabilidade é afetada pela presença de *bayerite* e que o aumento da sua quantidade se traduz numa diminuição da permeabilidade, como se verifica também na literatura já existente [185].

### 4.3. Estudo da eficácia do *filler*

A ligação entre o arsénio presente na água e a *bayerite*, responsável pela sua adsorção, pode ser explicada pelas equações 4.1, 4.2a e 4.2b [138], e demonstrada pela figura 4.16 [176].



Quando  $n=1$



Quando  $n=2$

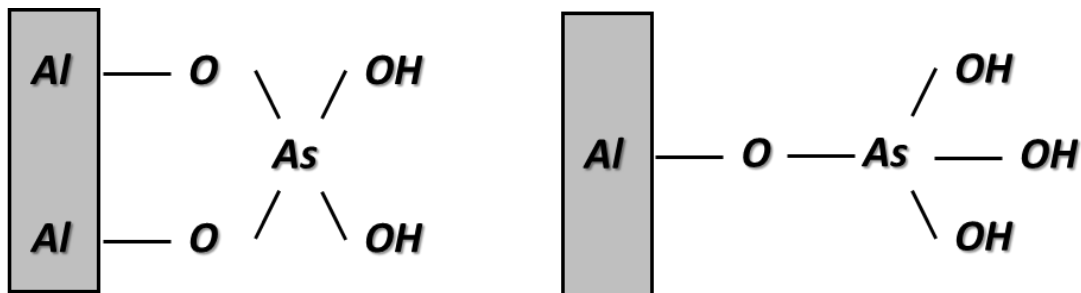
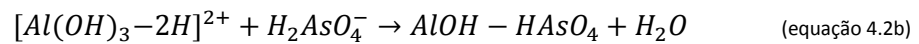


Figura 4.16. Ligação da *bayerite* ao arsénio (adaptado de [176]).

Com o objetivo de estudar a eficácia que a *bayerite* tem na adsorção de arsénio promoveu-se o contacto entre ambos, seguindo o procedimento descrito no ponto 3.5.1.

Antes de analisadas as amostras foi efetuada uma curva de calibração, com o objetivo de interpolar os valores de absorvância obtidos para as amostras e assim saber a concentração de arsénio nas mesmas.

Como foram realizadas réplicas para a análise de cada solução padrão de arsénio é necessário proceder à realização do teste de *Grubbs*, com o objetivo de verificar a presença de *outliers* [186]. A fórmula utilizada para verificar possíveis *outliers* está apresentada na equação 4.3.

$$G = \frac{|x_s - \bar{x}|}{s} \quad (\text{equação 4.3})$$

em que  $x_s$  é o valor suspeito,  $\bar{x}$  o valor médio e  $s$  o desvio padrão. Um exemplo de cálculo do teste de *Grubbs* está apresentado no Anexo II. De acordo com os cálculos obtidos nenhum valor de absorvância é considerado *outlier*, podendo dessa forma ser estimado o valor médio de absorvância para cada solução padrão. Os valores médios de absorvância, com o respectivo erro associado, estão apresentados na tabela 4.4. Um exemplo do valor médio de absorvância e respectivo erro está apresentado no Anexo II.

**Tabela 4.4.** Resultados de absorvância obtidos para as soluções padrão de arsênio da curva de calibração realizada a 5 de Março.

<b>c ± Δc (μg/L)</b>	<b>Absorvâncias (u.a.)</b>	<b>Abs<sub>m</sub> ± ΔAbs<sub>m</sub> (u.a.)</b>
<b>0,0000</b>	0,0029	0,0027 ± 0,0002
	0,0028	
	0,0025	
<b>3,000 ± 0,008</b>	0,0204	0,0212 ± 0,0007
	0,0216	
	0,0217	
<b>6,000 ± 0,009</b>	0,0433	0,041 ± 0,002
	0,0392	
	0,0412	
<b>9,00 ± 0,01</b>	0,0562	0,060 ± 0,005
	0,0640	
	0,0634	
<b>12,00 ± 0,02</b>	0,0773	0,077 ± 0,001
	0,0760	
	0,0784	
<b>15,00 ± 0,03</b>	0,0932	0,0928 ± 0,0006
	0,0923	
	0,0912	

Atendendo à lei de Lambert- Beer, que relaciona a absorvância de uma substância com a sua concentração, é possível estabelecer uma proporcionalidade direta entre estes dois parâmetros e, desta forma, elaborar uma curva de calibração. Depois de determinados os valores médios de absorvância é necessário verificar a boa linearidade da reta. Deste modo procede-se à realização do teste para detetar a presença de *outliers* na curva de calibração, apresentado na equação 4.4 [186].

$$|y_i - \hat{y}_i| > 2s_{y/x} \quad (\text{equação 4.4})$$

em que  $y_i$  representa o valor de absorvância obtido,  $\hat{y}_i$  representa a estimativa da absorvância e  $s_{y/x}$  representa o desvio padrão residual. Um exemplo do cálculo deste teste está apresentado no Anexo II. Verifica-se que nenhum dos valores de absorvância obtidos para as soluções padrão da reta é considerado *outlier*, logo pode-se elaborar a curva de calibração com todos os valores inicialmente previstos.

Uma vez que a relação entre a concentração de arsénio e a sua absorvância é linear, o modelo mais adequado é o presente na equação 4.5:

$$y = mx + b \quad (\text{equação 4.5})$$

em que  $m$  é do declive da reta e  $b$  representa a ordenada na origem. De acordo com este modelo foi possível obter a equação da reta realizada no dia 5 de Março, o coeficiente de correlação e os limiares analíticos apresentados na tabela 4.5. Os valores das incertezas associadas ao declive e ordenada na origem, bem como os valores de limite de deteção (LDD) e limite de quantificação (LDQ), foram obtidos pelo tratamento dos resultados obtidos na curva de calibração, e o seu cálculo está apresentado no Anexo II.

**Tabela 4.5.** Dados relativos à curva de calibração realizada no dia 5 de Março.

Equação da reta	$y = (0,0061 \pm 0,0003)x + (0,004 \pm 0,003)$	
<b>t – student</b> <b>(P = 0,95, N = 4)</b>	2,776	
<b>Coefficiente de correlação (r<sup>2</sup>)</b>	0,9992	
<b>Sensibilidade (L/µg)</b>	0,0061 ± 0,0003	
<b>LDD (µg/L)</b>	0,75	
<b>LDQ (µg/L)</b>	2,54	

A equação da reta obtida e apresentada na tabela 4.5 apresenta um coeficiente de correlação próximo de 1 (0,9992), permitindo concluir que a correlação entre estas duas variáveis estudadas é muito boa e, por isso, pode ser utilizado para a determinação de arsênio.

O LDD é o valor da concentração mínima que o método é capaz de detetar com uma determinada probabilidade. O valor obtido experimentalmente é menor que o esperado e comum na prática da empresa *Águas do Noroeste, S.A.*, sendo normal obter-se valores de LDD perto dos 2 µg/L. O LDQ, concentração mínima que o método é capaz de quantificar com uma determinada probabilidade, tem também um valor menor que os valores obtidos diariamente. Os valores de concentração obtidos para as amostras estudadas devem ser superiores aos valores de LDD e LDQ para que o método seja validado.

Depois de traçada a curva de calibração e antes de serem analisadas as amostras, um material de referência certificado foi analisado. O valor obtido para esta solução foi de  $8,3 \pm 0,5$  µg/L, que se encontra dentro do intervalo estimado para este material ( $8,16 \pm 0,67$  µg/L). Sendo o MRC uma forma para avaliar a exatidão de um método, pode concluir-se que este método é exato e que as amostras podem ser analisadas com total confiança.

Depois de traçada a curva de calibração foram analisadas as amostras de solução padrão de arsênio que estiveram em contacto direto com a *bayerite*. Os valores das absorvâncias obtidas e respetivas concentrações, bem como as eficácias de adsorção, estão apresentados na tabela 4.6. As incertezas associadas às concentrações de arsênio estão apresentadas no Anexo II. Todas as amostras foram diluídas com um fator de diluição de 1:5, sendo que as amostras 1000/1 e

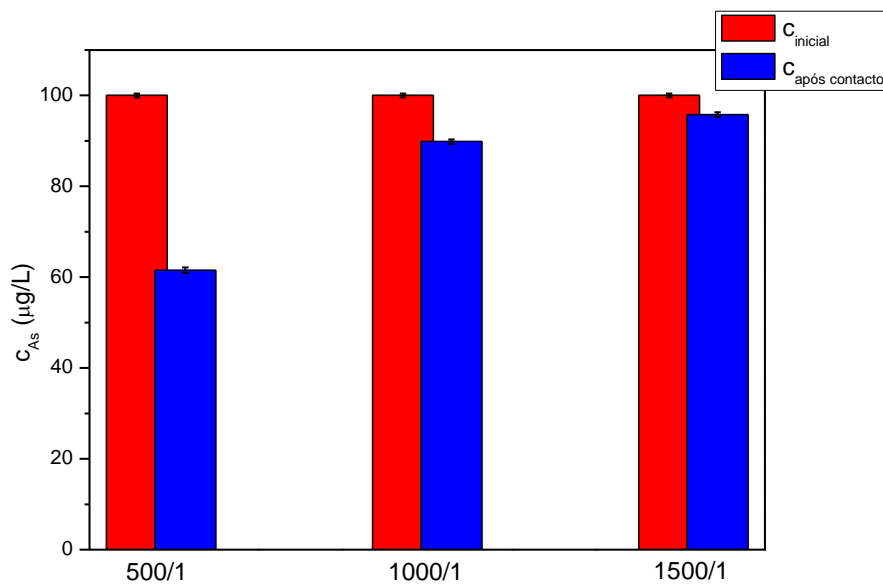


1500/1 foram sujeitas a nova diluição, de forma automática pelo espectrómetro de absorção atômica, de 1:2,5.

**Tabela 4.6.** Valores de concentração de arsénio e eficácia de adsorção

Amostra	Abs (u.a.)	Capós contacto $\pm \Delta$ Capós contacto ( $\mu\text{g/L}$ )	Eficácia de adsorção (%)
500/1	0,0712	61,5 $\pm$ 0,6	38,5 $\pm$ 0,6
	0,0807		
	0,0830		
1000/1	0,0485	89,8 $\pm$ 0,5	10,2 $\pm$ 0,5
	0,0450		
	0,0483		
1500/1	0,0462	95,8 $\pm$ 0,5	4,2 $\pm$ 0,5
	0,0496		
	0,0477		

De modo a interpretar melhor os resultados obtidos e explicar possíveis comparações ou tendências, a figura 4.17 ilustra a comparação da eficácia de adsorção de arsénio por parte da *bayerite*.



**Figura 4.17.** Eficácia da adsorção de arsénio através de contacto direto com *bayerite*.

Pela observação tanto da figura 4.17 como da tabela 4.6 é possível verificar uma clara tendência na eficácia de adsorção de arsênio por parte da *bayerite*. Isto é, à medida que a quantidade de *bayerite* presente na solução aumenta a eficácia de adsorção diminui, o que se comprova com os cerca de 38 % de eficácia de adsorção para a amostra 500/1 e os cerca de 4 % para a amostra 1500/1. Este fenómeno, em primeira análise, não seria de esperar, visto que quanto maior a quantidade da partícula adsorvente maior deveria ser a quantidade de substância adsorvida. No entanto pode ser explicado pela existência de uma quantidade “ótima” de *bayerite* para a adsorção de arsênio, ou seja, uma quantidade acima da qual pode ocorrer saturação da *bayerite* na água, afetando a reação de adsorção. Pode então concluir-se que para concentrações na ordem dos 100 µg/L a amostra 500/1 é a mais ajustada, sendo portanto necessário ajustar a quantidade de *bayerite* em função da concentração de arsênio presente na água.

No entanto, excetuando a amostra 500/1, as percentagens de adsorção são bastante reduzidas. Esta reduzida eficácia pode ser explicada atendendo ao procedimento realizado. Tendo em conta o tamanho das nanopartículas de *bayerite* e do arsênio, quer como ião quer na forma de composto, é possível que a membrana de acetato de celulose não seja capaz de reter todas as partículas, especialmente se as nanopartículas estiverem totalmente dispersas. Foi realizada uma análise meramente qualitativa para determinar se a membrana de acetato de celulose não teria conseguido filtrar o *filler*, sendo que os resultados mostraram que muito do alumínio existente na solução não teria sido filtrado, continuando presente na solução filtrada. Este resultado permite constatar o tamanho de poro da membrana de acetato de celulose não era suficientemente pequeno para reter a *bayerite* e que, portanto, algum arsênio adsorvido pode ter passado para a solução filtrada juntamente com a *bayerite*. No entanto, como é certo que nanopartículas de *bayerite* não ficaram retidas na membrana este resultado não transmite a eficiência real da adsorção de arsênio por parte da *bayerite*.

Embora os resultados não tenham sido o esperado, este primeiro estudo foi útil pois funcionou como “prova de conceito” para o mecanismo envolvido nas membranas de filtração, pois mesmo não se conseguindo determinar com exatidão qual a eficácia da *bayerite* na adsorção de arsênio, é possível afirmar que esta o adsorve. Sendo assim, a *bayerite* pode ser utilizada na filtração de arsênio, a sua incorporação em membranas de P(VDF-HFP) é o estudo que se apresenta a seguir.

#### 4.4. Estudo da eficácia das membranas poliméricas

Com o objetivo de estudar a eficácia das membranas poliméricas de P(VDF-HFP)/bayerite na remoção de arsênio efetuou-se um estudo da filtração de água contaminada com arsênio pelas membranas, seguindo o procedimento descrito no ponto 3.5.2.

Tal como no ponto 4.3 foi elaborada uma curva de calibração, requisito imposto no procedimento interno da empresa Águas do Noroeste, S. A. Os valores de absorvâncias obtidos estão apresentados no Anexo III. Na elaboração da curva de calibração foi seguido o mesmo tratamento relativamente aos estudos da presença de *outliers* entre as réplicas e na curva de calibração. Os dados relativos à curva de calibração realizada no dia 27 de Abril estão apresentados na tabela 4.7.

**Tabela 4.7.** Dados relativos à curva de calibração realizada no dia 27 de Abril.

<b>Equação da reta</b>	$y = (0,0069 \pm 0,0006)x - (0,00002 \pm 0,00572)$	
<b>t – student</b> <b>(P = 0,95, N = 4)</b>	2,776	
<b>Coefficiente de correlação (r<sup>2</sup>)</b>	0,997	
<b>Sensibilidade (L/µg)</b>	0,0069 ± 0,0006	
<b>LDD (µg/L)</b>	0,57	
<b>LDQ (µg/L)</b>	3,45	

Antes de serem analisadas as amostras foi analisado um material de referência certificado, obtendo-se um valor de  $8,72 \pm 0,89 \mu\text{g/L}$ . Comparando este valor com o valor definido para o MRC, o valor de 2s obtido é de 1,78. Como o intervalo de valores obtido compreende o valor definido para o MRC, o método é exato e podem ser analisadas as amostras.

Depois de traçada a curva de calibração foram analisadas as amostras de água que foram alvo de filtração por parte das membranas. A tabela 4.8 apresenta os valores das absorvâncias obtidas para as amostras e respetivas concentrações, bem como as eficácias de filtração. Todas

as amostras foram diluídas com um fator de diluição de 1:20, com o objetivo de obter valores de absorvância inseridos na gama de concentração.

**Tabela 4.8.** Valores de absorvâncias e respectivas concentrações de arsênio e eficácia de remoção das amostras analisadas a 27 de Abril.

Amostra	Abs (u.a.)	C <sub>após filtração</sub> ± Δ C <sub>após filtração</sub> (µg/L)	Eficácia de filtração (%)
5 %, 0/1	0,0322	94,1 ± 0,9	5,9 ± 0,9
	0,0310		
	0,0331		
5 %, 100/1	0,0335	98,1 ± 0,9	1,9 ± 0,9
	0,0320		
	0,0359		
5 %, 250/1	0,0301	84,0 ± 0,9	16,0 ± 0,9
	0,0299		
	0,0268		
5 %, 500/1	0,0321	96,5 ± 0,9	3,5 ± 0,9
	0,0347		
	0,0330		
5 %, 1000/1	0,0324	92,6 ± 0,9	7,4 ± 0,9
	0,0330		
	0,0303		
5 %, 1500/1	0,0327	100,4 ± 0,9	-0,4 ± 0,9
	0,0360		
	0,0351		

De modo a interpretar melhor os resultados obtidos e explicar possíveis comparações ou tendências, a figura 4.18 ilustra a comparação da eficácia de filtração de arsênio por parte das membranas.

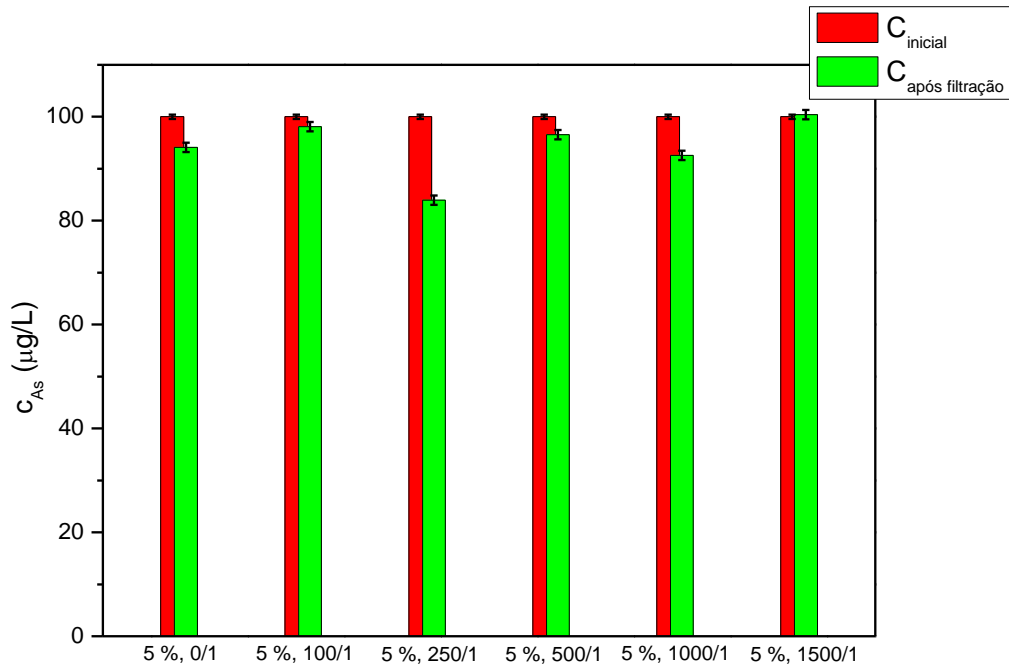


Figura 4.18. Eficácia da filtração de arsénio por parte das membranas de P(VDF-HFP)/*bayerite*.

Pela análise da figura 4.18 é possível verificar que não existe qualquer tipo de tendência na eficiência de remoção de arsénio. Observa-se que a membrana sem *filler* consegue remover arsénio, mesmo não tendo agente adsorvente, o que pode ser explicado pela microestrutura da membrana, especialmente na zona superficial. Relativamente às membranas com *filler* é possível verificar que são as que têm quantidades intermédias de *filler* (5 % 250/1, 500/1 e 1000/1) que apresentam as melhores eficácias de remoção. Mais uma vez se verifica a existência de um intervalo de quantidades de *bayerite* ótimas, acima ou abaixo do qual a eficácia diminui.

Comparativamente ao estudo anterior, descrito no ponto 4.3, é possível verificar que houve uma perda de eficácia da *bayerite* após a sua incorporação na membrana, com especial destaque para a membrana 5 % 500/1, cuja perda de eficácia foi de 35 %. Também a membrana 5 % 1000/1 perdeu eficácia na remoção de arsénio, embora seja de apenas aproximadamente 3 %. Esta perda de eficácia pode ser devida ao pouco tempo de contacto (2 minutos) entre a membrana e a solução, quando comparada com o tempo de contacto da fase anterior.

Em virtude dos resultados obtidos na fase anterior, o tempo de contacto entre a membrana e a solução padrão de arsénio foi aumentado para 15 minutos. O objetivo do estudo passa por verificar se o aumento do tempo de contacto tem influência na eficácia de filtração. Não foram estudados tempos de contacto superiores em virtude do protocolo estabelecido com a empresa Águas do Noroeste, S. A. e das limitações relativas ao número de amostras e temporais que este protocolo implicava. Deste modo decidiu-se realizar um número de ensaios durante o tempo estabelecido que permitiriam extrapolar conclusões para tempos maiores.

Foi de novo elaborada uma curva de calibração, seguindo o mesmo tratamento relativamente aos estudos da presença de *outliers* entre as réplicas e na curva de calibração. Os valores de absorvância obtidos para esta curva de calibração estão apresentados no Anexo III. Os dados relativos à curva de calibração realizada no dia 18 de Junho estão apresentados na tabela 4.9.

Tabela 4.9. Dados relativos à curva de calibração realizada no dia 18 de Junho.

<b>Equação da reta</b>	$y = (0,0067 \pm 0,0002)x + (0,001 \pm 0,001)$	
<b>t – student (P = 0,95, N = 4)</b>	2,776	
<b>Coefficiente de correlação (r<sup>2</sup>)</b>	0,9998	
<b>Sensibilidade (L/µg)</b>	0,0067 ± 0,0002	
<b>LDD (µg/L)</b>	0,11	
<b>LDQ (µg/L)</b>	1,32	

Depois de traçada a curva de calibração e antes de analisadas as amostras foi analisado um material de referência certificado, obtendo-se um valor de  $8,81 \pm 0,23 \mu\text{g/L}$  e um valor de duas vezes o desvio padrão (2s) de 0,46. Este intervalo de valores de concentração é coincidente com o intervalo do valor de concentração definido para o MRC ( $8,16 \pm 0,67 \mu\text{g/L}$ ). Desta forma, o método é exato e podem ser analisadas as amostras.

Depois de traçada a curva de calibração foram analisadas as amostras de água que foram alvo de filtração por parte das membranas, com contacto prévio de 15 minutos. A tabela 4.10 apresenta os valores das absorvâncias obtidas para as amostras e respetivas concentrações, bem como as eficácias de filtração. Todas as amostras foram diluídas com um fator de diluição de 1:20, com o objetivo de obter valores de absorvância inseridos na gama de trabalho (de 0,00 a 15,00  $\mu\text{g/L}$ ).

**Tabela 4.10.** Valores de concentração de arsénio e eficácia de remoção das amostras analisadas a 18 de Junho.

Amostra	Abs (u.a.)	$C_{\text{após contacto}} \pm \Delta C_{\text{após contacto}} (\mu\text{g/L})$	Eficácia de filtração (%)
5 %, 250/1	0,0655	$93,3 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,2$
	0,0622		
	0,0638		
5 %, 500/1	0,0810	$60,5 \pm 0,3$	$39,5 \pm 0,3$
	0,0745		
	0,0837		

Com a análise da eficácia de filtração de arsénio com 15 minutos de contacto o estudo sobre a eficácia de filtração das membranas fica terminado. Deste modo, embora nem todas as membranas tenham sido analisadas em todas as fases do estudo, é possível estimar a influência da incorporação do *filler* na membrana ou a influência do tempo de contacto na eficácia de filtração.

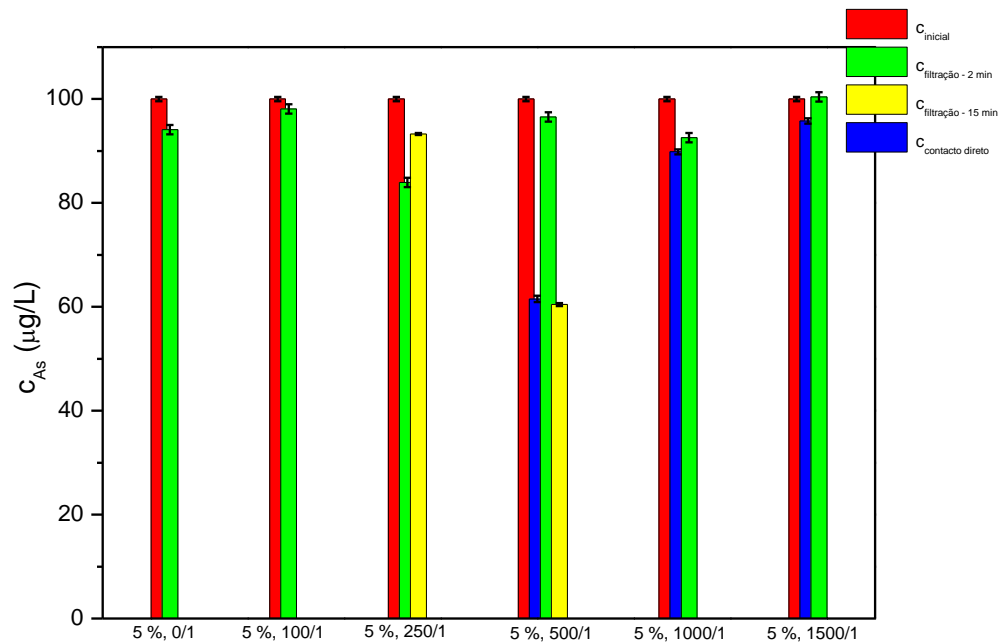
A tabela 4.11 ilustra o resumo das concentrações obtidas para todas as membranas e as eficácias de filtração respetiva.

**Tabela 4.11.** Valores de concentrações de arsénio obtidas e eficácias de filtração ao longo do trabalho.

Amostra	C <sub>inicial</sub> (µg/L)	C <sub>após contacto direto</sub> (µg/L)	Adsorção (%)	C <sub>filtração com 2 min de contacto</sub> (µg/L)	Remoção (%)	Perda de eficácia 1ª → 2ª Fase (%)	C <sub>filtração com 15 min de contacto</sub> (µg/L)	Remoção (%)	Aumento de eficácia 2ª → 3ª Fase (%)
0/1	100	-	-	94,1 ± 0,9	5,9 ± 0,9	-	-	-	-
100/1				98,1 ± 0,9	1,9 ± 0,9				
250/1				84,0 ± 0,9	16,0 ± 0,9				
500/1		61,5 ± 0,6	38,5 ± 0,6	96,5 ± 0,9	3,5 ± 0,9	35 ± 1	60,5 ± 0,3	39,5 ± 0,3	36,0 ± 0,9
1000/1		89,8 ± 0,5	10,2 ± 0,5	92,6 ± 0,9	7,4 ± 0,9	3 ± 1	-	-	-
1500/1		95,8 ± 0,5	4,2 ± 0,5	100,4 ± 0,9	-0,4 ± 0,9	5 ± 1			



Com o objetivo de ilustrar melhor os dados da tabela 4.10, e para uma melhor comparação das eficácias de adsorção/filtração de arsênio, a figura 4.19 representa o resumo de todas as concentrações obtidas para todas as membranas.



**Figura 4.19.** Eficácia da adsorção/filtração de arsênio através de membranas de P(VDF-HFP)/bayerite.

Como se pode verificar pela figura 4.19, apenas as três membranas com maior quantidade de *filler* foram analisadas por contacto direto com o arsênio. Desse primeiro estudo, representado a azul na figura 4.19, conclui-se que existe uma tendência na eficácia de adsorção, em que excedendo uma possível quantidade “ótima” a eficácia diminui. O segundo estudo, representado a verde, passou por incorporar o *filler* na membrana e estudar a possível perda de eficácia na remoção, bem como verificar se quantidades menores de *filler* apresentavam eficácias de remoção iguais ou superiores. Neste estudo verificou-se que, embora não existisse nenhuma tendência na eficácia de remoção, as membranas com quantidades intermédias de *filler* (5 % 250/1, 500/1 e 1000/1) apresentavam melhores eficácias de remoção de arsênio. O terceiro estudo, representado a amarelo, foi então realizado nas duas membranas com quantidades de *filler* intermédias, 5 % 250/1 e 500/1. Pela análise da figura 4.19 é possível verificar que na membrana 5 % 250/1 o tempo de contacto não influencia a eficácia de remoção, pois esta decresce em 9,3 %. Já na membrana 5 % 500/1 o tempo de contacto tem uma

influência determinante na eficácia de remoção, já que a diferença de eficácia quando se varia o tempo de contacto é de 36,0 %.

De acordo com a literatura existente [18], para eficácias de remoção de 40 e 70 % o tempo de contacto necessário são necessários tempos de contacto de 100 e 400 minutos, respetivamente. Por comparação, na membrana 5 % 500/1 foram obtidas eficácias de remoção de 3,5 e 39,5 % para tempos de contacto de 2 e 15 minutos de contacto. Os resultados mostram que para se obter a mesma eficácia o tempo de contacto necessário é muito menor, indicando que a eficácia das membranas preparadas é maior que as membranas já existentes. Extrapolando para tempos de contacto maiores é possível estimar que para se obter uma percentagem de remoção de arsénio de 70 % o tempo de contacto necessário seria de 26 minutos (por comparação com os 400 minutos referidos na literatura), enquanto para 100 % seria de 36 minutos. Estes valores, bem como a comparação com a literatura, sugerem que os tempos de contacto entre a membrana e o arsénio devem ser aumentados, de forma a verificar se esta tendência se verifica e se para tempos de contacto superiores a eficácia de remoção de arsénio aumenta na mesma proporção ou se segue proporções diferentes.

# **CAPÍTULO 5**

## **CONCLUSÃO**



## 5.1. Conclusão

Os compostos de Arsénio (As) em águas residuais são uma grande fonte de poluição e doenças graves, como cancro, doenças cardiovasculares, neurológicas e de pele. Estima-se que, só em zonas do sudeste asiático, como Índia ou Bangladesh, já tenham morrido cerca de 70 milhões de pessoas devido a contaminações por arsénio. Tendo em atenção esta problemática, o trabalho realizado tem como finalidade dar resposta, ou pelo menos criar uma plataforma, que seja eficiente, prática e economicamente viável para a resolução deste problema.

O presente trabalho teve como principais objetivos preparar membranas poliméricas de P(VDF-HFP)/*bayerite* para a remoção de arsénio, e obter uma caracterização completa das suas propriedades estruturais, morfológicas, térmicas e mecânicas, bem como testar a sua eficiência na remoção deste químico da água, por espectroscopia de absorção atómica - forno de grafite.

Através da caracterização dos materiais preparados foi possível estudar a influência que a presença e de *bayerite* tem nas propriedades da membrana polimérica. Os resultados mostram uma mudança na morfologia da membrana, com o aparecimento de uma estrutura esferulítica tridimensional. Mostram também que a porosidade não é afetada pela presença e quantidade de *bayerite*, havendo entre as amostras uma diferença de porosidade máxima de 7,8 %. Em relação às propriedades térmicas os resultados mostram um aumento da entalpia de fusão de - 24 J/g para valores entre os 34 e 39 J/g e um aumento do grau de cristalinidade de 24 % para valores entre os 34 e 40 %. Verifica-se um aumento de hidrofobicidade quando se incorpora a *bayerite* na membrana, pois o ângulo de contacto aumenta de 99° para valores entre os 108 e 120°. Relativamente às propriedades estruturais, a percentagem de fase  $\beta$  não é alterada, como mostram os resultados de FTIR, situando-se entre os 60 e 70 %. Em relação às propriedades mecânicas os resultados indicam uma diminuição da rigidez da membrana depois de um primeiro ciclo de utilização, pois os valores de módulo de Young diminuem de valores entre os 250 e 3000 kPa para valores entre 1 e 150 kPa.

Em relação aos testes de eficiência de remoção de arsénio, estes dividiram-se em três fases. Na primeira testou-se a eficácia de adsorção da *bayerite* ao arsénio, sendo que os resultados obtidos mostram que à medida que a quantidade de *bayerite* aumenta a eficiência diminui, como se observa nos 39, 10 e 4 % de eficácia de remoção para as membranas 500/1, 1000/1 e 1500/1, respetivamente. Estes resultados indicam a existência de uma quantidade de *bayerite* “ótima”, na qual se dá o equilíbrio ideal para a adsorção de arsénio. Na segunda fase estudou-se a eficiência de remoção de arsénio das membranas compósitas e os resultados mostram

também a existência de uma quantidade “ótima”, acima ou abaixo da qual a eficiência de remoção decresce. Isto verifica-se pelas eficácias de remoção de 16, 4 e 7 % para as membranas 250/1, 500/1 e 1000/1, respetivamente. Por último, na terceira fase apenas se alterou o tempo de contacto entre a membrana e a solução de arsénio e os resultados indicam que, embora na membrana 250/1 o tempo de contacto não tenha sido determinante, pois resultou numa perda de eficácia de 9 %, na membrana 500/1 o tempo de contacto tem um impacto determinante, aumentando a eficácia em 36 %, podendo-se assim concluir que este afeta a eficácia de remoção.

Por fim, os resultados indicam que as eficácias de remoção foram superiores ao esperado, pois atingiram valores próximos do referido na literatura e com menor tempo de contacto. Isto sugere que aumentando o tempo de contacto para os valores indicados na literatura as eficácias de remoção serão muito superiores.

Conclui-se que o conceito apresentado funciona e que as membranas de P(VDF-HFP)/*bayerite* podem ser utilizadas como sistemas de remoção de arsénio em água. De referir ainda que com este trabalho se estabeleceu uma plataforma de desenvolvimento de sistemas de filtração para diversos poluentes. Com esta plataforma é possível desenvolver sistemas de filtração para diferentes poluentes otimizando as especificidades do sistema, como as propriedades da membrana e o *filler* utilizado.

## 5.2. Sugestões de trabalhos futuros

No futuro, o objetivo passa pela otimização das membranas de P(VDF-HFP)/*bayerite* para a remoção de arsénio em água. O primeiro passo será a otimização da morfologia da membrana, mais especificamente o tamanho de poro e a porosidade, e das suas propriedades, como por exemplo a hidrofobicidade, para melhorar a sua eficiência de remoção de arsénio. Serão igualmente feitos mais estudos para a remoção de arsénio, fazendo aumentar o tempo de contacto entre a membrana e a solução de arsénio para verificar o efeito na eficácia de remoção. A continuação do estudo da remoção de arsénio passa também pela alteração da concentração inicial da solução a ser filtrada, da alteração do pH da solução e pela introdução de outros iões para testar possíveis interferentes. Outra hipótese será a incorporação de novos *fillers* que interajam de forma diferente com o arsénio, como a *gibbsite*, a *hematite* ou a *boehmite*.

O trabalho futuro passa também pela expansão do conceito criado neste trabalho. Nesse sentido, o passo seguinte da investigação será aplicar este conceito na remoção de outros poluentes, como o alumínio ou o flúor.





# **CAPÍTULO 6**

## **REFERÊNCIAS**



1. UNICEF. *Water, Sanitation and Hygiene*. [February 02, 2015]; Available from: [http://www.unicef.org/wash/index\\_43106.html](http://www.unicef.org/wash/index_43106.html).
2. Mondal, P., et al., *Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions*. *Chemosphere*, 2013. **92**(2): p. 157-170.
3. Brandhuber, P. and G. Amy, *Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water*. *Desalination*, 1998. **117**(1-3): p. 1-10.
4. S. Allgeier, B. Alspach, and J. Vickers, *Membrane filtration guidance manual*. 2005: United States Environmental Protection Agency, US.
5. T. Dutta, C. Bhattacharjee, and S. Bhattacharjee, *Removal Of Arsenic Using Membrane Technology—A Review*. *International Journal of Engineering Research and Technology*, 2012.
6. Madsen, H.T., *Chapter 6 - Membrane Filtration in Water Treatment – Removal of Micropollutants*, in *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water*, E.G. Sogaard, Editor. 2014, Elsevier: Amsterdam. p. 199-248.
7. Kang, G. and Y. Cao, *Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes - A review*. *Journal of Membrane Science*, 2014. **463**: p. 145-165.
8. Liu, F., et al., *Progress in the production and modification of PVDF membranes*. *Journal of Membrane Science*, 2011. **375**(1-2): p. 1-27.
9. Martins, P., A.C. Lopes, and S. Lanceros-Mendez, *Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications*. *Progress in Polymer Science*, 2014. **39**(4): p. 683-706.
10. Zhang, J., et al., *Synergetic effects of oxidized carbon nanotubes and graphene oxide on fouling control and anti-fouling mechanism of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes (vol 448, pg 81, 2013)*. *Journal of Membrane Science*, 2014. **451**: p. 319-319.
11. Zhang, X., et al., *Preparation, performances of PVDF/ZnO hybrid membranes and their applications in the removal of copper ions*. *Applied Surface Science*, 2014. **316**: p. 333-340.
12. Ramaiah, K.P., et al., *Removal of hazardous chlorinated VOCs from aqueous solutions using novel ZSM-5 loaded PDMS/PVDF composite membrane consisting of three hydrophobic layers*. *Journal of Hazardous Materials*, 2013. **261**: p. 362-371.
13. Zhang, M., et al., *Extracorporeal endotoxin removal by novel L-serine grafted PVDF membrane modules*. *Journal of Membrane Science*, 2012. **405**: p. 104-112.
14. Song, H., et al., *The removal of natural organic matter with LiCl-TiO<sub>2</sub>-doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis*. *Desalination*, 2014. **344**: p. 412-421.
15. Zuo, X., et al., *Desalination of water with a high degree of mineralization using SiO<sub>2</sub>/PVDF membranes*. *Desalination*, 2013. **311**: p. 150-155.
16. Zheng, Y.M., et al., *Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by a PVDF/zirconia blend flat sheet membrane*. *Journal of Membrane Science*, 2011. **374**(1-2): p. 1-11.
17. Qu, D., et al., *Experimental study of arsenic removal by direct contact membrane distillation*. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. **163**(2-3): p. 874-879.
18. Bey, S., et al., *Removal of As(V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant*. *Desalination*, 2010. **264**(3): p. 193-200.
19. Pal, P. and A.K. Manna, *Removal of arsenic from contaminated groundwater by solar-driven membrane distillation using three different commercial membranes*. *Water Research*, 2010. **44**(19): p. 5750-5760.
20. <http://www.adnoroeste.pt/aguas-do-noroeste/quem-somos>. [May 04, 2015].
21. <http://www.adnoroeste.pt/aguas-do-noroeste/missao-visao-e-valores>. [May 04, 2015].
22. <http://www.adnoroeste.pt/atividade/servico-de-laboratorio/lab-de-abastecimento>. [May 04, 2015].

23. Colmenares, J.C., et al., *Polypropylene nonwoven filter with nanosized ZnO rods: Promising hybrid photocatalyst for water purification*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **170-171**: p. 273-282.
24. LNEC and ISA, *National Program for the efficient use of water*. Ministry of Environment and Spatial Planning, Water Institute, 2001.
25. *Directive 2000/60/CE of European Parliament and Council*, October 23, 2000, Official Journal of the European Communities.
26. Hossain, M.F., *Arsenic contamination in Bangladesh - An overview*. Agriculture Ecosystems & Environment, 2006. **113**(1-4): p. 1-16.
27. Machado, F.R.P., *Contribution to the development of an analytical method applied to the determination of arsenic in surface water*, in *Department of Environmental Sciences and Engineering*, 2010, New University of Lisbon.
28. Montgomery, M.A. and M. Elimelech, *Water and sanitation in developing countries: Including health in the equation*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(1): p. 17-24.
29. Shannon, M.A., et al., *Science and technology for water purification in the coming decades*. Nature, 2008. **452**(7185): p. 301-310.
30. Bartram, J., et al., *Heterotrophic plate count measurement in drinking water safety management - Report of an Expert Meeting Geneva, 24-25 April 2002*. International Journal of Food Microbiology, 2004. **92**(3): p. 241-247.
31. [www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0405/arsenio](http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0405/arsenio). [November 20, 2014].
32. Gomez-Caminero, A., et al., *Arsenic And Arsenic Compounds*. World Health Organization, 2001.
33. Agency, U.E.P., *Occurrence In Public Drinking Water Supplies*. 2000.
34. Haque, A., et al., *Groundwater Arsenic Contamination: Food Safety and Human Health Hazards in Bangladesh*. 2007.
35. Xie, Y., et al., *Effect of dissolved organic matter on arsenic removal by nanofiltration*. Desalination and Water Treatment, 2013. **51**(10-12): p. 2269-2274.
36. Mandal, B.K. and K.T. Suzuki, *Arsenic round the world: a review*. Talanta, 2002. **58**(1): p. 201-235.
37. Smedley, P.L. and D.G. Kinniburgh, *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. Applied Geochemistry, 2002. **17**(5): p. 517-568.
38. Robbins, D.A., *Arsenic and old waste*. Arsenic Metallurgy, ed. R.G. Reddy and V. Ramachandran. 2005. 61-67.
39. Jain, C.K. and I. Ali, *Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques*. Water Research, 2000. **34**(17): p. 4304-4312.
40. Anderson, M.A., J.F. Ferguson, and J. Gavis, *Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide*. Journal of Colloid and Interface Science, 1976. **54**(3): p. 391-399.
41. Madsen, H.T., *Chapter 8 - Advanced Arsenic Removal Technologies Review*, in *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water*, E.G. Søgaard, Editor. 2014, Elsevier: Amsterdam. p. 285-333.
42. Sadolin, E., *Investigations into the occurrence of arsenic in organisms of the fish*. Biochemische Zeitschrift, 1928. **201**: p. 323-331.
43. Golub, M.S., *Maternal toxicity and the identification of inorganic arsenic as a developmental toxicant*. Reproductive Toxicology, 1994. **8**(4): p. 283-295.
44. Zehhaf, A., et al., *Algerian natural montmorillonites for arsenic(III) removal in aqueous solution*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015. **12**(2): p. 595-602.
45. Ahuja, S., *Arsenic contamination of groundwater - Mechanism, analysis, and remediation*. 2008, New Jersey: Wiley.

46. de Carvalho, L.M., et al., *Speciation analysis of arsenic compounds by voltammetric and polarographic methods: A comparative review of their main advantages and applications*. Quimica Nova, 2004. **27**(2): p. 261-269.
47. Jedynak, L., et al., *Speciation analysis of arsenic by HPLC-UV in highly contaminated water samples*. Chemia Analityczna, 2008. **53**(4): p. 557-568.
48. Yuksel, S., et al., *Water-Soluble Polymer and Photocatalysis for Arsenic Removal*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(19).
49. Santos, L.M.G. and S.d.C. Jacob, *Optimization and validation of a methodology to determine total arsenic, As(III) and As(V), in water samples, through graphite furnace atomic absorption spectrometry As(III) e As(V), em amostras de água por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite*. Food Science and Technology (Campinas), 2009. **29**(1): p. 120-123.
50. Radke, B., L. Jewell, and J. Namiesnik, *Analysis of Arsenic Species in Environmental Samples*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2012. **42**(2): p. 162-183.
51. Ulusoy, H.I., et al., *Determination of ultra trace arsenic species in water samples by hydride generation atomic absorption spectrometry after cloud point extraction*. Analytica Chimica Acta, 2011. **703**(2): p. 137-144.
52. Shamsipur, M., et al., *Speciation of As(III) and As(V) in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after solid phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop*. Talanta, 2014. **130**: p. 26-32.
53. Castro Grijalba, A., L.B. Escudero, and R.G. Wuilloud, *Capabilities of several phosphonium ionic liquids for arsenic species determination in water by liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry*. Analytical Methods, 2015. **7**(2): p. 490-499.
54. Niedzielski, P., *The new concept of hyphenated analytical system: Simultaneous determination of inorganic arsenic(III), arsenic(V), selenium(IV) and selenium(VI) by high performance liquid chromatography-hydride generation-(fast sequential) atomic absorption spectrometry during single analysis*. Analytica Chimica Acta, 2005. **551**(1-2): p. 199-206.
55. Jablonska-Czapla, M., et al., *Development and validation of HPLC-ICP-MS method for the determination inorganic Cr, As and Sb speciation forms and its application for Plawniowice reservoir (Poland) water and bottom sediments variability study*. Talanta, 2014. **120**: p. 475-483.
56. Ronkart, S.N., et al., *Speciation of five arsenic species (arsenite, arsenate, MMAA(V), DMAA(V) and AsBet) in different kind of water by HPLC-ICP-MS*. Chemosphere, 2007. **66**(4): p. 738-745.
57. Davis, W.C., et al., *Methods for the separation and quantification of arsenic species in SRM 2669: arsenic species in frozen human urine*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010. **396**(8): p. 3041-3050.
58. Zmozinski, A.V., et al., *Establishment of a method for determination of arsenic species in seafood by LC-ICP-MS*. Food chemistry, 2015. **173**: p. 1073-82.
59. Takeuchi, A., et al., *Development of an Analytical Method for the Determination of Arsenic in Urine by Gas Chromatography-mass Spectrometry for Biological Monitoring of Exposure to Inorganic Arsenic*. Journal of Occupational Health, 2012. **54**(6): p. 434-440.
60. Han, M.-J., et al., *Surface-enhanced Raman scattering for arsenate detection on multilayer silver nanofilms*. Analytica Chimica Acta, 2011. **692**(1-2): p. 96-102.
61. Mardegan, A., et al., *Ensembles of Gold Nanowires for the Anodic Stripping Voltammetric Determination of Inorganic Arsenic*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015. **15**(5): p. 3417-3422.

62. Khan, N., et al., *Determination of toxic heavy metals and speciation of arsenic in seaweeds from South Korea*. Food Chemistry, 2015. **169**: p. 464-470.
63. You, M., et al., *Characterization of Heavy Metals in Soil Near Coal Mines and a Power Plant in Huainan, China*. Analytical Letters, 2015. **48**(4): p. 726-737.
64. Naito, S., et al., *Effects of polishing, cooking, and storing on total arsenic and arsenic species concentrations in rice cultivated in Japan*. Food Chemistry, 2015. **168**: p. 294-301.
65. Wang, Z., et al., *Determination of Arsenic Species in Fruit Juice and Fruit Drink Products Using Ion Pair Chromatography Coupled to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Food Analytical Methods, 2015. **8**(1): p. 173-179.
66. Yeh, C.F. and S.J. Jiang, *Speciation of arsenic compounds in fish and oyster tissues by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Electrophoresis, 2005. **26**(7-8): p. 1615-1621.
67. Gomez-Ariza, J.L., et al., *Arsenic speciation in biological samples using the couplings HPLC-UV-HG-AAS and HPLC-UV-HG-AFS*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1999. **74**(1-4): p. 203-213.
68. Xi, B., et al., *Fluoride and Arsenic Removal by Nanofiltration Technology from Groundwater in Rural Areas of China: Performances with Membrane Optimization*. Separation Science and Technology, 2014. **49**(17): p. 2642-2649.
69. Chakraborti, D., et al., *Environmental arsenic contamination and its health effects in a historic gold mining area of the Mangalur greenstone belt of Northeastern Karnataka, India*. Journal of Hazardous Materials, 2013. **262**: p. 1048-1055.
70. Bundschuh, J., A.P. Carrera, and M.I. Litter, *Distribution of arsenic in the Iberian and Latin American regions*. 2008, Argentina.
71. Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*. 2000: Kluwer Academic Publishers.
72. Buonomenna, M.G., et al., *New PVDF membranes: The effect of plasma surface modification on retention in nanofiltration of aqueous solution containing organic compounds*. Water Research, 2007. **41**(19): p. 4309-4316.
73. Kuo, C.-Y., et al., *Fabrication of a high hydrophobic PVDF membrane via nonsolvent induced phase separation*. Desalination, 2008. **233**(1-3): p. 40-47.
74. Sun, A.C., et al., *A study of thermodynamics and kinetics pertinent to formation of PVDF membranes by phase inversion*. Desalination, 2013. **309**: p. 156-164.
75. Sousa, R.E., et al., *Influence of the porosity degree of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) separators in the performance of Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2014. **263**: p. 29-36.
76. Sukitpaneenit, P. and T.-S. Chung, *Molecular design of the morphology and pore size of PVDF hollow fiber membranes for ethanol-water separation employing the modified pore-flow concept*. Journal of Membrane Science, 2011. **374**(1-2): p. 67-82.
77. Garcia-Payo, M.C., M. Essalhi, and M. Khayet, *Effects of PVDF-HFP concentration on membrane distillation performance and structural morphology of hollow fiber membranes*. Journal of Membrane Science, 2010. **347**(1-2): p. 209-219.
78. Shi, L., et al., *Fabrication of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes*. Journal of Membrane Science, 2007. **305**(1-2): p. 215-225.
79. Wang, B.G., T. Yamaguchi, and S. Nakao, *Effect of molecular association on solubility, diffusion, and permeability in polymeric membranes*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2000. **38**(1): p. 171-181.
80. Pinnau, I. and B.D. Freeman, *Formation and modification of polymeric membranes: overview*, in *Membrane Formation and Modification*, I. Pinnau and B.D. Freeman, Editors. 2000. p. 1-22.

81. Ong, R.C., et al., *Novel cellulose ester substrates for high performance flat-sheet thin-film composite (TFC) forward osmosis (FO) membranes*. Journal of Membrane Science, 2015. **473**: p. 63-71.
82. Zhou, K., et al., *Ultrathin cellulose nanosheet membranes for superfast separation of oil-in-water nanoemulsions*. Nanoscale, 2014. **6**(17): p. 10363-10369.
83. Hidalgo, A.M., et al., *Polyamide nanofiltration membranes to remove aniline in aqueous solutions*. Environmental Technology, 2014. **35**(9): p. 1175-1181.
84. Liu, L.-F., et al., *Fabrication and characterization of a novel poly (amide-urethane@imide) TFC reverse osmosis membrane with chlorine-tolerant property*. Journal of Membrane Science, 2014. **469**: p. 397-409.
85. Maher, A., M. Sadeghi, and A. Moheb, *Heavy metal elimination from drinking water using nanofiltration membrane technology and process optimization using response surface methodology*. Desalination, 2014. **352**: p. 166-173.
86. Jyothi, M.S., et al., *The effect of UV irradiation on PSf/TiO<sub>2</sub> mixed matrix membrane for chromium rejection*. Desalination, 2014. **354**: p. 189-199.
87. Kansara, A.M., et al., *Preparation of Poly(dimethylsiloxane)-Polysulfone Composite Membrane by Sequential Absorption-Reaction-Evaporation Process and its Application in Treatment of Aqueous Solution Containing Volatile Organics*. Separation Science and Technology, 2014. **49**(18): p. 2834-2846.
88. Obaid, M., et al., *Effective and reusable oil/water separation membranes based on modified polysulfone electrospun nanofiber mats*. Chemical Engineering Journal, 2015. **259**: p. 449-458.
89. Islam, M.S., et al., *Antimycobacterial efficacy of silver nanoparticles as deposited on porous membrane filters*. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2013. **33**(8): p. 4575-4581.
90. Lin, P.-J., et al., *Prevention of surfactant wetting with agarose hydrogel layer for direct contact membrane distillation used in dyeing wastewater treatment*. Journal of Membrane Science, 2015. **475**(0): p. 511-520.
91. Ghaffar, A.M.A., et al., *Radiation graft copolymerization of butyl methacrylate and acrylamide onto low density polyethylene and polypropylene films, and its application in wastewater treatment*. Radiation Effects and Defects in Solids, 2014. **169**(9): p. 741-753.
92. Liao, K., X.-y. Ye, and Z.-k. Xu, *Bio-inspired Fabrication of Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Mineralized Polypropylene Nonwoven Meshes for Oil/Water Separation*. Acta Polymerica Sinica, 2014(9): p. 1257-1264.
93. Colmenares, J.C., et al., *Polypropylene nonwoven filter with nanosized ZnO rods: Promising hybrid photocatalyst for water purification*. Applied Catalysis B-Environmental, 2015. **170**: p. 273-282.
94. Maiboroda, A.B., et al., *Polyvinylidene Fluoride Hollow Fiber Membrane and Its Use for Treatment of Natural Water*. Petroleum Chemistry, 2014. **54**(7): p. 562-567.
95. Liu, T.-Y., et al., *Fabrication of a novel dual-layer (PES/PVDF) hollow fiber ultrafiltration membrane for wastewater treatment*. Journal of Membrane Science, 2014. **472**: p. 119-132.
96. Jafarzadeh, Y., R. Yegani, and M. Sedaghat, *Preparation, characterization and fouling analysis of ZnO/polyethylene hybrid membranes for collagen separation*. Chemical Engineering Research & Design, 2015. **94**: p. 417-427.
97. Gao, X., et al., *Polyethylene battery separator with auto-shutdown ability, thermal stability of 220 degrees C, and hydrophilic surface via solid-state ultraviolet irradiation*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(26).
98. Li, H.M., et al., *Ultrafine polystyrene nanofibers and its application in nanofibrous membranes*. Chemical Engineering Journal, 2015. **264**: p. 329-335.

99. Jia, Y., et al., *Phenylacetic acid-modified nanofibrous polystyrene membranes for use as highly sensitive ammonia sensors*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2015. **212**: p. 273-277.
100. Vandiver, M.A., et al., *Durability and Performance of Polystyrene-b-Poly(vinylbenzyl trimethylammonium) Diblock Copolymer and Equivalent Blend Anion Exchange Membranes*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015. **132**(10).
101. Riedelsberger, K., W. Jaeger, and A. Friedrich, *Polymeric aminomethylphosphonic acids - 2. Polychelatoenes for separation of transition metal ions by membrane filtration*. *Designed Monomers and Polymers*, 2000. **3**(1): p. 35-53.
102. <http://www.kochmembrane.com/Learning-Center/Technologies.aspx>. [January 28, 2015].
103. Park, J.Y., *Advanced Water Treatment of High Turbidity Source by Hybrid Process of Photocatalyst and Ceramic Microfiltration: Effect of Organic Materials in Water-back-flushing*. *Membrane Journal*, 2011. **21**(1): p. 72-83.
104. Bae, S. and Y.-G. Lee, *Application of Coagulation–Microfiltration Process to the Pretreatment in the Desalination of Low-Turbidity Seawater*. *Journal of Korean Society Environmental Technology*, 2014. **15**(1): p. 41-47.
105. Li, X., et al., *Water Filtration Properties of Novel Composite Membranes Combining Solution Electrospinning and Needleless Melt Electrospinning Methods*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015. **132**(10).
106. Xiarchos, I., et al., *Polymeric ultrafiltration membranes and surfactants*. *Separation and Purification Reviews*, 2003. **32**(2): p. 215-278.
107. Howe, K.J. and M.M. Clark, *Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters*. *Environmental Science & Technology*, 2002. **36**(16): p. 3571-3576.
108. Mahendran, R., et al., *Cellulose acetate-poly(ether sulfone) blend ultrafiltration membranes. II. Application studies*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. **92**(6): p. 3659-3665.
109. Gao, W., et al., *Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review*. *Desalination*, 2011. **272**(1-3): p. 1-8.
110. Liu, Y., et al., *Mechanism of pretreatment using magnetic poly(glycidyl methacrylate) resin in an ultrafiltration membrane system used in algae-rich water treatment*. *Environmental Technology*, 2015. **36**(4): p. 507-514.
111. Song, J., et al., *Stabilization of composite hollow fiber nanofiltration membranes with a sulfonated poly(ether ether ketone) coating*. *Desalination*, 2015. **355**: p. 83-90.
112. Ammar, A., et al., *Comparison between nanofiltration and forward osmosis in the treatment of dye solutions*. *Desalination and Water Treatment*, 2015. **54**(4-5): p. 853-861.
113. Goh, K., et al., *Graphene oxide as effective selective barriers on a hollow fiber membrane for water treatment process*. *Journal of Membrane Science*, 2015. **474**: p. 244-253.
114. Badia-Fabregat, M., et al., *Identification of some factors affecting pharmaceutical active compounds (PhACs) removal in real wastewater. Case study of fungal treatment of reverse osmosis concentrate*. *Journal of Hazardous Materials*, 2015. **283**: p. 663-671.
115. Umar, M., F. Roddick, and L. Fan, *Recent Advancements in the Treatment of Municipal Wastewater Reverse Osmosis Concentrate-An Overview*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015. **45**(3): p. 193-248.
116. Mah, S.-K., et al., *The study of reverse osmosis on glycerin solution filtration: Dead-end and crossflow filtrations, transport mechanism, rejection and permeability investigations*. *Desalination*, 2014. **352**: p. 66-81.
117. Pezeshk, N., et al., *Novel modified PVDF ultrafiltration flat-sheet membranes*. *Journal of Membrane Science*, 2012. **389**: p. 280-286.
118. Kang, G. and Y. Cao, *Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review*. *Journal of Membrane Science*, 2014. **463**(0): p. 145-165.



119. Ji, J., et al., *Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes for fluid separation*. *Reactive & Functional Polymers*, 2015. **86**: p. 134-153.
120. *Evoqua Water Technologies, Sunrise Water Authority – Filtration Upgrade Eliminates Need for Seasonal Treatment Plant Closures*.
121. *Asahi Kasei Medical Co., Ltd., Microza™ MF Selected for Large-scale Waterworks Facility in the Philippines – One of the Largest Membrane-filtration Water-treatment Facilities in Asia, 2009*.
122. *GE Power & Water, China UF/MBR General Brochure – ZeeWeed UF Membrane and MBR Series, 2009*.
123. Safarpour, M., A. Khataee, and V. Vatanpour, *Effect of reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite with different molar ratios on the performance of PVDF ultrafiltration membranes*. *Separation and Purification Technology*, 2015. **140**: p. 32-42.
124. Masuelli, M.A., *Ultrafiltration of oil/water emulsions using PVDF/PC blend membranes*. *Desalination and Water Treatment*, 2015. **53**(3): p. 569-578.
125. Ong, C.S., et al., *Preparation and characterization of PVDF-PVP-TiO<sub>2</sub> composite hollow fiber membranes for oily wastewater treatment using submerged membrane system*. *Desalination and Water Treatment*, 2015. **53**(5): p. 1213-1223.
126. Liu, T.-Y., et al., *Fabrication of a high-flux thin film composite hollow fiber nanofiltration membrane for wastewater treatment*. *Journal of Membrane Science*, 2015. **478**: p. 25-36.
127. Liu, H. and E. Iglesia, *Selective oxidation of methanol and ethanol on supported ruthenium oxide clusters at low temperatures*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(6): p. 2155-2163.
128. Demichelis, R., et al., *The vibrational spectrum of alpha-AlOOH diaspore: An ab initio study with the CRYSTAL code*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007. **111**(31): p. 9337-9346.
129. Demichelis, R., et al., *Ab-initio quantum mechanical study of akdalaite (5Al(2)O(3)center dot H<sub>2</sub>O): Structure and vibrational spectrum - art. no. 012013*, in *Ab Initio Simulation of Crystalline Solids: History and Prospects - Contributions in Honor of Cesare Pisani*, R. Dovesi, R. Orlando, and C. Roetti, Editors. 2008. p. 12013-12013.
130. Berdonosov, S.S., et al., *Tubular alumina as a key component of new thermally stable ceramic materials*. *Inorganic Materials*, 2014. **50**(10): p. 997-1002.
131. Demichelis, R., et al., *Structure and stability of aluminium trihydroxides bayerite and gibbsite: A quantum mechanical ab initio study with the CRYSTAL06 code*. *Chemical Physics Letters*, 2008. **465**(4-6): p. 220-225.
132. Chroneos, A., et al., *New atomic scale simulation models for hydroxides and oxyhydroxides*. *Journal of Materials Science*, 2006. **41**(3): p. 675-687.
133. Chroneos, A., et al., *Optimized hydrogen positions for aluminium and iron containing hydroxide minerals*. *Journal of Materials Science*, 2007. **42**(6): p. 2024-2029.
134. Gale, J.D., et al., *An ab initio study of the structure and properties of aluminum hydroxide: Gibbsite and bayerite*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001. **105**(42): p. 10236-10242.
135. Balan, E., et al., *First-principles study of the OH-stretching modes of gibbsite*. *American Mineralogist*, 2006. **91**(1): p. 115-119.
136. Han, C., et al., *Synthesis and characterization of mesoporous alumina and their performances for removing arsenic(V)*. *Chemical Engineering Journal*, 2013. **217**: p. 1-9.
137. Guo, Q. and J. Tian, *Removal of fluoride and arsenate from aqueous solution by hydrocalumite via precipitation and anion exchange*. *Chemical Engineering Journal*, 2013. **231**: p. 121-131.
138. Liu, R., et al., *Simultaneous removal of arsenic and fluoride by freshly-prepared aluminum hydroxide*. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015. **466**: p. 147-153.

139. Jia, Y., et al., *Fluoride removal mechanism of bayerite/boehmite nanocomposites: Roles of the surface hydroxyl groups and the nitrate anions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2015. **440**: p. 60-67.
140. Ferreira, C.G., et al., *Tailoring microstructure and physical properties of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) porous films*. Journal of Materials Science, 2015. **50**(14): p. 5047-5058.
141. Dhoot, G., *Estimation of Eugenol Diffusion Coefficient in LLDPE Using FTIR-ATR Flow Cell and HPLC Techniques*. ProQuest. 2008, Michigan State University.
142. ATR protocol (JASCO FTIR-4100), available from <http://www.jascoinc.com/spectroscopy/ftir-spectrometers> [May 04, 2015].
143. Ramer, G. and B. Lendl, *Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2006, John Wiley & Sons, Ltd.
144. Stuart, B.H., *Modern Infrared Spectroscopy*, 1996: John Wiley & Sons, Ltd.
145. Correia, D., *Desenvolvimento de membranas de quitosano para libertação controlada de fármacos*, 2011, Universidade do Minho.
146. Osaki, S. and Y. Ishida, *Effects of annealing and isothermal crystallization upon crystalline forms of poly(vinylidene fluoride)*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1975. **13**(6): p. 1071-1083.
147. Gregorio, R. and M. Cestari, *Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(ninylidene fluoride)*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1994. **32**(5): p. 859-870.
148. Maddams, W.F. and D.I. Bower, *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*. 1992, Cambridge: Cambridge University Press.
149. Sencadas, V., *Preparação de PVDF em diversas condições*, 2005, Universidade do Minho.
150. Lopes, C., *Preparação e caracterização de películas finas de Ti-Si-C sinterizadas a temperaturas baixas*, 2009, Universidade do Minho.
151. Neves, I.C., *Apontamentos de Análise de Materiais e Superfícies, Módulo II*, 2013-2014: Universidade do Minho, Braga.
152. Smith, W.F., *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*,. 3ª ed, ed. McGraW-Hill. 1998, Lisboa.
153. Lawes, G., *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, 1987. Medium: X; Size: Pages: 200. .
154. Magalhães, R.M.S., *Development of poly (vinylidene fluoride) porous in the  $\beta$  phase to biomedical applications*, 2009, Minho University.
155. Kroschwitz, I.J., *Polymers: Polymer Characterization and Analysis*, . 1990.
156. J. Godstein, D.E.N., D. C. Joy, P. Lyman, E. Llfshin, L. Sawyer, and J. R. Michael, , N.Y. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3rd ed 2003, and Springer.
157. Sencadas, V., *Influência das condições de processamento sobre a morfologia, microestrutura e fase cristalina do poli (fluoreto de vinilideno) e a sua relação com as propriedades mecânicas e dieléctricas*, 2009, Universidade do Minho.
158. Nunes-Pereira, J., et al., *Microporous membranes of NaY zeolite/poly(vinylidene fluoride- trifluoroethylene) for Li-ion battery separators*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013. **689**: p. 223-232.
159. California, A., et al., *Tailoring porous structure of ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) by controlling solvent/polymer ratio and solvent evaporation rate*. European Polymer Journal, 2011. **47**(12): p. 2442-2450.
160. Kampf, G., *Characterization of Plastics by Physical Methods*. 1986, Viena: Hanser Publishers.
161. Yildirim, M.S., et al., *Adherence of Candida albicans to glow-discharge modified acrylic denture base polymers*. Journal of Oral Rehabilitation, 2005. **32**(7): p. 518-525.
162. Davim, J.P. and A.G. Magalhães, *Ensaio mecânicos e tecnológicos*. 2ª ed. 2004: Publindústria. 285.

163. Canevarolo, S.E.M., *Science of Polymers*, A.E. Ltda., Editor. 2006. p. 191-215.
164. Panadero, J.A., et al., *Fatigue prediction in fibrin poly-epsilon-caprolactone macroporous scaffolds*. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2013. **28**: p. 55-61.
165. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, APHA, AWWA, WEF, Edição em Vigor, (3113).
166. *Procedimento interno da empresa Águas do Noroeste, S. A.* Determinação de metais por espectroscopia de absorção atômica - câmara de grafite, implementado em 12 de Dezembro de 2013.
167. Robinson, J.W., E.M.S. Frame, and G.M. Frame, *Undergraduate Instrumental Analysis*. 6ª ed. 2005: Marcel Dekker.
168. Lajunen, L.H.J. and P. Peramaki, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. 2ª ed. 2004: Royal Society of Chemistry.
169. Jia, Y., et al., *Porous 2-line ferrihydrite/bayerite composites (LFBC): Fluoride removal performance and mechanism*. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **268**: p. 325-336.
170. Stenger, F., et al., *Mechano-chemical changes of nano sized alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during wet dispersion in stirred ball mills*. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2004. **21**(1): p. 31-38.
171. Lee, D.H. and R.A. Condrate, *An FTIR spectral investigation of the structural species found on alumina surfaces*. *Materials Letters*, 1995. **23**(4-6): p. 241-246.
172. Du, X., et al., *Facile synthesis of monodisperse alpha-alumina nanoparticles via an isolation-medium-assisted calcination method*. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2014. **116**(4): p. 1963-1969.
173. Wei, G.-y., et al., *Crystallization behaviors of bayerite from sodium chromate alkali solutions*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014. **24**(10): p. 3356-3365.
174. Shefer, K.I., et al., *Effect of violations of the structure and layer packing on the diffraction pattern of gibbsite and bayerite*. *Journal of Structural Chemistry*, 2013. **54**(4): p. 730-740.
175. Sousa, R.E., et al., *Microstructural variations of poly(vinylidene fluoride co-hexafluoropropylene) and their influence on the thermal, dielectric and piezoelectric properties*. *Polymer Testing*, 2014. **40**: p. 245-255.
176. Kappen, P. and J. Webb, *An EXAFS study of arsenic bonding on amorphous aluminium hydroxide*. *Applied Geochemistry*, 2013. **31**: p. 79-83.
177. H. Wijnja, C.P.S., *ATR-FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the aged  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/water interface*. *Spectrochimica Acta Part A*, 1999. **55**: p. 861-872.
178. Zhang, W., et al., *Thermal decomposition of ammonium perchlorate in the presence of Al(OH)<sub>3</sub> center dot Cr(OH)<sub>3</sub> nanoparticles*. *Journal of Hazardous Materials*, 2014. **268**: p. 273-280.
179. You, S., et al., *Synthesis of Uniformly Spherical Bayerite from a Sodium Aluminate Solution Reacted with Sodium Bicarbonate*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. **52**(36): p. 12710-12716.
180. Du, X., et al., *Thermal decomposition of grinding activated bayerite*. *Materials Research Bulletin*, 2009. **44**(3): p. 660-665.
181. Aravindan, V., et al., *Characterization of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) membranes containing nanoscopic AlO(OH)(n) filler with Li/LiFePO<sub>4</sub> cell*. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2010. **2**(3).
182. Carpenter, A.W., C.-F. de Lannoy, and M.R. Wiesner, *Cellulose Nanomaterials in Water Treatment Technologies*. *Environmental Science & Technology*, 2015. **49**(9): p. 5277-5287.
183. Raghavan, P., et al., *Ionic conductivity and electrochemical properties of nanocomposite polymer electrolytes based on electrospun poly(vinylidene fluoride-co-*

- hexafluoropropylene) with nano-sized ceramic fillers. Electrochimica Acta, 2008. 54(2): p. 228-234.*
184. Koh M. J., H.H.Y., Kim D. J., Kim H. J., Hong Y. T., and Nam S. Y., *Preparation and Characterization of Porous PVdF-HFP/clay Nanocomposite Membranes. Journal of Materials Science & Technology,, 2010. 26 (7): p. 633-638.*
185. Abejon, A., A. Garea, and A. Irabien, *Arsenic removal from drinking water by reverse osmosis: Minimization of costs and energy consumption. Separation and Purification Technology, 2015. 144: p. 46-53.*
186. *Geraldo, M.D., Apontamentos de Química Analítica II, 2011-2012, Universidade do Minho, Braga.*

**ANEXOS**



## Anexo I. Frases de perigo e precaução

### Frases de perigo

- H226:** Líquido com vapores inflamáveis;
- H272:** Pode agravar um incêndio, comburente;
- H290:** Pode ser corrosivo para os metais;
- H302+332:** Nocivo se ingerido ou inalado;
- H312+332:** Nocivo em contacto com a pele ou se inalado;
- H314:** Provoca queimaduras severas à pele e dano nos olhos;
- H315:** Provoca irritação na pele;
- H317:** Pode provocar reações alérgicas na pele;
- H318:** Provoca lesões oculares graves;
- H319:** Provoca irritação ocular grave;
- H334:** Quando inalado pode provocar sintomas alérgicos de asma ou dificuldades respiratórias;
- H341:** Suspeito de provocar defeitos genéticos;
- H350:** Pode provocar cancro;
- H350i:** Pode provocar cancro por inalação;
- H360D:** Pode prejudicar o feto;
- H372:** Provoca danos nos órgãos;
- H410:** Muito tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados.

## **Frases de precaução**

**P201:** Obter instruções específicas antes da utilização;

**P210:** Manter afastado do calor/eletricidade/chama/superfícies quentes;

**P221:** Ter todas as precauções para não misturar com materiais combustíveis;

**P273:** Evitar a libertação para o meio ambiente;

**P280:** Usar luvas de proteção/roupa de proteção/proteção ocular/proteção facial;

**P301+330+331:** Em caso de ingestão: enxaguar a boca, não provocar o vômito

**P302+352:** Em caso de contacto com a pele: lavar com água em abundância;

**P304+340:** Em caso de inalação: remover a pessoa para um local ventilado e mantê-la em repouso numa posição que não dificulte a respiração;

**P305+351+338:** Em caso de contacto com os olhos: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos; no caso de uso de lentes de contacto removê-las, se for fácil, e continuar a enxaguar;

**P305+352+338:** Em caso de contacto com os olhos: lavar com água em abundância; no caso de uso de lentes de contacto removê-las, se for fácil, e continuar a enxaguar;

**P308+310:** Em caso de exposição ou suspeita de exposição: contactar imediatamente um centro de informação toxicológica ou um médico;

**P308+313:** Em caso de exposição ou suspeita de exposição: consultar um médico.



## Anexo II. Cálculo de incertezas e limites

### 1. Cálculo do desvio padrão associado à concentração de uma solução padrão preparada por diluição

**Exemplo:** cálculo do desvio padrão associado à concentração da solução padrão de arsênio com concentração 100 µg/L.

$$\frac{\sigma_{c_{final}}}{c_{final}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_{inicial}}{c_{inicial}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{inicial}}{V_{inicial}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{final}}{V_{final}}\right)^2} \leftrightarrow \frac{\sigma_{c_f}}{c_f} = \sqrt{\left(\frac{1}{1000 \text{ mg/L}}\right)^2 + \left(\frac{0,9}{100 \text{ }\mu\text{L}}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{1000 \text{ mL}}\right)^2}$$
$$\leftrightarrow \frac{\sigma_{c_f}}{c_f} = \sqrt{8,22 \times 10^{-5}} \leftrightarrow \sigma_{c_f} = c_f \times 9,06 \times 10^{-3} \leftrightarrow \sigma_{c_f} = 0,906 \text{ }\mu\text{g/L}$$

### 2. Cálculo do teste de *Grubbs*

**Exemplo:** cálculo do teste de *Grubbs* para os valores de absorvância obtidos para a solução padrão de arsênio com concentração 3,000 ± 0,008 µg/L da curva de calibração realizada a 5 de Março.

$$G = \frac{|x_s - \bar{x}|}{s} \leftrightarrow G = \frac{|0,0025 - 0,0027|}{0,0002} \leftrightarrow G = 1$$

$$G_{(P=95\%;n=3)} = 1,155$$

### 3. Cálculo do valor médio de absorvância e respetivo erro associado

**Exemplo:** cálculo do valor médio de absorvância e respetivo erro associado da solução padrão de arsênio com concentração 3,000 ± 0,008 µg/L da curva de calibração realizada a 5 de Março.

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} = \frac{0,0029 + 0,0028 + 0,0025}{3} = 0,0027$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{(0,0029 - 0,0027)^2 + (0,0028 - 0,0027)^2 + (0,0025 - 0,0027)^2}{3 - 1}}$$

$$= 0,0002$$

#### 4. Cálculo do teste de verificação de *outliers*

**Exemplo:** cálculo do teste de verificação de *outliers* para a solução padrão com concentração  $3,000 \pm 0,008 \mu\text{g/L}$  da curva de calibração realizada a 3 de Março.

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

$$= \sqrt{\frac{(0,0027 - 0,0039)^2 + (0,0212 - 0,0221)^2 + (0,0412 - 0,0403)^2 + (0,0612 - 0,0585)^2 + (0,0777 - 0,0767)^2 + (0,0922 - 0,0949)^2}{6-2}}$$

$$= \sqrt{\frac{1,4 \times 10^{-6} + 8,1 \times 10^{-7} + 8,1 \times 10^{-7} + 7,3 \times 10^{-6} + 1,0 \times 10^{-6} + 7,3 \times 10^{-6}}{4}} = 0,00216$$

$$2s_{y/x} = 0,00216 \times 2 = 0,00432$$

$$|y_i - \hat{y}_i| > 2s_{y/x}$$

$$|y_i - \hat{y}_i| = |0,0027 - 0,0039| = 0,0012$$

#### 5. Cálculo das incertezas associadas ao declive e ordenada na origem

**Exemplo:** cálculo das incertezas associadas ao declive e ordenada na origem para a curva de calibração obtida a 5 de Março.

Incerteza associada ao declive

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{0,00216}{\sqrt{(0-7,5)^2 + (3-7,5)^2 + (6-7,5)^2 + (9-7,5)^2 + (12-7,5)^2 + (15-7,5)^2}}$$

$$= \frac{0,00216}{\sqrt{157,5}} = 0,000172$$

$$ts_b = 2,776 \times 0,00012 = 0,000333$$

Incerteza associada à ordenada na origem

$$s_a = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} = 0,00216 \sqrt{\frac{0^2 + 3^2 + 6^2 + 9^2 + 12^2 + 15^2}{6[(0-7,5)^2 + (3-7,5)^2 + (6-7,5)^2 + (9-7,5)^2 + (12-7,5)^2 + (15-7,5)^2]}}$$

$$= 0,00216 \sqrt{\frac{495}{945}} = 0,00156$$

$$ts_a = 2,776 \times 0,00156 = 0,00433$$

## 6. Cálculo dos limiares analíticos

**Exemplo:** cálculo do limite de deteção e limite de quantificação para a curva de calibração obtida a 5 de Março.

$$Abs_{LDD} = a + 3s_a = 0,0039 + 3 \times 0,00156 = 0,00858$$

Limite de deteção

$$0,00858 = 0,0061 \times LDD + 0,004 \leftrightarrow LDD = \frac{0,00858 - 0,004}{0,0061} \leftrightarrow LDD = 0,75 \mu g/L$$

Limite de quantificação

$$0,0195 = 0,0061 \times LDQ + 0,004 \leftrightarrow LDQ = \frac{0,0195 - 0,004}{0,0061} \leftrightarrow LDQ = 2,54 \mu g/L$$

## 7. Cálculo das incertezas associadas à concentração

**Exemplo:** cálculo da incerteza associada à concentração de arsénio da amostra 5 % 500/1 obtida a partir da curva de calibração de 5 de Março.

$$s_x = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{0,00216}{0,0061} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{6} + \frac{(0,0783 - 0,0494)^2}{0,0061^2 [(0 - 7,5)^2 + (3 - 7,5)^2 (6 - 7,5)^2 (9 - 7,5)^2 (12 - 7,5)^2 (15 - 7,5)^2]}}$$

$$= 0,3541 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{6} + \frac{0,000835}{0,005861}} = 0,2838$$

$$ts_x = 2,776 \times 0,2838 = 0,7878$$



## Anexo III. Tabelas de absorvâncias obtidas nas curvas de calibração

**Tabela 1.** Resultados de absorvância obtidos para as soluções padrão de arsênio da curva de calibração realizada no dia 27 de Abril.

<b>c ± Δc (μg/L)</b>	<b>Absorvâncias (u.a.)</b>	<b>Abs<sub>m</sub> ± ΔAbs<sub>m</sub> (u.a.)</b>
<b>0,0000</b>	0,0027	0,0029 ± 0,0004
	0,0026	
	0,0034	
<b>3,000 ± 0,008</b>	0,0156	0,017 ± 0,003
	0,0205	
	0,0159	
<b>6,000 ± 0,009</b>	0,0430	0,043 ± 0,0008
	0,0418	
	0,0433	
<b>9,00 ± 0,01</b>	0,0593	0,060 ± 0,002
	0,0576	
	0,0622	
<b>12,00 ± 0,02</b>	0,0765	0,079 ± 0,002
	0,0808	
	0,0795	
<b>15,00 ± 0,03</b>	0,1062	0,1062 ± 0,004
	0,01102	
	0,01022	

**Tabela 2.** Resultados de absorvância obtidos para as soluções padrão de arsênio da curva de calibração realizada no dia 18 de Junho.

<b>c ± Δc (μg/L)</b>	<b>Absorvâncias (u.a.)</b>	<b>Abs<sub>m</sub> ± ΔAbs<sub>m</sub> (u.a.)</b>
<b>0,0000</b>	0,0014	0,003 ± 0,002
	0,0046	
	0,0027	
<b>3,000 ± 0,008</b>	0,0202	0,0195 ± 0,002
	0,0208	
	0,0176	
<b>6,000 ± 0,009</b>	0,0425	0,042 ± 0,002
	0,0404	
	0,0435	
<b>9,00 ± 0,01</b>	0,0618	0,061 ± 0,002
	0,0597	
	0,0628	
<b>12,00 ± 0,02</b>	0,0784	0,080 ± 0,002
	0,0815	
	0,0809	
<b>15,00 ± 0,03</b>	0,1012	0,102 ± 0,003
	0,1006	
	0,1053	