

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

REBECCA MANESCO PAIXÃO

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MEMBRANAS COMERCIAIS
PARA A REMOÇÃO DE CORANTES PRESENTES EM SOLUÇÃO
AQUOSA**

MARINGÁ
2021

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MEMBRANAS COMERCIAIS
PARA A REMOÇÃO DE CORANTES PRESENTES EM SOLUÇÃO
AQUOSA**

Rebecca Manesco Paixão

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Angélica Marquetotti
Salcedo Vieira

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Rosangela
Bergamasco

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química, na área de Desenvolvimento de Processos.

MARINGÁ

2021

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

P149m

Paixão, Rebecca Manesco

Modificação da superfície de membranas comerciais para a remoção de corantes presentes em solução aquosa / Rebecca Manesco Paixão. -- Maringá, PR, 2021. xviii, 102 f.: il. color., figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Angélica Marquetotti Salcedo Vieira.

Coorientadora: Profa. Dra. Rosangela Bergamasco.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2021.

1. Membranas de microfiltração. 2. Corantes. 3. Óxido de grafeno. 4. Ácido tânico. 5. Layer-by-layer self-assembly. I. Vieira, Angélica Marquetotti Salcedo, orient. II. Bergamasco, Rosangela, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

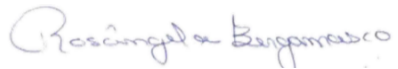
CDD 23.ed. 660.28424

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão da Tese de Doutorado apresentada por Rebecca Manesco Paixão perante a Comissão Julgadora do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química em 21 de maio de 2021.

COMISSÃO JULGADORA


Profª Drª Angélica Marquetotti Salcedo Vieira
Presidente/Orientadora


Profª Drª Rosângela Bergamasco
Coorientadora


Profª Drª Mara Heloísa Neves Olsen Scaliante
Membro


Profª Drª Quelen Letícia Shimabuku Biadola
Membro


Profª Drª Natalia de Camargo Lima Beluci
Membro


Profª Drª Natalia Candido Homem
Membro

AGRADECIMENTOS

À minha família e em especial meus pais Priscilla Campiolo Manesco Paixão e Marcus Vinícius Paixão, pelo amor e educação que me proporcionaram chegar até aqui, e ao meu irmão Matheus Augusto Paixão.

Ao meu noivo Luiz Henrique Biscaia Ribeiro da Silva, companheiro de graduação e de mestrado, o qual sempre esteve presente, compartilhando sonhos, me apoiando e auxiliando no desenvolvimento da presente pesquisa.

À Prof^a. Dr^a. Angélica Marquetotti Salcedo Vieira, pela orientação, incentivo, conhecimento transmitido, disposição e confiança depositada em mim no desenvolvimento da pesquisa.

À Prof^a. Dr^a. Rosângela Bergamasco, pela co-orientação, pelo apoio e incentivo a desenvolver parte da pesquisa fora do Brasil.

À Prof^a. Dr^a. Maria Teresa Pessoa de Sousa Amorim, pela disponibilidade em me acolher na Universidade do Minho, campus Azurém, e pela valiosa orientação.

Aos membros do Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA), pelo companheirismo, amizade e contribuições práticas e teóricas à esta pesquisa. E, em especial às doutoras Aline Takaoka Alves Baptista, Carole Silveira, Géssica Wernke, Isabela Maria Reck, Lívia Moretti, Natalia de Camargo Lima Beluci e Quelen Letícia Shimabuku.

Aos membros do Laboratório de Investigação Química do Departamento de Engenharia Têxtil da Escola de Engenharia da Universidade do Minho no auxílio das análises de caracterização. E, em especial à doutora Natália Cândido Homem pela contribuição no desenvolvimento prático da presente pesquisa, e pela amizade fortificada em Portugal.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro concedido para o desenvolvimento da pesquisa.

If you can dream it, you can do it.

Walt Disney.

RESUMO

Corantes são substâncias utilizadas em diversos processos industriais, com destaque às indústrias de alimentos e têxtil. Quando presentes em efluentes líquidos podem implicar em diversas consequências ao meio aquático, como a redução da penetração da luz solar. São várias as tecnologias que podem ser adotadas com vistas à remoção destas substâncias presentes em efluentes líquidos ou ainda, nas águas de captação. Dentre essas tecnologias, os processos de separação por membranas (PSMs) destacam-se, uma vez que as membranas são consideradas barreiras físicas, capazes de separar as espécies presentes na solução. A modificação da superfície de membranas comerciais, via *layer-by-layer self-assembly* (LbL) consiste na deposição de camadas sequenciais de determinados materiais na superfície da membrana. Essa modificação minimiza o principal problema associado ao processo: *fouling*, e ainda pode aumentar a eficiência da remoção de espécies indesejáveis presentes na solução de alimentação. Dessa forma, o presente trabalho objetivou modificar superficialmente as membranas comerciais de microfiltração (MF) de polietersulfona (PES) pelo método LbL a partir da filtração sequencial de soluções modificadoras, com vistas a melhorar a seletividade das membranas e reduzir a ocorrência do *fouling*. O trabalho foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, desenvolvida na Universidade Estadual de Maringá, membranas de MF PES foram modificadas a partir da filtração sequencial de soluções de ácido sulfúrico, polietilenoimina (PEI) e óxido de grafeno (OG) funcionalizado com ácido tânico (AT); ao todo, foram produzidas 7 membranas com massas variadas de OG e AT. As membranas antes e após a modificação foram caracterizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR) e ângulo de contato. No processo de filtração, realizado em célula de filtração em escala de bancada, primeiramente filtrou-se água deionizada, em seguida soluções de corante alimentícios, e, por fim água deionizada novamente, para o cálculo do *fouling* e da recuperação do fluxo. A melhor membrana, em termos de remoção do corante azul brilhante foi a membrana MF PEI₅OG₁AT₄, capaz de remover 100% do contaminante, e demonstrando possibilidade de reutilização em 5 ciclos de filtração. Na segunda etapa, desenvolvida na Universidade do Minho, membranas de MF PES foram modificadas a partir da filtração sequencial de AT, OG e AT; ao todo, 8 membranas com massas variadas de OG e AT foram produzidas. As membranas antes e após a modificação foram caracterizadas por meio de MEV, FTIR-ATR, ângulo de contato e espessura e raio do poro médio. A MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4} demonstrou habilidade em remover 100% do corante presente em solução aquosa, e recuperar o fluxo de permeado em 71,14%; esta mesma membrana, quando aplicada em ensaios de remoção de corante têxtil sintético, foi capaz de remover 49,20% do corante azul corazol e reter 27,74% de sal. A partir deste trabalho, conclui-se que membranas comerciais de microfiltração não conseguem reter as moléculas de corante presentes em solução aquosa; no entanto, quando modificamos a superfície dessas membranas, a partir da introdução de grupos funcionais diferentes, é possível atingir o objetivo esperado, apesar da diminuição do fluxo permeado.

Palavras-chave: corantes; membranas; *layer-by-layer self-assembly*; polietilenoimina; grafeno; ácido tânico.

ABSTRACT

Dyes are substances used in several industrial processes, specially on the food and textile industries. Dyes present in wastewaters can have several consequences for the aquatic environment, such as reduced sunlight penetration. Several technologies can be adopted for the removal of these substances present in wastewaters or even their arrival at water bodies. Among these technologies, the membrane separation processes (MSPs) are very attractive, since membranes are considered physical barriers, capable of separating the species present in the solution. The modification of the surface of commercial membranes, via layer-by-layer self-assembly (LbL) consists of the deposition of sequential layers of certain materials on the surface of the membrane. This modification minimizes the main problem associated with the process: fouling, and can increase the efficiency of removing undesirable species present in the feed solution. Thus, the present work aimed to modify superficially the commercial polyethersulfone (PES) microfiltration (MF) membranes by the LbL method from the sequential filtration of modifying solutions, in order to improve the selectivity of the membranes and reduce the occurrence of fouling. The work was carried out in two stages. In the first stage, developed at the State University of Maringá, MF PES membranes were modified from the sequential filtration of solutions of sulfuric acid, polyethyleneimine (PEI) and graphene oxide (OG) functionalized with tannic acid (AT); altogether, 7 membranes with varying masses of OG and AT were produced. The membranes before and after the modification were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR-ATR) and contact angle. The best membrane, in terms of removing the bright blue dye, was the MF PEI₅OG₁AT₄ membrane, capable of removing 100% of the contaminant, and demonstrating the ability of reuse in 5 filtration cycles. In the second stage, developed at Minho University, MF PES membranes were modified from the sequential filtration of AT, OG and AT; altogether, 8 membranes with varying masses of OG and AT were produced. The membranes before and after the modification were characterized by MEV, FTIR-ATR, contact angle and thickness and mean pore ratio. In the filtration process, carried out on a bench scale filtration cell, deionized water was firstly filtered, then a textile dye solution, and finally, deionized water again, in order to calculate fouling and flux recovery. The MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4} demonstrated the ability to remove 100% of the dye present in aqueous solution, and recover the permeate flux by 71.14%; this same membrane, when applied in synthetic textile dye removal assays, was able to remove 49.20% of the corazol blue dye, retaining 27.74% of salt. Thus, it can be concluded that commercial microfiltration membranes are unable to retain the dye molecules present in aqueous solution; however, when the surface of these membranes was modified, from the introduction of different functional groups, it was possible to achieve the expected goal, despite the decrease in the permeate flux.

Keywords: dyes; membranes; layer-by-layer self-assembly; polyethyleneimine; graphene; tannic acid.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Representação esquemática dos diferentes tipos de morfologia de membranas. | 8 |
| Figura 2: Representação esquemática da filtração convencional (a) e tangencial (b).9 | 9 |
| Figura 3: Variação do fluxo permeado com o tempo em processos de separação com membranas. | 11 |
| Figura 4: Representação esquemática do <i>fouling</i> em uma membrana: <i>fouling</i> de superfície e <i>fouling</i> nos poros..... | 12 |
| Figura 5: Representação esquemática do ângulo de contato em uma superfície. | 19 |
| Figura 6: Estrutura química da polietersulfona. | 20 |
| Figura 7: Representação esquemática da estrutura de um segmento de PEI. | 24 |
| Figura 8: Representação esquemática da estrutura química do grafeno. | 26 |
| Figura 9: Classificação do grafeno de acordo com o número de camadas..... | 27 |
| Figura 10: Representação esquemática da folha de óxido de grafeno. | 28 |
| Figura 11: Estrutura química do ácido tânico. | 31 |
| Figura 12: Estrutura química do corante amarelo crepúsculo. | 36 |
| Figura 13: Estrutura química do corante amarantho. | 36 |
| Figura 14: Estrutura química do corante azul brilhante. | 37 |
| Figura 15: Estrutura química do corante preto reativo 5. | 39 |
| Figura 16: Estrutura química do corante azul reativo 220. | 40 |
| Figura 17: Fluxograma proposto para as tarefas executadas nas etapas I (UEM) e II (UMINHO) | 41 |
| Figura 18: Representação do módulo de membranas do tipo “ <i>dead-end</i> ” pertencente ao Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental da UEM. | 45 |
| Figura 19: Representação do módulo de membranas do tipo “ <i>cross-flow</i> ” pertencente ao Laboratório de Investigação Química da UMinho..... | 52 |
| Figura 20: Sulfonação da membrana de PES. | 57 |
| Figura 21: Representação esquemática da disposição dos grupos funcionais à superfície da MF PES. | 58 |
| Figura 22: Representação esquemática da ligação entre OG/AT. | 58 |
| Figura 23: Representação esquemática das ligações entre PEI e OG/AT..... | 59 |

| | |
|--|----|
| Figura 24: Fotografia das membranas. a) MF ₀ ; b) MF PEI ₅ OG ₁ AT ₄ ; c) MF PEI ₅ OG ₁ AT ₀ ; d) MF PEI ₅ OG ₀ AT ₄ . | 60 |
| Figura 25: Potencial zeta para as soluções de PEI e OG. | 61 |
| Figura 26: Micrografia das membranas a) MF ₀ , b) MF PEI ₅ OG ₁ AT ₄ , c) MF PEI ₅ OG ₁ AT ₀ e d) MF PEI ₅ OG ₀ AT ₄ . | 63 |
| Figura 27: FTIR-ATR das membranas MF ₀ , MF PEI ₅ OG ₁ AT ₄ , MF PEI ₅ OG ₁ AT ₀ e MF PEI ₅ OG ₀ AT ₄ . | 64 |
| Figura 28: Permeabilidade hidráulica das membranas. a) MF ₀ ; b) MF PEI ₅ GO ₁ AT ₄ ; c) MF PEI ₅ GO ₁ AT ₂ ; d) MF PEI ₅ GO ₁ AT ₆ ; e) MF PEI ₅ GO _{0,5} AT ₄ ; f) MF PEI ₅ GO _{1,5} AT ₄ ; g) MF PEI ₅ GO ₁ AT ₀ ; h) MF PEI ₅ GO ₀ AT ₄ . | 67 |
| Figura 29: Fluxos permeado inicial, de corante e final, para a membrana MF PEI ₅ OG ₁ AT ₄ . | 69 |
| Figura 30: Fluxos permeado inicial, de corante e final, para as membranas MF ₀ , MF PEI ₅ OG ₁ AT ₀ , MF PEI ₅ OG ₀ AT ₄ e MF PEI ₅ OG ₁ AT ₄ . | 70 |
| Figura 31: Remoção do corante azul brilhante para as membranas em estudo. a) MF ₀ ; b) MF PEI ₅ GO ₁ AT ₄ ; c) MF PEI ₅ GO ₁ AT ₂ ; d) MF PEI ₅ GO ₁ AT ₆ ; e) MF PEI ₅ GO _{0,5} AT ₄ ; f) MF PEI ₅ GO _{1,5} AT ₄ ; g) MF PEI ₅ GO ₁ AT ₀ ; h) MF PEI ₅ GO ₀ AT ₄ . | 72 |
| Figura 32: Ciclos de filtração para a membrana MF PEI ₅ OG ₁ AT ₄ . | 74 |
| Figura 33: Fotografia das soluções de alimentação e de permeado das soluções do corante azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarantho (a), após a filtração com a membrana MF PEI ₅ OG ₁ AT ₄ (b). | 77 |
| Figura 34: Fotografia das membranas. a) MF ₀ ; b) MF PEI ₅ OG ₁ AT ₄ (reuso); c) MF PEI ₅ OG ₁ AT ₀ ; d) MF PEI ₅ OG ₀ AT ₄ . | 78 |
| Figura 35: Micrografia das membranas. a) MF ₀ ; b) MF PEI ₅ OG ₁ AT ₄ ; c) MF PEI ₅ OG ₁ AT ₀ ; d) MF PEI ₅ OG ₀ AT ₄ . | 79 |
| Figura 36: Micrografia das membranas. a) MF ₀ ; b) MF AT _{0,4} OG _{0,1} AT _{0,4} . | 80 |
| Figura 37: FTIR das membranas MF ₀ e MF AT _{0,4} OG _{0,1} AT _{0,4} . | 81 |
| Figura 38: Ângulo de contato obtido para as membranas. a) MF ₀ ; b) MF AT _{0,4} OG _{0,1} AT _{0,4} . | 82 |
| Figura 39: Permeabilidade das membranas em estudo. a) MF AT _{0,2} OG _{0,05} AT _{0,2} ; b) MF AT _{0,4} OG _{0,05} AT _{0,2} ; c) MF AT _{0,2} OG _{0,1} AT _{0,2} ; d) MF AT _{0,4} OG _{0,1} AT _{0,2} ; e) MF AT _{0,2} OG _{0,05} AT _{0,4} ; f) MF AT _{0,4} OG _{0,05} AT _{0,4} ; g) MF AT _{0,2} OG _{0,1} AT _{0,4} ; h) MF AT _{0,4} OG _{0,1} AT _{0,4} . | 84 |

Figura 40: Remoção de AC e recuperação de fluxo para as membranas em estudo. a) MF AT_{0,2}OG_{0,05}AT_{0,2}; b) MF AT_{0,4}OG_{0,05}AT_{0,2}; c) MF AT_{0,2}OG_{0,1}AT_{0,2}; d) MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,2}; e) MF AT_{0,2}OG_{0,05}AT_{0,4}; f) MF AT_{0,4}OG_{0,05}AT_{0,4}; g) MF AT_{0,2}OG_{0,1}AT_{0,4}; h) MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}.....85

Figura 41: *Fouling* reversível e irreversível para as membranas em estudo. a) MF AT_{0,2}OG_{0,05}AT_{0,2}; b) MF AT_{0,4}OG_{0,05}AT_{0,2}; c) MF AT_{0,2}OG_{0,1}AT_{0,2}; d) MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,2}; e) MF AT_{0,2}OG_{0,05}AT_{0,4}; f) MF AT_{0,4}OG_{0,05}AT_{0,4}; g) MF AT_{0,2}OG_{0,1}AT_{0,4}; h) MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}.....87

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Membranas modificadas superficialmente com H ₂ SO ₄ , PEI e OG/AT. | 46 |
| Tabela 2: Membranas modificadas superficialmente com AT, OG e AT. | 53 |
| Tabela 3: Ângulo de contato das membranas, utilizando água como solvente e temperatura de 25 °C. | 65 |
| Tabela 4: Dados de <i>fouling</i> e recuperação de fluxo obtidos para as membranas em estudo. | 72 |
| Tabela 5: Performance de membranas comerciais de PES superficialmente modificadas com OG e outras substâncias para remoção de corantes em solução aquosa. | 76 |
| Tabela 6: Efeito interativo da primeira camada de ácido tânico (0,2 e 0,4 mg), segunda camada de óxido de grafeno (0,05 e 0,1 mg) e terceira camada de ácido tânico (0,2 e 0,4 mg) na remoção de AC (%), permeabilidade hidráulica (L/m ² .h.bar) e recuperação de fluxo (%) | 88 |
| Tabela 7: Características do efluente têxtil sintético produzido antes e após os ensaios de filtração com as membranas MF AT _{0,2} OG _{0,05} AT _{0,2} e MF AT _{0,4} OG _{0,1} AT _{0,4} | 89 |
| Tabela 8: Performance de membranas comerciais superficialmente modificadas com AT e outras substâncias para remoção de corantes em solução aquosa. | 91 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1: Exemplos de aplicação dos PSMs. | 4 |
| Quadro 2: Classificação dos PSMs. | 6 |
| Quadro 3: Classes de corantes, características, principais substratos e mecanismos de fixação. | 32 |
| Quadro 4: Corantes alimentícios permitidos no Brasil. | 35 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--|---|
| A | Área efetiva da membrana (m ²) |
| AB | Azul brilhante |
| AC | Azul Corazol |
| AM | Amarelo Crepúsculo |
| AT | Ácido tânico |
| ATR-FTIR | Reflexão atenuada total com infravermelho por transformada de Fourier |
| C ₀ | Concentração na solução de alimentação (mg/L) |
| C ₁ | Concentração na solução de permeado (mg/L) |
| Da | Dalton |
| H ₂ SO ₄ | Ácido sulfúrico |
| HCl | Ácido clorídrico |
| <i>j_A</i> | Fluxo de água através da membrana (L/m ² .h) |
| <i>J₀</i> | Fluxo de água inicial (L/m ² .h) |
| <i>J₁</i> | Fluxo de contaminante (L/m ² .h) |
| <i>J₂</i> | Fluxo de água final (L/m ² .h) |
| K ₂ S ₂ O ₈ | Persulfato de potássio |
| KMnO ₄ | Permanganato de potássio |
| <i>m</i> | Massa de permeado coletada |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MF | Microfiltração |
| MF ₀ | Membrana de MF sem modificações |
| MF | Membrana modificada com ácido tânico e óxido de grafeno |
| AT _x OG _y AT _x | |
| MF | Membrana modificada com polietilenoimina, óxido de grafeno e |
| PEI _x OG _y AT _z | ácido tânico |
| NaOH | Hidróxido de sódio |
| NF | Nanofiltração |
| OG | Óxido de Grafeno |
| OR | Osmose Reversa |

| | |
|---------------|--|
| P_2O_5 | Óxido fosfórico |
| PES | Polietersulfona |
| PSF | Polissulfona |
| PSM | Processos de Separação por Membranas |
| Q | Taxa de permeação de água (m^3/s) |
| R_a | Resistência adicional devido ao fenômeno de adsorção |
| R_b | Resistência adicional devido ao bloqueio físico de poros |
| R_g | Resistência adicional devido à formação de uma camada gel sobre a membrana |
| R_{ir} | Resistência irreversível (m^{-1}) |
| R_m | Resistência intrínseca da membrana (m^{-1}) |
| R_p | Resistência adicional devido ao fenômeno de polarização de concentração |
| R_r | Resistência reversível (m^{-1}) |
| R_{total} | Resistência total (m^{-1}) |
| r_m | Raio do poro médio das membranas (nm) |
| R_r | Taxa de incrustação reversível (%) |
| R_t | Taxa de incrustação total (%) |
| t | Tempo de coleta da amostra (h) |
| UF | Ultrafiltração |
| UV-vis | Ultravioleta na faixa do visível |
| VA | Vermelho Amaranto |
| W_w | Peso da membrana molhada (kg) |
| W_d | Peso da membrana seca em temperatura ambiente (kg) |
| ΔP | Variação de pressão transmembrana (bar) / pressão de operação (Pa) |
| θ | Ângulo de difração ou ângulo de Bragg do plano referente ao pico |
| ρ | Massa específica do fluido (999 kg/m^3) |
| ε | Porosidade da membrana |
| l | Espessura da membrana (m) |
| η | Viscosidade da água ($8,9 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$), |
| $\%RF$ | Recuperação do fluxo (%) |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Introdução..... | 1 |
| 1.1 | Objetivos | 3 |
| 1.1.1 | Geral..... | 3 |
| 1.1.2 | Específicos | 3 |
| 2 | Processos de Separação por Membranas..... | 4 |
| 2.1 | Morfologia, Configuração e Transporte | 5 |
| 2.2 | Fenômenos que influenciam o desempenho da membrana..... | 10 |
| 2.3 | Avaliação das propriedades das membranas | 14 |
| 2.3.1 | Fluxo permeado e permeabilidade hidráulica | 14 |
| 2.3.2 | Seletividade | 15 |
| 2.3.3 | <i>Fouling</i> e resistência ao fluxo | 16 |
| 2.3.4 | Caráter hidrofílico | 18 |
| 2.4 | Modificação da superfície de membranas..... | 19 |
| | Ácido tânico | 29 |
| 2.5 | Corantes..... | 32 |
| 2.5.1 | Corantes alimentícios | 34 |
| 2.5.2 | Corantes têxteis..... | 38 |
| 3 | Metodologia | 41 |
| 3.1 | Modificação das membranas – Etapa I | 42 |
| 3.1.1 | Método <i>Layer-by-layer self-assembly</i> | 45 |
| 3.2 | Caracterização das membranas - Etapa I..... | 46 |
| 3.2.1 | Potencial zeta | 47 |
| 3.2.2 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 47 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.2.3 | Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier pelo método de Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)..... | 47 |
| 3.2.4 | Ângulo de contato..... | 48 |
| 3.3 | Avaliação da eficiência das membranas – Etapa I..... | 48 |
| 3.4 | Modificação das membranas – Etapa II..... | 50 |
| 3.4.1 | Método <i>Layer-by-layer self-assembly</i> | 51 |
| 3.5 | Caracterização das membranas – Etapa II..... | 53 |
| 3.5.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 53 |
| 3.5.2 | Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier pelo método de Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)..... | 54 |
| 3.5.3 | Ângulo de contato..... | 54 |
| 3.5.4 | Espessura e raio do poro médio das membranas..... | 54 |
| 3.6 | Avaliação da eficiência das membranas – Etapa II..... | 55 |
| 4 | Resultados e Discussões..... | 57 |
| 4.1 | Mecanismos propostos para a modificação da superfície das membranas comerciais de microfiltração – Etapa I..... | 57 |
| 4.2 | Caracterização das membranas – Etapa I..... | 60 |
| 4.2.1 | Potencial zeta..... | 61 |
| 4.2.2 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 62 |
| 4.2.3 | Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier pelo método de Reflexão Total Atenuada (FTIR – ATR)..... | 64 |
| 4.2.4 | Ângulo de contato..... | 65 |
| 4.2.5 | Permeabilidade hidráulica..... | 66 |
| 4.3 | Avaliação da eficiência das membranas – Etapa I..... | 68 |
| 4.3.1 | Reuso da membrana..... | 74 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.3.2 | Comparação com outros estudos | 75 |
| 4.3.3 | Caracterização das membranas após a filtração de corante | 77 |
| 4.3.4 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após filtração | 78 |
| 4.4 | Caracterização das membranas – Etapa II | 80 |
| 4.4.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 80 |
| 4.4.2 | Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier pelo método de Reflexão Total Atenuada (FTIR – ATR) | 81 |
| 4.4.3 | Ângulo de contato..... | 82 |
| 4.4.4 | Espessura das membranas | 83 |
| 4.4.5 | Permeabilidade hidráulica | 83 |
| 4.5 | Avaliação da eficiência das membranas – Etapa II..... | 85 |
| 4.5.1 | Ensaio de filtração com o efluente têxtil sintético..... | 88 |
| 4.5.2 | Comparação com outros estudos | 90 |
| 5 | Considerações Finais | 92 |
| 5.1 | Artigos publicados em periódicos ao longo do doutorado (2017 – 2021)..... | 93 |
| 6 | Referências..... | 95 |

1 INTRODUÇÃO

Os corantes são definidos como substâncias coradas, utilizadas em diversas indústrias, como a de alimentos e a têxtil. Quando presentes nos efluentes líquidos industriais podem afetar a vida aquática devido à presença de metais e substâncias aromáticas. Além disso, também podem acarretar em redução da penetração da luz solar, conseqüentemente diminuindo a atividade fotossintética, a concentração de oxigênio dissolvido e a qualidade da água (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERTRAETE, 1998). Em espécies de peixes, os corantes podem ser cancerígenos, mutagênicos ou teratogênicos; já nos seres humanos, a ingestão de água contaminada com corantes pode acarretar em disfunção renal, do sistema reprodutivo, do fígado, do cérebro e do sistema nervoso central (KADIRVELU *et al.*, 2003).

Neste sentido, dados todos os problemas ambientais que os corantes podem causar nos corpos hídricos, é importante que os efluentes industriais contendo corantes sejam corretamente tratados, ou ainda que no tratamento de água, estes sejam removidos antes do consumo humano. São várias as tecnologias que podem ser adotadas para a remoção de corantes presentes em solução aquosa, como coagulação e floculação, processos de separação por membranas, adsorção, reações fotoquímicas, processos oxidativos avançados, dentre outros.

Os processos de separação por membranas para tratamento de água e de efluentes líquidos vem ganhando mais atenção devido à sua alta eficiência, redução no consumo de energia, facilidade de escalonamento e flexibilidade (GALIANO *et al.*, 2015). Membranas de microfiltração e de ultrafiltração apresentam ampla capacidade de remoção de contaminantes e relativamente baixo custo, comparado com métodos de nanofiltração e osmose reversa. No entanto, podem apresentar problemas de *fouling*, diminuição do fluxo de permeado e de seletividade, e necessidade de limpeza química frequente (BAI *et al.*, 2015).

A modificação da superfície da membrana parece ser a melhor solução para sanar estes problemas (NGO *et al.*, 2016), uma vez que age diretamente em fatores relacionados ao fenômeno *fouling*, como hidrofobicidade, rugosidade e cargas da

membrana (GALIANO *et al.*, 2015). Dentre as técnicas de modificação existentes, destaca-se a denominada como *layer-by-layer* (LbL) *self-assembly*, que consiste na deposição de filmes finos de polímeros e óxidos inorgânicos na superfície da membrana, variando diferentes composições e espessuras das deposições na superfície das membranas, e intercalando entre camadas positiva e negativamente carregadas (HU, MENG; MI, 2014; WANG *et al.*, 2016).

Dessa forma, a presente tese objetiva modificar superficialmente membranas de microfiltração pelo método (LbL) utilizando polímeros associados ao óxido de grafeno, buscando aumentar a eficiência das membranas no processo de filtração e na remoção de contaminantes presentes em solução aquosa, como os corantes. E, encontra-se dividida em 5 capítulos.

Em sequência a este capítulo, no capítulo 2 apresenta-se a revisão bibliográfica necessária ao embasamento teórico, onde destacam-se os processos de separação por membranas, as configurações, mecanismos de transporte, modos de operação, assim como os fenômenos relacionados ao processo. Além disso, citam-se as técnicas de modificação da superfície de membranas comerciais, bem como reagentes que podem ser utilizados para tal fim, dando uma ênfase ao óxido de grafeno, à polietilenoimina e ao ácido tânico.

O capítulo 3 trata dos materiais e métodos utilizados na modificação da superfície das membranas comerciais de microfiltração de polietersulfona, assim como as metodologias que foram adotadas para as análises físico-químicas e morfológicas das membranas antes e após a modificação. O capítulo ainda descreve como foram conduzidos os ensaios de filtração em escala de bancada.

O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões referentes a modificação da superfície das membranas comerciais, a caracterização das propriedades das membranas antes e após a modificação, e ainda o desempenho das membranas empregadas em ensaios de filtração visando a remoção de corantes alimentícios e têxteis presentes em solução aquosa.

Por fim, o capítulo 5 descreve as principais conclusões obtidas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Modificar a superfície de membranas comerciais de microfiltração visando a melhoria das condições do processo de filtração e remoção de corantes presentes em solução aquosa.

1.1.2 Específicos

Para atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Modificar a superfície de membranas comerciais de microfiltração;
- Caracterizar as membranas com e sem modificação por meio de análises físico-químicas e morfológicas;
- Avaliar a melhoria das condições do processo de filtração com as membranas modificadas, em termos de fluxo permeado e permeabilidade;
- Avaliar a eficiência das membranas modificadas na remoção de corantes presentes em solução aquosa.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os Processos de Separação por Membranas (PSMs) são utilizados em diversas indústrias, dentre elas químicas, farmacêuticas, biotecnológicas e de alimentos, conforme ilustra o Quadro 1.

Quadro 1: Exemplos de aplicação dos PSMs.

| Área | Aplicações |
|---|--|
| Química | Quebra do azeótropo benzeno/hexano Recuperação de H ₂ – Síntese da amônia Fracionamento de CO ₂ /CH ₄ Fracionamento do ar: gás inerte e de corrente rica em O ₂ |
| Biotecnologia e Farmacêutica | Separação de substâncias termolábeis Desidratação de etanol Purificação de enzimas Fracionamento de proteínas Esterilização de meios de fermentação Biorreatores a membranas |
| Alimentícia e Bebidas | Concentração de leite Concentração do soro de queijo Concentração de sucos de fruta Clarificação e desalcoolização de vinhos e cervejas |
| Tratamento de Águas | Dessalinização de águas Eliminação de traços de orgânicos Tratamento de esgotos municipais Desmineralização de águas para caldeiras Água ultrapura para indústria eletrônica |
| Tratamento de Despejos Industriais | Separação água/óleo Recuperação de índigo e PVA – Têxtil Recuperação de íons metálicos – Couro Recuperação de proteínas – Laticínio Tratamento águas – Papel e Celulose |
| Medicina | Rim artificial – Hemodiálise Pulmão artificial – Oxigenadores Ar enriquecido em oxigênio Esterilização de soluções injetáveis Dosagem controlada de remédios |

Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA (2006).

Principalmente no que diz respeito ao tratamento de águas e de efluentes líquidos, sabe-se que a adoção de tratamentos secundários e terciários podem resultar em água de boa qualidade para reuso ou disposição nos corpos hídricos receptores. No entanto, mesmo após esses tratamentos, a água ainda pode conter uma ampla gama de poluentes indesejáveis e prejudiciais à saúde humana (WARSINGER *et al.*, 2018), a saber:

- Poluentes convencionais: sólidos suspensos, coloides, nitrogênio, metais, fósforo, sais inorgânicos e patógenos;
- Poluentes não convencionais: refratários orgânicos;
- Poluentes emergentes: farmacêuticos, pesticidas, subprodutos da degradação de detergentes e plastificantes.

E neste sentido, os PSMs são aplicados para a remoção destes tipos de poluentes, uma vez que as membranas possuem uma série de vantagens quando da sua aplicação, como: economia de energia, seletividade, separação de compostos termolábeis e simplicidade de operação e escalonamento (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A principal propriedade a ser explorada no PSM é sua habilidade de controlar a taxa de permeado das espécies químicas que permeiam pela membrana. Em especial, nas aplicações de separação, objetiva-se a passagem de apenas um dos componentes presentes na solução, dificultando a permeação dos outros que fazem parte da solução de alimentação (BAKER, 2004).

Nas palavras de Habert, Borges e Nobrega (2006, p. 9), as membranas são definidas como: “uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases”.

2.1 MORFOLOGIA, CONFIGURAÇÃO E TRANSPORTE

Existem diversas variáveis que interferem e classificam os PSMs, tais como: tamanho das espécies a serem separadas, os mecanismos de rejeição ou de reflexão,

as forças motrizes do processo, a estrutura química, a composição das membranas, além da geometria de construção (GONÇALVES, 2003).

Comumente, os processos industriais que utilizam membranas são classificados de acordo com a massa molecular das espécies que serão separadas e a força motriz utilizada no processo (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002). O Quadro 2 ilustra esta classificação.

Quadro 2: Classificação dos PSMs.

| Nome do processo | Força motriz | Faixa de tamanho de separação | Exemplos de materiais retidos |
|--|--------------------------|--------------------------------------|--|
| Microfiltração | ΔP (0,5 – 2 bar) | 10 μm – 0,1 nm | Partículas pequenas, colóides grandes, células microbianas |
| Ultrafiltração | ΔP (1 – 7 bar) | <0,1 μm – 5nm | Emulsões, colóides, macromoléculas, proteínas |
| Nanofiltração | ΔP (5 – 25 bar) | ~1 nm | Sais dissolvidos, moléculas orgânicas |
| Osmose inversa | ΔP (15 – 80 bar) | <1 nm | Sais dissolvidos, pequenas moléculas orgânicas |
| Eletrodialise Díalise | ΔE | <5 nm | Sais dissolvidos |
| | ΔC | <5 nm | Tratamento de insuficiência renal |

Fonte: Adaptado de RICHARDSON; HARKER; BACKHURST (2002) e HABERT; BORGES; NOBREGA (2006).

Dentre os PSMs que utilizam gradiente de pressão como força motriz tem-se: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, os quais são empregados para diversos fins como na concentração, fracionamento ou purificação de soluções diluídas. O que diferencia esses processos são as faixas de tamanho de poros das membranas, bem como as dimensões das espécies presentes na alimentação que

serão retidas. No que diz respeito ao presente trabalho, um enfoque é dado às membranas de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração.

- Microfiltração (MF): é um PSM que utiliza membranas porosas com poros na faixa compreendida entre 0,1 e 10 μm e por este motivo, necessita de pequena pressão a ser empregada no processo, normalmente de até 2 bar (BAKER, 2004; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). É indicado para separação de material em suspensão, bactérias, coloides, e também no tratamento de efluentes provenientes de sistemas biológicos.

Richardson, Harker e Backhurst (2002) destacam que no processo há a retenção de partículas menores que 0,1 μm , sendo somente utilizado para soluções de alimentação compostas de pequenas concentrações de partículas, caso contrário, a membrana pode-se tornar rapidamente entupida.

- Ultrafiltração (UF): é um PSM que utiliza membranas porosas com poros na faixa compreendida entre 1 e 100 nm e, portanto, mais fechada do que membranas de MF, necessitando de pressões mais elevadas, na faixa de 1 a 7 bar. É indicado para retenção de solutos na faixa de massa molar de 10^3 a 10^6 Da (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Segundo estes autores, os fluxos permeados são menores, e também podem ser obtidos em função da polarização de concentração e da incrustação, assim como em função da natureza da solução a ser tratada e das condições operacionais do sistema.
- Nanofiltração (NF): é um PSM que se encontra entre o processo de ultrafiltração e o de osmose inversa. Utiliza membranas porosas com poros na faixa de 1 nm, necessitando de pressão entre 5 a 25 bar. É indicado para retenção de sais dissolvidos e moléculas orgânicas. Sua principal aplicação é para a remoção de pequenos níveis de contaminantes de uma água relativamente limpa (BAKER, 2004).

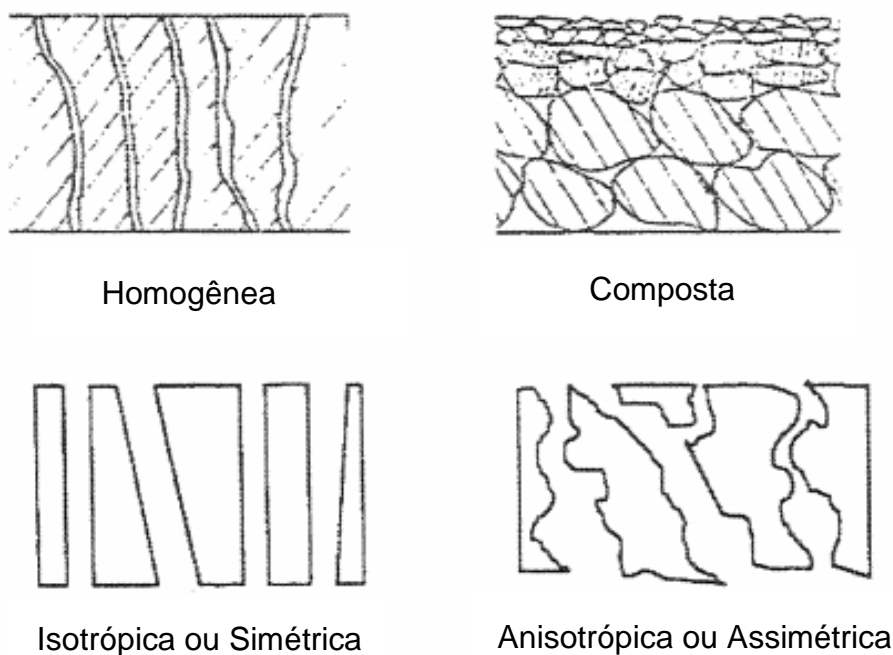
Segundo Habert, Borges e Nobrega (2006), em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias, sendo classificadas em densas ou porosas, o que é definido em função do volume de espaços vazios na matriz polimérica, e cuja utilização irá depender da solução a ser separada.

Ambas as membranas, densas ou porosas, podem ser isotrópicas ou simétricas, e anisotrópicas ou assimétricas, podendo ou não apresentar as mesmas

características morfológicas ao longo de sua espessura. Membranas isotrópicas apresentam características morfológicas uniformes ao longo de toda a sua estrutura, com densidade constante. Já membranas anisotrópicas possuem uma região superior fina mais fechada, suportada em uma estrutura porosa (BAKER, 2004; BASSETTI, 2002; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; PINNAU; FREEMAN, 1999).

Além disso, as membranas também podem ser classificadas em homogêneas, quando são constituídas por um único material, e compostas, quando possuem mais de um material em sua composição. Na Figura 1 tem-se uma representação esquemática dos diferentes tipos de morfologia de membranas.

Figura 1: Representação esquemática dos diferentes tipos de morfologia de membranas.



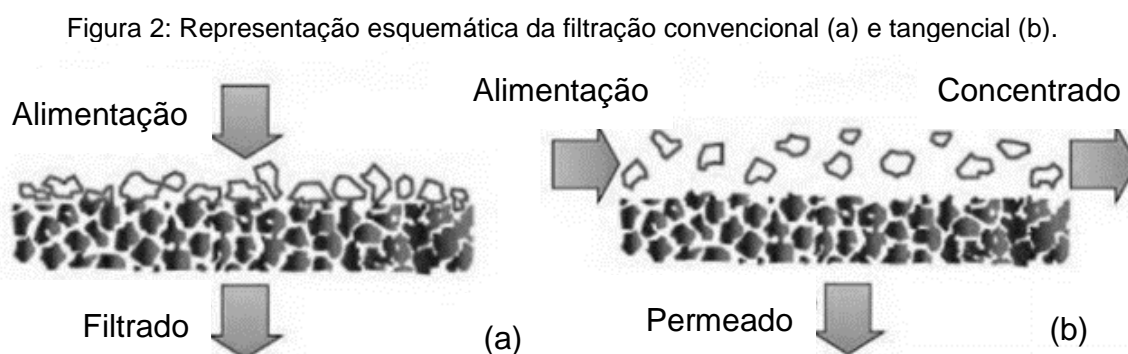
Fonte: MULDER (1991).

Afirma-se que a seletividade da membrana é dada em função da diferença de tamanho entre as moléculas que compõem a mistura de alimentação e os poros da membrana. Nos PSMs com membranas porosas, as espécies presentes na alimentação devem ser inertes em relação ao material constituinte da membrana; no entanto, ressalta-se que em determinadas situações, interações físico-químicas entre o polímero e as espécies são interessantes. No geral, membranas com elevada porosidade resultam em maiores fluxos, uma vez que o fluxo de água na membrana

é diretamente proporcional à sua porosidade e inversamente proporcional à espessura da membrana e a tortuosidade de seus poros (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001). Já em membranas com poros menores do que as espécies a serem retidas, estas ao invés de ficarem acumuladas no interior dos poros, irão se acumular na superfície da membrana, podendo resultar em severa resistência hidráulica.

Quanto à configuração das membranas, elas podem ser classificadas em planas, capilares, fibras-ocas e tubulares. Membranas planas são muito utilizadas em sistemas de microfiltração e osmose inversa; membranas tubulares são aquelas formadas por tubos de materiais poliméricos, cerâmicos ou de carbono, com diâmetro variando entre 0,5 a 1 cm; ainda, membranas de fibra-oca e capilares são diferenciadas em função do diâmetro (membrana de fibra oca: diâmetro menor que 0,5 mm; e membrana capilar: diâmetro entre 0,5 e 3 mm) (BASSETTI, 2002).

Por fim, nos PSMs duas configurações de escoamento podem ser adotadas: o modo normal/convencional (*dead-end filtration*) e o modo tangencial (*cross-flow filtration*) (Figura 2).



Fonte: POREXFILTRATION (online). Disponível em:

<http://www.porexfiltration.com/espanol/downloads/korea-wafer-backgrinding/>.

Na Figura acima, nota-se que na filtração tangencial, a solução de alimentação separa-se em duas correntes: permeado e concentrado. Permeado é a solução que atravessa a membrana, enquanto que concentrado diz respeito ao retido na superfície da membrana, devido às interações moleculares (MIERZWA *et al.*, 2008).

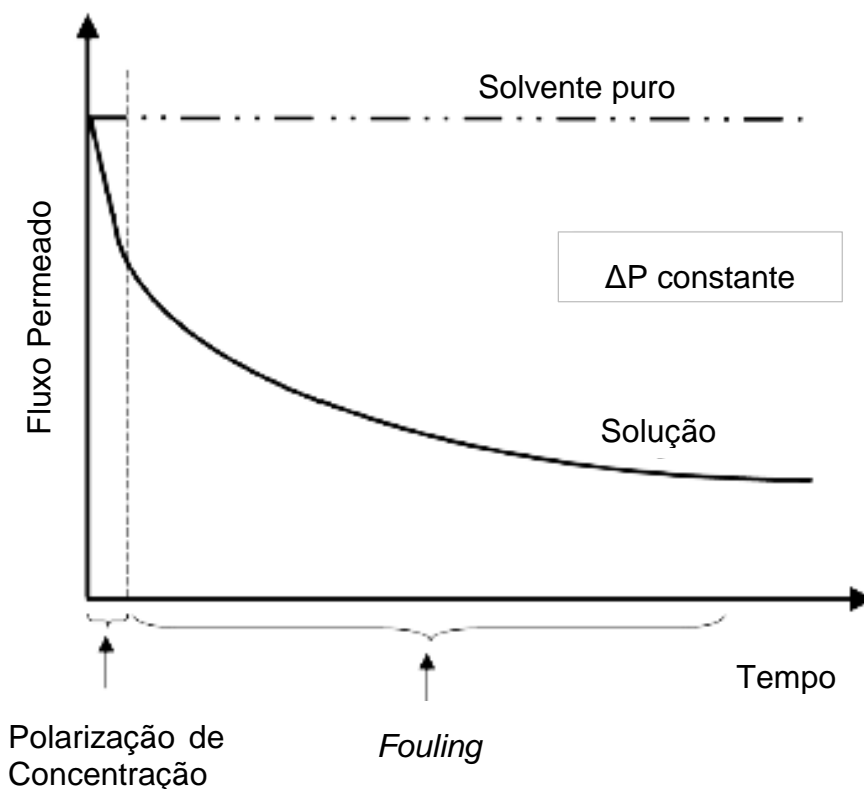
Até o período de 1970, os PSMs eram operados somente na forma convencional, em que o fluido a ser filtrado escoava perpendicularmente à superfície da membrana;

no entanto, nesse processo, os sólidos suspensos que ficavam retidos sobre a membrana formavam uma torta que crescia rapidamente, e que, conseqüentemente, acarretava em diminuição da taxa de permeado, fazendo com que a membrana tivesse que ser substituída, em um curto intervalo de tempo. Assim, após este período, os sistemas de fluxo tangencial foram introduzidos em escala industrial, obtendo-se uma maior eficiência na separação, visto que neste processo, a solução a ser filtrada escoava paralelamente à superfície da membrana, minimizando a formação da torta, e obtendo-se assim um sistema em estado quase estacionário por longo período de tempo (BASSETTI, 2002; BAKER, 2004; ZHAO et al., 2013).

2.2 FENÔMENOS QUE INFLUENCIAM O DESEMPENHO DA MEMBRANA

Nos PSMs, em particular nos casos de MF e UF, é comum observar uma queda inicial do fluxo permeado com o tempo (Figura 3), normalmente acompanhado por um acréscimo na rejeição do soluto. Este decréscimo do fluxo é ocasionado por fenômenos que limitam o transporte de solventes, tais como: polarização por concentração, formação de uma camada gel e colmatagem. O *fouling* se caracteriza pela associação destes dois últimos fenômenos (BASSETTI, 2002; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Figura 3: Variação do fluxo permeado com o tempo em processos de separação com membranas.



Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA (2006).

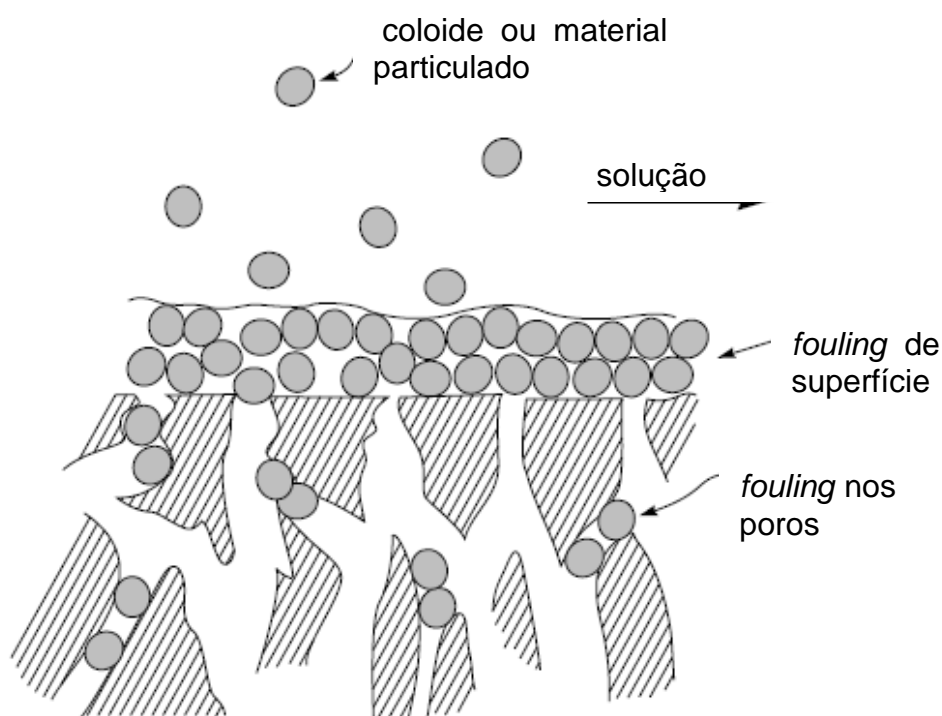
- Polarização por concentração: ocorre devido ao aumento da concentração de soluto na interface membrana/solução, visto que sob pressão, o fluido promove o transporte convectivo dos solutos à superfície filtrante, que é seletiva a partículas macromoleculares. O fenômeno se estabelece rapidamente, e causa uma queda acentuada no fluxo permeado logo no início do processo de filtração;
- Formação da camada de gel: a partir da formação da polarização por concentração, ocorre uma situação de equilíbrio quando a concentração de partículas próximas à superfície filtrante excede seu limite de solubilidade, formando então uma torta viscosa e delgada na superfície da membrana, conhecida como camada de gel. A resistência ao fluxo permeado aumenta, à medida em que aumenta a espessura da camada de gel;
- Colmatagem: ação mecânica de bloqueamento dos poros superficiais e/ou internos da membrana, dependendo de sua morfologia. Esse fenômeno é favorecido quando a membrana apresenta distribuição de diâmetros de poros

muito próxima a dos diâmetros dos solutos presentes na solução, ocasionando um declínio do fluxo permeado;

- *Fouling*: deposição de algumas espécies da solução de alimentação (como partículas, colóides, macromoléculas e sais) na superfície da membrana (formação de camada gel) ou no interior dos poros (fenômeno de colmatagem); ou seja, representa uma condição em que a membrana encontra-se entupida e coberta por espécies presentes na solução (Figura 4). Este fenômeno é também conhecido por “torta”, e vai se acumulando sobre a membrana, limitando a transferência de massa, oferecendo resistência ao fluxo permeado e também alterando sua seletividade.

O *fouling* é um importante fenômeno em membranas de filtração, uma vez que demanda alto consumo energético, reduz a vida útil da membrana e ainda, diminui a capacidade de separação das espécies presentes na solução de alimentação (SEIDEL; ELIMELECH, 2002; ZHAO et al., 2013).

Figura 4: Representação esquemática do *fouling* em uma membrana: *fouling* de superfície e *fouling* nos poros.



Fonte: BAKER (2004).

Ressalta-se que o fenômeno da polarização por concentração é considerado reversível, uma vez que terminada a operação e a limpeza da membrana, recupera-se a permeabilidade ao solvente puro. Por sua vez, o *fouling* é considerado total ou parcialmente irreversível (BAKER, 2004; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002).

Habert, Borges e Nobrega (2006) destacam que os principais fenômenos que contribuem para o *fouling* são: adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou no interior de seus poros devido às interações físico-químicas com o material da membrana, entupimento dos poros por moléculas ou partículas em suspensão, ou ainda deposição de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma torta de filtração.

Dessa forma, apesar da queda do fluxo permeado ser um problema inevitável, existem técnicas de operação que podem recuperar parcialmente ou totalmente o fluxo permeado. A técnica mais comum consiste na retrolavagem, por meio da inversão do sentido do fluxo permeado por um intervalo de tempo. Uma outra alternativa é a limpeza periódica da membrana, por meio da utilização de produtos químicos, como soluções ácidas ou alcalinas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; RANA; MATSUURA, 2010; RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002). No entanto, cabe destacar que a utilização de um produto químico para limpeza da membrana pode resultar em uma degradação instantânea do material polimérico da mesma, afetando seu tempo de vida útil (AYYAVOO *et al.*, 2016).

Segundo Hilal, Wright e Khayet (2012), nas membranas podem ocorrer vários tipos de *fouling*, tais como *fouling* inorgânico, *fouling* particulado/coloidal, *fouling* orgânico e *biofouling*. O *fouling* inorgânico é decorrente do aumento da concentração de um ou mais sais inorgânicos, como o carbonato de cálcio (CaCO_3). O *fouling* particulado/coloidal ocorre devido à deposição de coloides e partículas suspensas, com tamanho de poucos nanômetros (nm) até poucos micrometros (μm); como exemplos cita-se: argilas, sais de sílica, hidróxidos e metais pesados. O *fouling* orgânico ocorre por causa da deposição de componentes orgânicos como proteínas, substâncias húmicas e polissacarídeos, os quais podem causar entupimento irreversível. E por fim, o *biofouling* refere-se à deposição de microrganismos, como bactérias, resultando em biofilmes microbianos na superfície da membrana.

2.3 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS MEMBRANAS

Na aplicação das membranas em processos industriais, torna-se importante avaliar algumas das propriedades das membranas, tais como fluxo permeado e permeabilidade hidráulica, seletividade, *fouling* e resistências ao fluxo, além da hidrofobicidade da membrana.

2.3.1 Fluxo permeado e permeabilidade hidráulica

Os PSMs podem ser caracterizados em função de dois parâmetros: fluxo permeado, que representa a vazão volumétrica de permeado por unidade de área da membrana, e capacidade seletiva, determinada por meio do coeficiente de rejeição das espécies alimentadas. Além disso, a permeabilidade da membrana também é um parâmetro muito importante a ser avaliado, pois permite quantificar o material que permeia a membrana, e ainda, avaliar a porosidade superficial de poros e a porosidade da subcamada; é dependente das condições operacionais, da viscosidade da solução a ser filtrada e das características geométricas da membrana, como porosidade, tortuosidade e distribuição de tamanho de poros (BASSETTI, 2002; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A determinação do fluxo permeado se dá pela força motriz aplicada, pela resistência apresentada pela membrana e pelas características da solução de alimentação. A Equação 1 representa a vazão de permeado por unidade de área da membrana, a pressão constante:

$$J_P = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (1)$$

Em que J_P é o fluxo permeado (L/m².h), A é a área de permeação (m²) e $\frac{dV}{dt}$ é o volume permeado (L) coletado em função do tempo de permeação (h).

A Equação 1 pode ser reescrita em termos da massa (kg) e da massa específica da solução (kg/L), conforme Equação 2:

$$J_F = \frac{m}{\rho \cdot t \cdot A} \quad (2)$$

Para a água pura, o fluxo permeado é diretamente proporcional a pressão, conforme Equação 3:

$$J_P = L_p \cdot \Delta P \quad (3)$$

Em que L_p é a permeabilidade hidráulica da membrana (L/m².h.bar) e ΔP a pressão transmembrana (bar).

2.3.2 Seletividade

A seletividade da membrana pode se dar a partir da adsorção, exclusão de tamanho e/ou exclusão eletrostática:

- Princípio de adsorção: algumas espécies podem ficar adsorvidas na superfície da membrana. O fenômeno pode ocorrer como resultado das propriedades físico-químicas da membrana, por exemplo;
- Princípio de exclusão eletrostática: quando a carga da superfície da membrana é a mesma das moléculas do soluto filtrado, ocorre o fenômeno de repulsão eletrostática, devido à orientação do dipolo formado entre a membrana e a molécula permeada;
- Princípio de exclusão de tamanho: quando os poros da membrana são menores que a molécula permeada, ocorre o fenômeno de exclusão de tamanho. A retenção nominal é definida como a massa molar nominal de uma espécie em solução para a qual a retenção da membrana é de 90% (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; PERTILE, 2013).

Segundo os autores Schneider e Tsutiya (2001), além dos princípios citados, também existem outros fatores que podem influenciar na seletividade da membrana, como: rugosidade e propriedades químicas da superfície da membrana, grau de compactação do filtro para materiais compressíveis, fatores hidrodinâmicos como forças de cisalhamento na superfície da membrana e tensão de arraste, além também das propriedades químicas da solução de alimentação.

A remoção da espécie desejada é calculada de acordo com a Equação 4:

$$\%R = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100 = \left(1 - \frac{c_1}{c_0}\right) \times 100 \quad (4)$$

Em que c_0 e c_1 são respectivamente, as concentrações de soluto na solução de alimentação e no permeado.

Quando $R = 0\%$, a concentração da solução permeada é igual à concentração da solução de alimentação, o que implica que não houve capacidade seletiva. Por sua vez, quando $R = 100\%$, a espécie não está presente na solução permeada, e assim, conclui-se que a membrana foi capaz de removê-la completamente.

2.3.3 *Fouling* e resistência ao fluxo

O *fouling*, assim como a recuperação do fluxo (RF), são calculados a partir dos valores obtidos para fluxo permeado inicial (J_0), de contaminante (J_1) e final (J_2), conforme Equações 5 e 6:

$$\% \text{ fouling total} = \frac{J_0 - J_1}{J_0} \times 100 \quad (5)$$

$$\% \text{ RF} = \frac{J_2}{J_0} \times 100 \quad (6)$$

Em ensaios de filtração, também se torna interessante medir as resistências do processo, e neste sentido, o fluxo permeado pode ser reescrito em termos da força

motriz que rege o transporte do fluido e das resistências que o sistema de filtração fornece a passagem do permeado (Equação 7):

$$J_P = \frac{1}{\eta \cdot R_{Total}} \cdot \Delta P \quad (7)$$

Em que η é a viscosidade da água (Pa.s), ΔP é a diferença de pressão transmembrana (Pa) e R_{Total} (m^{-1}) a resistência total a passagem do fluido pela membrana, definida pela Equação 8:

$$R_{Total} = R_m + R_a + R_b + R_g + R_p \quad (8)$$

Em que R_m é a resistência ao transporte através da membrana, R_a é a resistência adicional devido ao fenômeno de adsorção, R_b representa a resistência adicional devido ao bloqueio físico de poros, R_g é a resistência adicional devido à formação de uma camada gel sobre a membrana e R_p é a resistência adicional devido ao fenômeno de polarização de concentração (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Segundo Choo e Lee (1996), o cálculo da resistência total pode ser simplificado para a seguinte forma:

$$R_{Total} = R_m + R_{ir} + R_r \quad (9)$$

Em que R_m (m^{-1}) é a resistência intrínseca da membrana, R_r (m^{-1}) representa a resistência reversível e R_{ir} (m^{-1}) é a resistência irreversível.

A resistência intrínseca da membrana pode ser determinada realizando testes com água pura, conforme Equação 10:

$$R_m = \frac{\Delta P}{\eta \cdot J_0} \quad (10)$$

A resistência irreversível, causada pelo *fouling* representa a soma das resistências de adsorção, bloqueio de poros e formação de torta. É obtida por meio da Equação 11:

$$R_{ir} = \frac{\Delta P}{\eta \cdot J_2} - R_m \quad (11)$$

A resistência reversível, pode ser calculada a partir da subtração das resistências intrínseca e irreversível, conforme Equação 12. É causada pela polarização por concentração, fenômeno de camada limite que desaparece assim que a operação do processo cessa.

$$R_r = \frac{\Delta P}{\eta \cdot J_1} - R_m - R_{ir} \quad (12)$$

2.3.4 Caráter hidrofílico

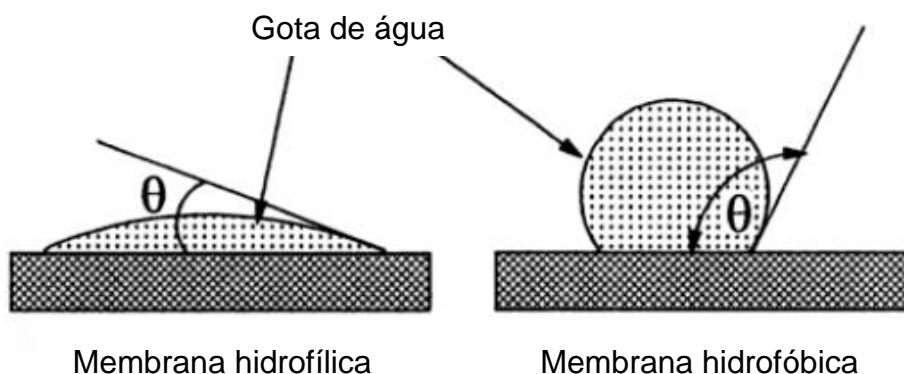
O caráter hidrofílico das membranas é um parâmetro muito importante a ser considerado, visto que ele condiciona as interações soluto-membrana e solvente-membrana. Além disso, membranas com maior hidrofiliidade possuem fluxo permeado maior e menor *fouling* (KEBRIA; JAHANSHAH; RAHIMPOUR, 2015). Segundo Ghiggi (2014) as membranas com caráter hidrofílico são geralmente mais adequadas em aplicações cuja corrente de alimentação é aquosa, principalmente quando esta contém moléculas hidrofóbicas na solução a ser filtrada, pois causam *fouling* severo nas membranas hidrofóbicas.

No geral, membranas hidrofílicas são sintetizadas a partir de materiais como: policarbonato, polissulfona, poliamida e éster de celulose; enquanto que membranas hidrofóbicas podem ser preparadas a partir de polipropileno ou polietileno (VICKERS, 2005).

Uma forma de se caracterizar as membranas quanto ao caráter hidrofílico é por meio do ângulo de contato, utilizando um aparelho denominado de goniômetro. Em materiais hidrofílicos a gota de água se espalha pela superfície, resultando em um ângulo de contato baixo; por sua vez, em materiais hidrofóbicos, a gota é repelida, resultando em um ângulo de contato alto, conforme representado na Figura 5.

Pode-se admitir que uma superfície sólida estará completamente molhada quando $\theta = 0^\circ$, ou ainda que o líquido não molha a superfície sólida quando $\theta > 90^\circ$ (GESSER, 2000); dessa forma, assume-se que as membranas serão hidrofóbicas somente quando $\theta > 90^\circ$.

Figura 5: Representação esquemática do ângulo de contato em uma superfície.



Fonte: CHERYAN (1998).

É importante destacar que a medida do ângulo de contato pode ser problemática em determinados materiais, como citado por AYYAVOO *et al.*, (2016), visto que vários parâmetros podem afetar seus valores, como a rugosidade da membrana, a porosidade, o tamanho dos poros e a distribuição do tamanho de poros.

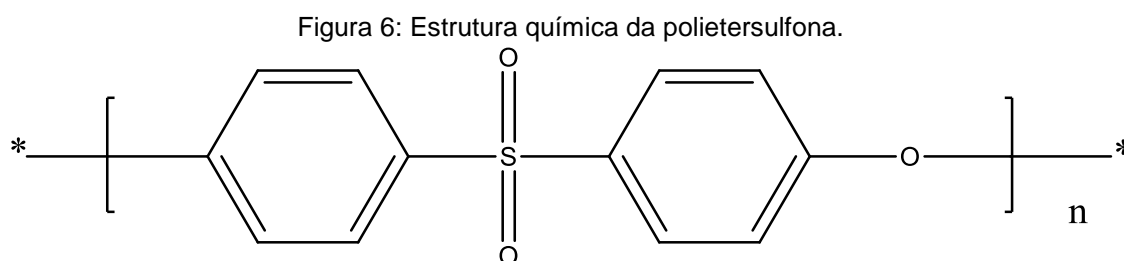
2.4 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MEMBRANAS

As membranas podem apresentar diferentes estruturas, podendo ser produzidas a partir de qualquer material que permita a síntese de filmes com porosidade controlada. Podem ser preparadas a partir de materiais orgânicos, como polímeros sintéticos ou biológicos, ou por meio de materiais inorgânicos, como carvões ou zeólitas (PINNAU; FREEMAN, 1999). Normalmente, as membranas sintéticas comerciais são preparadas a partir de materiais poliméricos, tais como poliamida, polisulfona, policarbonato e dentre outras (HABERT; BORGES;

NOBREGA, 2006; RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002), uma vez que apresentam maior estabilidade química e resistência a degradação microbológica.

Independente do material constituinte da membrana, Pinnau e Freeman (1999) destacam que elas devem apresentar algumas características, tais como: fluxo elevado, alta seletividade (rejeição de espécies), estabilidade mecânica, tolerância à todas espécies presentes na alimentação (resistência ao *fouling*), tolerância à variações de temperatura, reprodutibilidade e baixo custo de fabricação.

Polietersulfona (PES) é um dos materiais poliméricos mais populares, utilizados para o preparo de membranas de microfiltração e ultrafiltração, as quais demonstram boas propriedades mecânicas, além de estabilidade oxidativa, térmica e hidrolítica (AHMAD et al., 2013; ZHAO et al., 2013). No entanto, como ponto negativo, as membranas de PES apresentam baixa energia de superfície e elevados valores de ângulo de contato (devido à hidrofobicidade do material), de modo que essas membranas são mais propensas ao *fouling* irreversível (NADY et al., 2011; RAHIMPOUR et al., 2008). A Figura 6 demonstra a estrutura química da polietersulfona.



Fonte: a autora.

Como visto anteriormente, o *fouling* é um problema muito comum nas membranas, e neste sentido, a modificação da superfície das membranas é uma alternativa para a diminuição da ocorrência do fenômeno, bem como pode acarretar em aumento do fluxo e/ou em atração eletrostática das espécies presentes na solução de alimentação, favorecendo a seletividade das mesmas (NADY et al., 2011).

Especialmente no caso das membranas de PES, os estudos têm focado na modificação superficial, com vistas a tornar a membrana potencialmente polar e menos hidrofóbica (AHMAD *et al.*, 2013).

Na modificação de membranas, novos componentes são introduzidos em sua matriz por meio de métodos físicos ou químicos, de modo a alterar sua morfologia e estrutura. Assim, nesse processo é importante atentar-se a 3 propriedades da membrana que podem ser alteradas: cargas de superfície, hidrofiliicidade/hidrofobicidade e rugosidade (AMIRILARGANI *et al.*, 2016; HILAL; WRIGHT; KHAYET, 2012):

- Cargas de superfície: dependendo das interações entre a superfície da membrana e o solvente/soluto, é interessante tornar a superfície da membrana positiva ou negativamente carregada, de modo a promover a separação das espécies indesejáveis por meio de atração de cargas opostas ou repulsão de mesmas cargas;
- Hidrofiliicidade/hidrofobicidade: essas propriedades demonstram a afinidade da membrana com a solução. A permeabilidade de solventes polares em membranas hidrofílicas é de 8 a 10 vezes maior do que para solventes não-polares, enquanto que em membranas hidrofóbicas a permeabilidade de solventes não polares é de 2 a 4 vezes maior do que para solventes polares;
- Rugosidade: essa propriedade afeta a interação da membrana com o solvente; o fluxo de água aumenta proporcionalmente com o aumento da rugosidade, uma vez que a área superficial se torna maior, no entanto, o fluxo pode decrescer com o aumento do *fouling*.

Além da alteração das cargas de superfície, caráter hidrofílico/hidrofóbico e rugosidade, a modificação da membrana também permite melhorar a biocompatibilidade, condutividade e até mesmo propriedades antibacterianas (NAN; LI; CAO, 2016).

No que diz respeito aos processos de modificação da superfície de membranas, eles podem ser classificados em duas categorias: modificação apenas da superfície de uma membrana comercial ou produzida, ou modificação juntamente na mistura do material da produção da membrana. E, na presente tese, a categoria de interesse é a

modificação da superfície de membranas comerciais. Particularmente, no caso da modificação da superfície de membranas de PES, a técnica de *coating* é muito utilizada e consiste na deposição de uma fina camada no topo da superfície da membrana, o que possibilita a produção de membranas de NF a partir de membranas porosas de MF/UF (NADY et al., 2011; ZHAO et al., 2013).

A modificação da superfície da membrana via *coating* pode ser feita de três formas: pelo simples contato da membrana com a solução (*coating* por imersão), via filtração a vácuo ou pressurizada da solução modificadora na membrana (*flow-through coating*, ou *pressure assisted method*) ou também pela auto-montagem camada a camada (*layer-by-layer self-assembly*) (HILAL; WRIGHT; KHAYET, 2012; MA; RAJABZADEH; MATSUYAMA, 2015).

Independente da forma como o *coating* é realizado, de acordo com Ayyavoo et al. (2016) são três os mecanismos pelos quais o agente modificador será fisicamente depositado na superfície da membrana: adesão/adsorção com energia de ligação ocorrendo a partir de interações múltiplas entre os grupos funcionais presentes na superfície da membrana e na camada de polímero; interpenetração pela combinação da solução modificadora com o polímero base em uma interface; e emaranhamento macroscópico do grupo funcional e com a estrutura porosa da membrana.

No que diz respeito ao *coating*, a utilização de polímeros é muito empregada. Geralmente, nesse método, há a deposição de um filme ultrafino na superfície da membrana via reação de polimerização que ocorre na interface, entre dois solventes imiscíveis contendo monômeros reativos (RANA; MATSUURA, 2010; AMIRILARGANI et al., 2016).

Além disso, a modificação multicamadas com polieletrólitos também é interessante, uma vez que permite a deposição de finos filmes, alternando entre policátions e poliânions, que ocorre por meio do método LbL. Neste caso, tem-se como condição prévia a carga elétrica oposta da superfície para a formação das múltiplas camadas (ANTUNES et al., 2011).

É importante destacar que a principal desvantagem da filtração à pressurizada da solução modificadora na membrana é que o processo pode levar à compactação

significativa da membrana, acarretando em uma estrutura mais rígida, o que reduz a permeabilidade hidráulica da mesma (BELUCI *et al.*, 2020).

Sulfonação

Por meio do emprego do *coating*, a sulfonação é utilizada a fim de promover ligações químicas com a superfície da membrana. Esse processo consiste na introdução de um grupo sulfônico (SO_3H) na estrutura de uma molécula ou íon no lugar de um átomo de hidrogênio; neste sentido, para membranas de PES, ocorre uma reação de substituição aromática eletrofílica (ZHAO *et al.*, 2013). Para o processo de sulfonação, pode-se utilizar diversos reagentes químicos, dentre eles: ácido cloro sulfônico (ClSO_3H), ácido sulfúrico (H_2SO_4), trióxido sulfúrico (SO_3) e trimetil silil cloro sulfônico ($\text{CH}_3\text{SiSO}_3\text{Cl}$).

Na literatura, a sulfonação foi relatada por Bae e Tak (2005) que modificaram a superfície de membranas de microfiltração de PES via *coating* por imersão em solução de ácido sulfúrico e posteriormente em solução de dióxido de titânio (TiO_2). De acordo com os autores, a modificação tornou as membranas mais hidrofílicas e diminuiu a incidência do *fouling*.

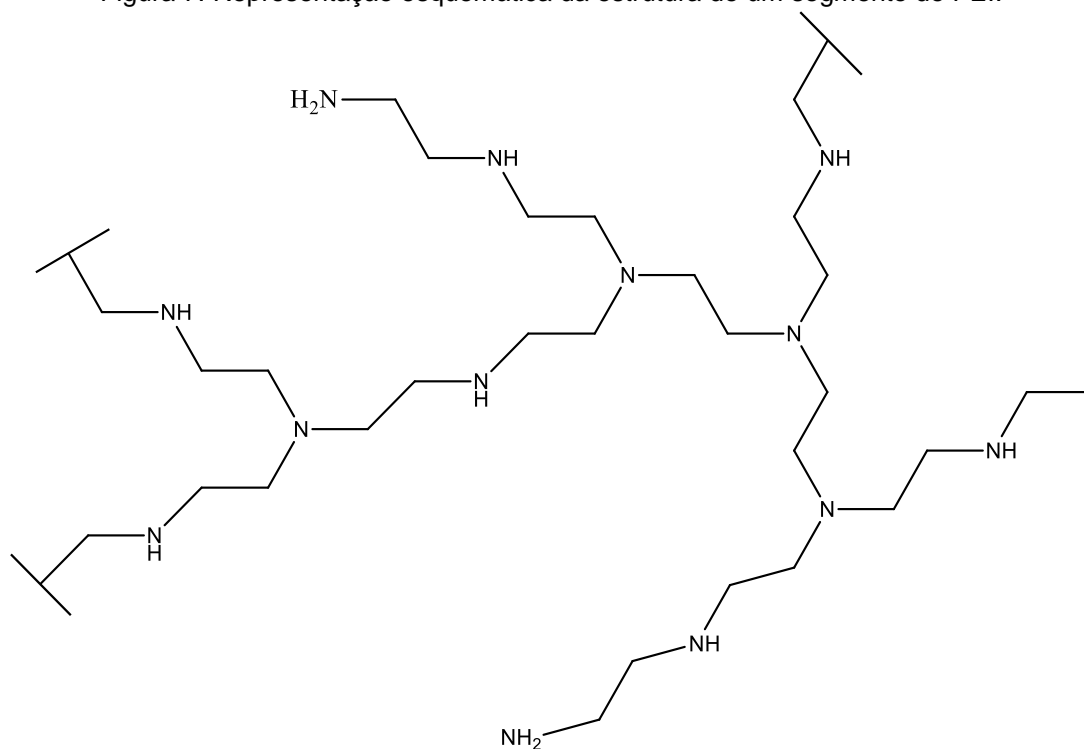
Baroña, Cha e Jung (2007) sulfonaram membrana de microfiltração de fluoreto de polivinilideno com ácido clorossulfônico via *coating* por imersão. As membranas modificadas apresentaram elevado fluxo permeado, menor *fouling* e maior remoção de PSSA.

Pelo método de *coating* Singh, Matsuura e Ramamurthy (1997) sulfonaram óxido de polifenileno em membrana de UF de PES, de modo a tornar sua superfície negativamente carregada para que houvesse o fenômeno de repulsão das cargas negativas de partículas de argila presentes em efluente líquido. Os resultados demonstraram que no processo de filtração, o fluxo de água diminuiu, assim como o *fouling*.

Polietilenoimina (PEI)

Segundo Virgen-Ortiz et al. (2017) a polietilenoimina (PEI) é um dos policátions sintéticos mais utilizados no mundo, por causa da sua funcionalidade química, derivada da presença de aminas catiônicas primárias (25%), secundárias (50%) e terciárias (25%). Sua estrutura molecular está representada na Figura 7.

Figura 7: Representação esquemática da estrutura de um segmento de PEI.



Fonte: a autora.

O polímero PEI é altamente viscoso e possui vários atrativos, dentre eles: baixa toxicidade, fácil separação e reciclagem, e não apresenta odor. Além disso, é um termoplástico amorfo com interesse particular na fabricação e modificação de membranas, devido à sua excelente habilidade em formar filmes (SENTHILKUMAR *et al.*, 2012), possui ainda boas propriedades mecânicas e resistência térmica e química (CHINPA *et al.*, 2010).

A utilização do PEI na modificação da superfície de membranas é comum quando se deseja aumentar a carga superficial das membranas, a partir da introdução

de grupos aminos (GAO *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2015). Normalmente, quando o PEI é a camada mais superficial da membrana modificada, esta será indicada para a remoção de moléculas catiônicas e de íons multivalentes (BENGANI; KOU; ASATEKIN, 2015). Na literatura é possível encontrar vários trabalhos que empregaram o PEI na modificação de membranas.

Liu *et al.* (2017) modificaram membranas de microfiltração de nylon por meio da imersão da mesma em soluções de PEI e de cloreto de trimesol; as membranas modificadas foram empregadas na remoção de corantes aniônicos presentes em solução aquosa, cujos resultados demonstraram a completa remoção destes, provavelmente devido à da atração eletrostática.

Qiu *et al.* (2015) modificaram membranas de microfiltração de polipropileno a partir da co-deposição de quantidades pré-determinadas de catecol e PEI. Sob as melhores condições experimentais, os autores obtiveram membranas hidrofílicas, com alto fluxo permeado, e capazes de remover 99% de corantes aniônicos, sob vários ciclos de operação.

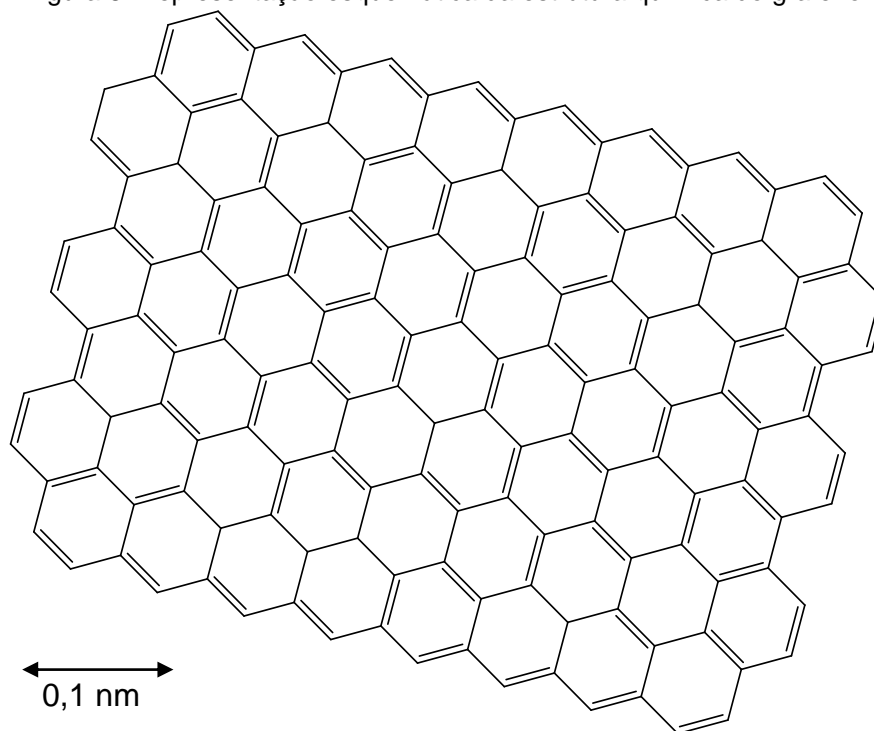
Kebria, Jahanshahi e Rahimpour (2015) modificaram membranas de nanofiltração de polisulfona por meio da polimerização de PEI e cloreto de tereftaloila, e deposição de nanopartículas de dióxido de silício. Após a modificação, as membranas se tornaram mais hidrofílicas e com altos fluxos de filtração (13,3 L/m².h), possibilitando 100% de remoção do corante cristal violeta.

Nan, Li e Cao (2016) modificaram a superfície de membranas de nanofiltração de PAN com óxido de grafeno e PEI, por meio de *coating* por imersão. Os resultados demonstraram membranas com altos fluxos (4,2 L/m².h), e rejeição de 93,9% de Mg²⁺ e 38,1% de Na⁺.

Grafeno

O grafeno é um alótropo de carbono, de natureza bidimensional, com uma série de carbonos hibridizados sp^2 dispostos em uma rede tipo favo-de-mel (KHURANA *et al.*, 2018). Sua estrutura química está representada na Figura 8.

Figura 8: Representação esquemática da estrutura química do grafeno.



Fonte: a autora.

Há aproximadamente 70 anos, cientistas afirmaram que cristais estritamente 2D não poderiam existir, visto que seriam termodinamicamente instáveis, uma vez que a temperatura de fusão de filmes finos decresce com a espessura. Devido a este motivo, monocamadas atômicas eram conhecidas apenas como parte integrante de estruturas 3D. Isso foi verdade até o ano de 2004, quando houve a descoberta do isolamento de uma única folha de grafeno, o que levou à atribuição do Prêmio Nobel de Física a Andre Geim e Konstantin Novoselov em 2010 (COMPTON; NGUYEN, 2010; SINGH *et al.*, 2011; YAMAGUCHI *et al.*, 2016).

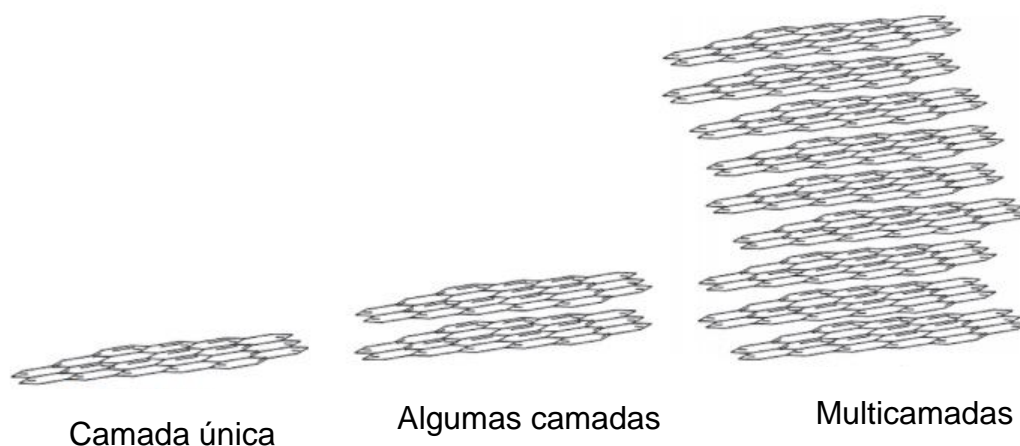
O grafeno é considerado o material do futuro. Possui natureza versátil devido às propriedades elétricas, mecânicas, óticas e químicas, além disso, apresenta excelente condução de corrente elétrica e de calor, é estável a temperatura ambiente, e

apresenta elevada área superficial, de aproximadamente $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ (HEGAB *et al.*, 2015; KHURANA *et al.*, 2018; MARTÍN; ESCARPA, 2014).

Devido à estas incríveis propriedades, desde seu isolamento, o grafeno tem sido empregado para diversos fins revolucionários, tais como: sensores de gás molecular, células de armazenamento combustível, armazenamento e conversão de energia, materiais nano-eletrônicos, tintas para impressão, papéis bactericidas, tecnologias biomédicas, tratamento de água e de efluentes líquidos e dentre outros (CHAKRABARTI *et al.*, 2013; CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014; HU *et al.*, 2013).

Na literatura, é possível encontrar várias terminologias no que diz respeito ao grafeno. De acordo com o número de camadas, existem três grupos: camada única, algumas camadas (entre 2 e 9 camadas) e multicamadas ou grafite (mais de 10 camadas). A Figura 9 representa essa classificação.

Figura 9: Classificação do grafeno de acordo com o número de camadas.



Fonte: MARTÍN; ESCARPA (2014).

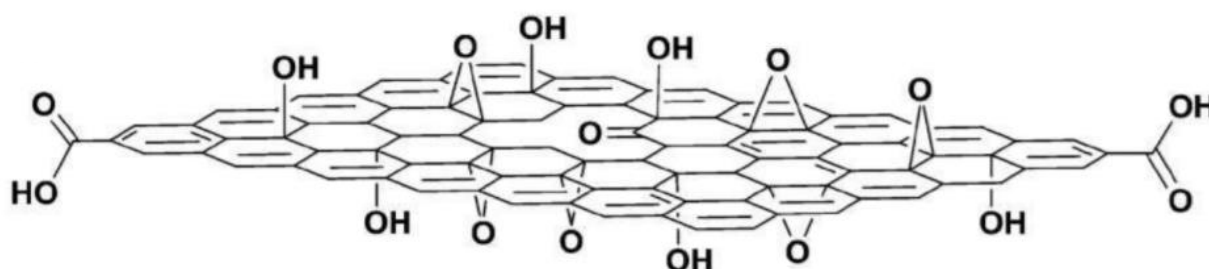
Uma outra classificação diz respeito à síntese química do grafeno, dependendo da fonte de carbono. Quando a fonte é o grafite, pode-se obter o óxido de grafeno (OG) ou o óxido de grafeno reduzido (OGr).

O óxido de grafeno possui características distintas do grafeno, devido aos vários grupos funcionais que contém oxigênio, tais como: grupos carboxila (COOH), grupos

carbonila nas bordas da folha (CO) e grupos epóxi (COC) e hidroxila (OH) no plano basal (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014; MARTÍN; ESCARPA, 2014).

Atualmente, a estrutura química do óxido de grafeno mais aceita na literatura, no que diz respeito à distribuição dos grupos funcionais contendo oxigênio, é a proposta por Lerf et al. (1998), representada na Figura 10.

Figura 10: Representação esquemática da folha de óxido de grafeno.



Fonte: COMPTON; NGUYEN (2010).

De acordo com Compton e Nguyen (2010), neste modelo, o plano basal da folha possui grupos funcionais hidróxi-epóxi (1,2-eter), além de grupos carbonilas também presentes, como ácidos carboxílicos ao longo da borda da folha, e como defeitos carbonílicos orgânicos dentro da folha. A presença desses grupos possibilita uma ampla variedade de modificações de superfície, podendo ser utilizados para o desenvolvimento de materiais à base de óxido de grafeno funcionalizados.

Na oxidação do grafeno, a introdução de grupos funcionais contendo oxigênio (tais como hidroxila e epóxi) resultam na mudança da hibridização dos átomos de carbono oxidados da forma sp^2 planar para sp^3 tetraédrico (MCALLISTER *et al.*, 2007). Dessa forma, o óxido de grafeno altamente hidrofílico, quando esfoliado em água, produz uma dispersão estável consistindo principalmente de folhas de camada única (SINGH *et al.*, 2011).

Cabe ressaltar que embora o óxido de grafeno e o óxido de grafite compartilhem propriedades químicas semelhantes, suas estruturas são diferentes, de modo que o óxido de grafeno é um material monocamada produzido a partir da esfoliação do óxido

de grafite. Suspensões coloidais de óxido de grafeno diluídas e preparadas por sonicação são homogêneas e estáveis (SINGH *et al.*, 2011).

Segundo Goh e Ismail (2017), o grafeno é a espinha dorsal de uma nova classe de materiais a serem utilizados na modificação de membranas, visando a produção de membranas altamente permeáveis e seletivas. Por sua vez, o óxido de grafeno também é um candidato promissor na modificação de membranas, visto que pode ser empilhado camada por camada, formando nanocanais bidimensionais entre as folhas de OG, as quais podem ser utilizadas como poros no seletivo transporte molecular e iônico (LIM *et al.*, 2017). De acordo Nan, Li e Cao (2016), o OG é conhecido por melhorar o fluxo de água, devido às suas propriedades únicas de transporte.

Hegab *et al.* (2015) modificaram membranas de poliamida com óxido de grafeno e quitosana, cujos resultados demonstraram que as membranas se tornaram mais hidrofílicas, e além disso, foram mais eficientes em termos de permeabilidade e rejeição do sal NaCl (95,6%) quando comparadas à membrana pura (sem modificação).

Wang *et al.* (2016) modificaram membranas de ultrafiltração de poliacrilonitrila (PAN) com OG e 3 policações (poli(cloridrato de alilamina) (PAH), PEI e policloreto de dialildimetilamônio (PDDA), separadamente. As membranas de OG/PAH, OG/PEI e OG/PDDA foram aplicadas na remoção do corante azul de metileno, atingindo respectivamente remoções de 96,3%, 96,9% e 99,2%.

Ácido tânico

Tanino é o nome genérico dado a uma ampla variedade de compostos polifenólicos presentes principalmente nos tecidos de uma ampla variedade de plantas, como: *Acacia mearnsii*, *Schinopsis balansae*, *Pinus radiata* e *Uncaria gambir* (BACELO; SANTOS; BOTELHO, 2016). Suas propriedades químicas e estrutura polihidroxilada lhe conferem potencial de inibição de bactérias e enzimas, resistência

a radiação UV, captura de radicais livres e uma série de outros comportamentos químicos interessantes (TANG *et al.*, 2018).

Dadas essas vantagens, aliadas aos taninos serem polímeros naturais baratos e onipresentes, a partir de 1950 os mesmos passaram a ser utilizados em diversas áreas incluindo a indústria química, de alimentos e também na saúde, como droga antitumoral, agente antioxidante, agente de adsorção e de purificação de água (TANG *et al.*, 2018).

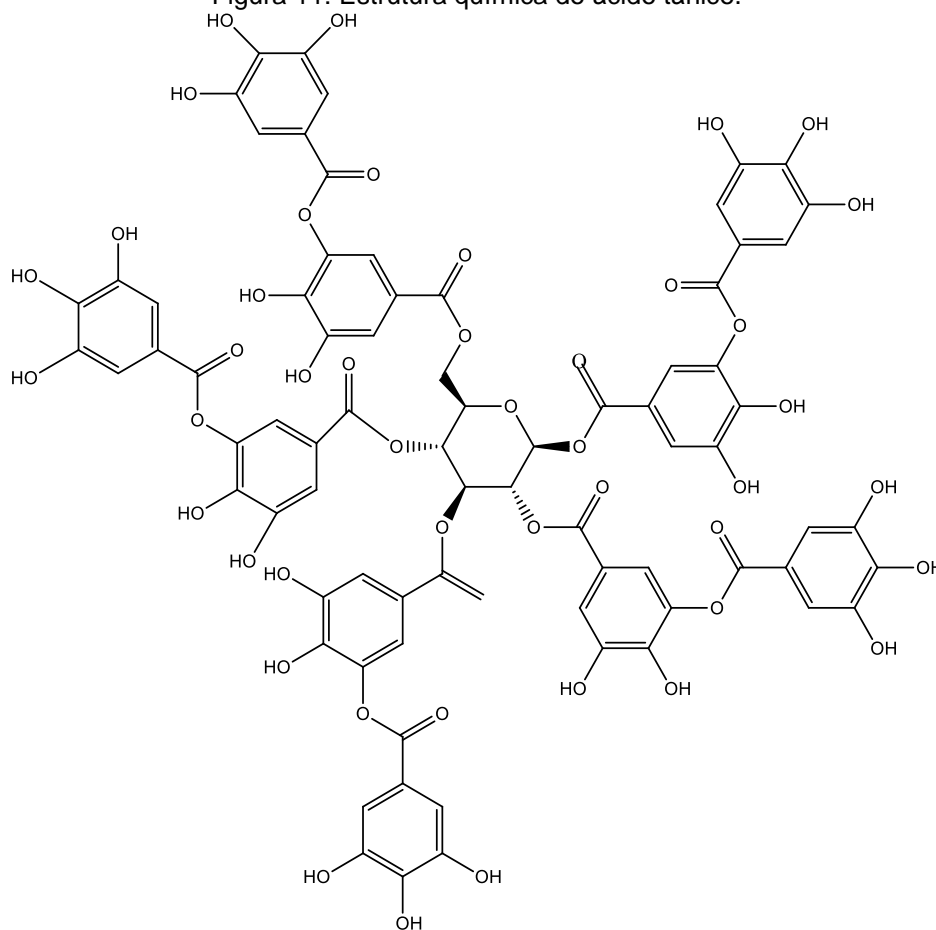
Na literatura é possível encontrar o uso de taninos como coagulante em processos de coagulação/floculação. Sua eficiência nesse processo se dá devido à sua natureza aniônica e sua estrutura química, rica em grupos fenólicos (YIN, 2010).

Tang *et al.* (2018) fabricaram hidrogéis de grafeno com ácido tânico para remoção do corante azul de metileno em ensaios de adsorção, e verificaram que o adsorvente foi capaz de remover mais de 80% do corante.

Martín-Sánchez, Beltrán-Heredia e Gibello-Pérez (2011) fabricaram géis de tanino para aplicar em processo de adsorção de zinco, corante azul de metileno e brometo de cetiltrimetilamônio, cujos resultados demonstraram a eficiência do adsorvente.

Dentre os taninos, o ácido tânico é um tipo de tanino hidrolisável (Figura 11), que possui uma elevada massa molecular e é rico em compostos fenólicos como catecol e pirogalol (LIU, K. *et al.*, 2015).

Figura 11: Estrutura química do ácido tânico.



Fonte: a autora.

Uma vez que o ácido tânico possui elevada concentração de compostos fenólicos, reporta-se na literatura sua habilidade em funcionalizar o óxido de grafeno. LIU et al. (2015) propuseram um método verde para a produção de nanocompósitos de óxido de grafeno funcionalizado com ácido tânico, o qual foi utilizado em processo de adsorção do corante rodamina B, cujos resultados demonstraram ser um eficiente adsorvente.

Lim et al. (2017) modificaram membranas de microfiltração de acetato de celulose por meio do método *flow-through coating* de solução única de PEI, óxido de grafeno e ácido tânico. Segundo os autores, as membranas demonstram bons resultados em termos de estabilidade dimensional e separação de cloreto de sódio e sulfato de magnésio, e ainda, as membranas possuíam atividades antibacterianas, por meio da aplicação na remoção de *Escherichia coli*.

2.5 CORANTES

Corantes são compostos orgânicos coloridos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente. Nas moléculas de corantes, existem dois grupos importantes: os cromóforos e os auxocromos; os primeiros são responsáveis por produzir a coloração, e os últimos são conhecidos por aumentar a fixação do corante ao produto (GUPTA; SUHAS, 2009).

Os corantes sintéticos podem ser classificados quanto ao grupo cromóforo principal (estrutura química), quanto ao método e domínio de utilização, e em relação à transição $n \rightarrow \pi^*$ do cromóforo (SÁ, 2013). As classes mais utilizadas encontram-se agrupadas no Quadro abaixo:

Quadro 3: Classes de corantes, características, principais substratos e mecanismos de fixação.

| Classe | Características | Principais substratos | Mecanismos de fixação |
|------------------|--|---|--|
| Ácidos | Aniônico, solúvel em água | Nylon, lã, seda, papel, tintas e couro | Ligação iônica, Van der Waals |
| Azóicos | Insolúvel em água | Algodão, acetato de celulose, poliéster | Pontes de hidrogênio |
| Básicos | Catiônico, solúvel em água | Papel, nylon modificado, poliéster e tintas | Ligação iônica |
| Diretos | Aniônico, solúvel em água | Algodão, papel, couro e nylon | Pontes de hidrogênio, Van der Waals |
| Dispersos | Dispersão coloidal, baixa solubilidade em água | Poliéster, poliamida, acetato, plástico | Adsorção na superfície e difusão para o interior da fibra |
| Reativos | Aniônico, solúvel em água | Algodão, lã, seda, nylon | Ligação covalente |
| À cuba | Insolúvel em água | Algodão, nylon e lã | Redução à composto leuco e posterior absorção no interior da fibra |

Fonte: adaptado de HOMEM (2019).

O primeiro corante sintético foi descoberto por William Henry Perkin no ano de 1856 (KHANDARE; GOVINDWAR, 2015), e atualmente, existem mais de 100.000 corantes comerciais disponíveis, e estima-se que a produção de corantes e pigmentos

no mundo é entre 750.000 e 800.000 t/ano, e que desta quantidade, cerca de 26.500 t/ano são consumidos, dos quais entre 30.000 e 150.000 toneladas são descarregadas juntamente dos efluentes líquidos industriais (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006; JUN *et al.*, 2020; SHABBIR *et al.*, 2017). Várias indústrias utilizam os corantes em seus produtos, tais como: tintas, têxteis, alimentos, cosméticos, plásticos, papéis, impressão e dentre outras.

Neste sentido, é de se esperar que com o aumento da produção e da utilização dos corantes a nível industrial, haja aumento da poluição dos corpos d'água por meio do despejo de efluentes líquidos sem tratamento ou com tratamentos ineficazes.

A cor que os corantes causam na água é indesejável para muitos usos que se faz da mesma. Além disso, pode causar interferência nos processos de fotossíntese, devido à redução da penetração da luz solar, e ainda nos organismos, os corantes podem ser considerados carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos, podendo causar graves danos nos seres humanos, como disfunção do rim, sistema produtivo, fígado, cérebro e sistema nervoso (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009; KADIRVELU *et al.*, 2003; RECK; PAIXÃO, 2016).

Dados todos os prejuízos ambientais, sócias e econômicos que o descarte inadequado de efluentes contendo corantes podem causar, no Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução nº 357/2005 alterada e complementada pela Resolução nº 430/2011, disponibiliza os padrões para o lançamento de efluentes, tal que para corpos hídricos de água doce, classes 2 e 3, o valor máximo permissível de cor para lançamento é de 75 mg Pt/L. Lembrando que é de responsabilidade das próprias indústrias geradoras dos efluentes o adequado tratamento e lançamento no corpo hídrico receptor.

Entretanto, nos efluentes, muitas vezes os corantes são difíceis de serem removidos por processos convencionais de tratamento devido à sua origem sintética e estrutura molecular complexa, o que os torna estáveis e resistentes a processos de biodegradação. E neste sentido, são empregadas técnicas avançadas, dentre elas: filtração, oxidação, tratamento químico, tratamento biológico, adsorção e troca iônica e dentre outras.

Especialmente no que diz respeito aos PSMs, Gupta e Suhas (2009) citam que dentre os processos de separação por membranas, a microfiltração não é muito empregada para a remoção de corantes, uma vez que seus poros são de maiores dimensões, e assim, comumente são empregados processos de ultrafiltração e nanofiltração.

No entanto, na literatura, encontram-se diversos estudos que empregaram membranas de microfiltração modificadas superficialmente para a remoção de corantes, cujos resultados demonstram seletividade superior a 90% (BELUCI *et al.*, 2019; HOMEM *et al.*, 2019; JANUÁRIO *et al.*, 2020; QIU, W. Z. *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016).

2.5.1 Corantes alimentícios

A indústria de alimentos é uma das que mais crescem no mundo, e que muito utilizam os corantes em seus produtos, uma vez que alimentos coloridos seduzem as pessoas pela visão (PRADO; GODOY, 2007).

No Brasil, o decreto nº 55.871/65 dispõe sobre os corantes que podem ser utilizados nos alimentos, incluindo os naturais, caramelo e corantes artificiais. Corantes naturais são aqueles extraídos de substância vegetal ou animal; o caramelo é aquele produto obtido a partir do aquecimento de açúcares; já os corantes artificiais são aqueles de composição química definida, obtidos a partir do processo de síntese (BRASIL, 1965).

Segundo Sá (2013) os corantes naturais mais empregados na indústria de alimentos são os extratos de urucum, carmim de cochonilha, curcumina, antocianinas e as betalaínas. Já quanto aos corantes artificiais, eles pertencem a uma classe de aditivos sem valor nutritivo, que são introduzidos aos alimentos com o objetivo de torná-los coloridos, e conseqüentemente, mais atrativos. Apesar de, do ponto de vista da saúde, estes não serem recomendados, eles são amplamente utilizados devido à sua importância no aumento da aceitação dos produtos.

No Brasil são permitidos o uso de onze corantes artificiais, demonstrados no Quadro 4.

Quadro 4: Corantes alimentícios permitidos no Brasil.

| Nome | Códigos | Cor | IDA* |
|-------------------------------|---------|---------------------|------|
| Amarelo tartrazina | E-102 | Amarelo limão | 7,5 |
| Amarelo crepúsculo | E-110 | Laranja | 2,5 |
| Azorrubina | E-122 | Vermelho | 4,0 |
| Amaranto | E-123 | Majenta | 0,5 |
| Ponceau 4R | E-124 | Cereja | 4,0 |
| Vermelho de eritrosina | E-127 | Pink | 0,1 |
| Vermelho 40 | E-129 | Vermelho alaranjado | 7,0 |
| Azul patente V | E-131 | Azul | 15,0 |
| Azu de indigotina | E-132 | Azul royal | 5,0 |
| Azul brilhante | E-133 | Azul turquesa | 10,0 |
| Verde rápido | E-143 | Verde mar | 10,0 |

Fonte: SÁ (2013).

*Ingestão Diária Aceitável (IDA - mg/kg peso corpóreo).

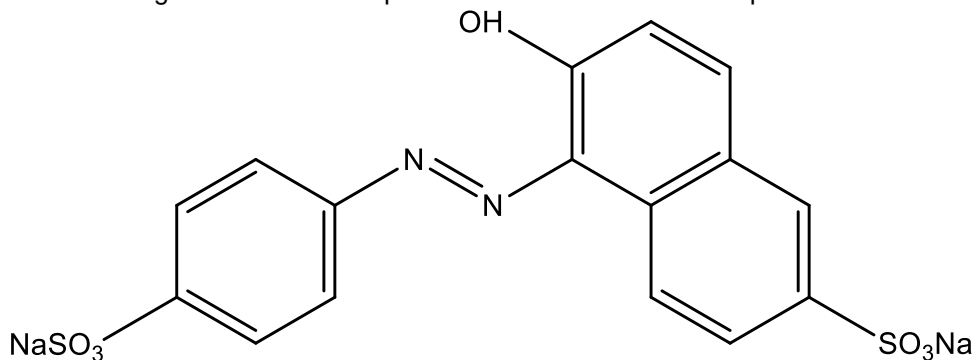
No que diz respeito a presente tese, destacam-se os corantes alimentícios amarelo crepúsculo (AM), amaranto (VA) e azul brilhante (AB).

Amarelo crepúsculo

O corante AM possui fórmula molecular $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$ e massa molar de 452,36 g/mol. Na literatura também é conhecido como amarelo crepúsculo FCF, amarelo alaranjado S, amarelo FD&C 6 ou C.I. 15985. A Figura 12 ilustra a representação estrutural do corante.

De acordo com Sá (2013), o corante amarelo crepúsculo é sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão e de tintas azóicas (derivadas do petróleo). É utilizado em muitos países no preparo de doces, salgados, na coloração de cereais, aperitivos, coberturas, massas, molhos, recheios, sucos de frutas, refrigerantes e dentre outros. Sua concentração máxima permitida nos alimentos é de 100 – 200 mg/L.

Figura 12: Estrutura química do corante amarelo crepúsculo.

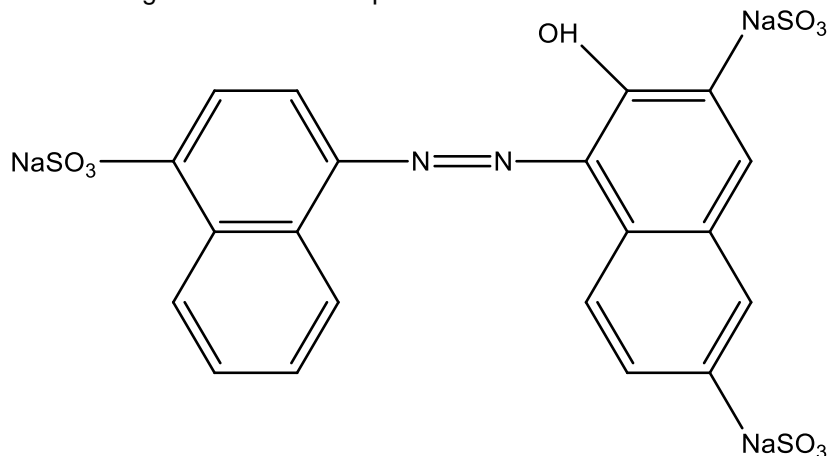


Fonte: a autora.

Amaranto

O corante VA possui fórmula molecular $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$ e massa molar de 640,47 g/mol. Na literatura, também é conhecido como Vermelho FD&C 2, E123, C.I. Vermelho para Alimentos 9, Vermelho Ácido 27, Azorubina S ou C.I. 16185. A Figura 13 mostra a representação estrutural do corante.

Figura 13: Estrutura química do corante amaranto.



Fonte: a autora.

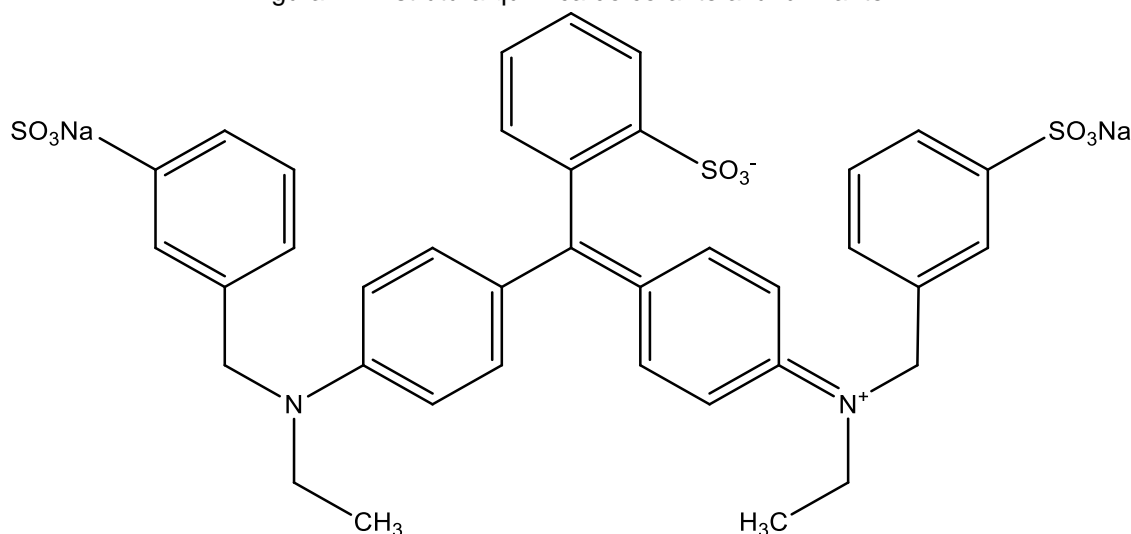
O corante VA também é sintetizado a partir do alcatrão de carvão (MARMITT; PIROTTA; STULP, 2010). Apresenta característica aniônica e elevada solubilidade em água (25 g/1000 mL à 25 °C), uma vez que possui quatro grupos polares, três sulfonados (SO_3^-) e uma hidroxila (OH^-) (ROSA; SCHELEDER, 2016).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), a dose diária aceitável do corante amarantho é de 0 a 1,5 mg/kg. No entanto, seu uso foi proibido nos Estados Unidos, devido aos sérios problemas de saúde que o mesmo pode causar nos seres humanos, tais como defeitos de nascença, alergias, tumores e cânceres (SHABBIR *et al.*, 2017).

Azul brilhante

O corante AB possui fórmula molecular $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_2$ e massa molar de 792,84 g/mol. Na literatura, também é conhecido como azul brilhante FCF, azul FD&C 1 ou C.I. 42090. A Figura 14 mostra a representação estrutural do corante.

Figura 14: Estrutura química do corante azul brilhante.



Fonte: a autora.

Um de seus componentes é a tinta do alcatrão de carvão, e por isso, o uso do corante considerado tóxico, foi proibido na indústria de alimentos, em alguns países, incluindo: Alemanha, Áustria, Bélgica, Dinamarca, França, Grécia, Itália, Noruega, Espanha, Suécia e Suíça. Dentre os danos aos seres humanos, o corante azul brilhante é carcinogênico, pode causar desordens reprodutivas e neurológicas,

alergias severas, convulsões, tumores gastrointestinais e dentre outros (GUPTA *et al.*, 2006; MITTAL, 2006).

Além do emprego na indústria de alimentos, o corante azul brilhante também é utilizado na indústria têxtil, e como traçador para visualização de canais de água em solos, uma vez que sua tonalidade azul/esverdeada brilhante o torna facilmente visível na maior parte do solo e em materiais rochosos (GUPTA *et al.*, 2006; MITTAL, 2006; SÁ, 2013).

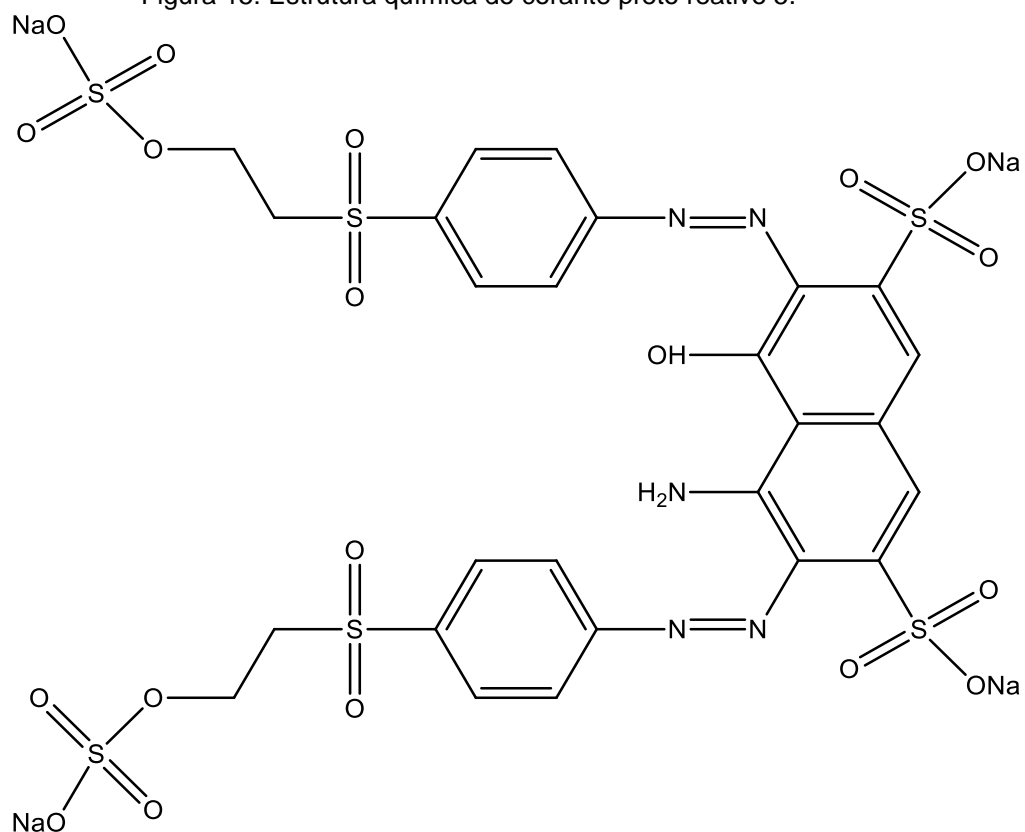
2.5.2 Corantes têxteis

Nas indústrias têxteis, os corantes reativos costumam ser utilizados no tingimento de fibras celulósicas, devido ao seu alto nível de estabilidade durante a lavagem. Mais de 50% dos corantes são tingidos apenas com corantes reativos (VALAPPIL; VIJAYANANDAN; BALAKRISHNAN, 2019).

No entanto, a principal problemática associada a tais corantes é que, durante a sua aplicação, ocorre uma reação secundária: a hidrólise. Em decorrência disto, parte dos corantes não se fixam à fibra, e então, acabam sendo descarregados no efluente (BLACKBURN, 2004).

Alguns corantes têxteis são compostos pela combinação de dois ou mais corantes, à exemplo do corante azul corazol, resultante da mistura do corante preto reativo 5 ($C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ - 991,82 g/mol) e do corante azul reativo 220 (733,1 g/mol).

Figura 15: Estrutura química do corante preto reativo 5.

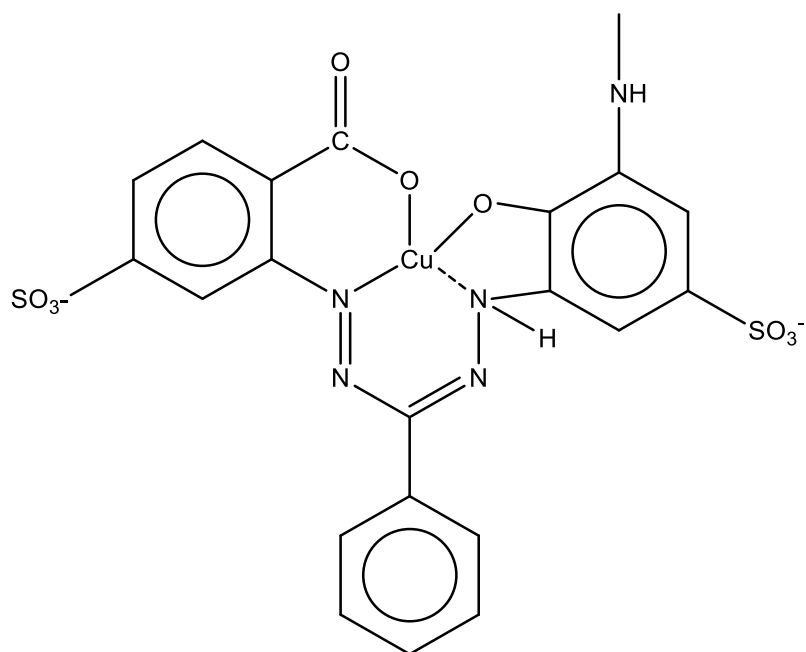


Fonte: a autora.

O corante preto reativo 5 é pertence ao grupo azo. Apresenta um sistema cromofórico, responsável pela cor, um grupo sulfonato, o qual o torna aniônico, e garante sua solubilidade, e um grupo reativo, o qual se liga covalentemente à fibra celulósica do tecido, sendo portanto, amplamente utilizado em indústrias têxteis (ASPLAND, 1992).

Por sua vez, o corante azul reativo 220 é um corante vinil sulfona azo, também muito utilizado na indústria têxtil.

Figura 16: Estrutura química do corante azul reativo 220.



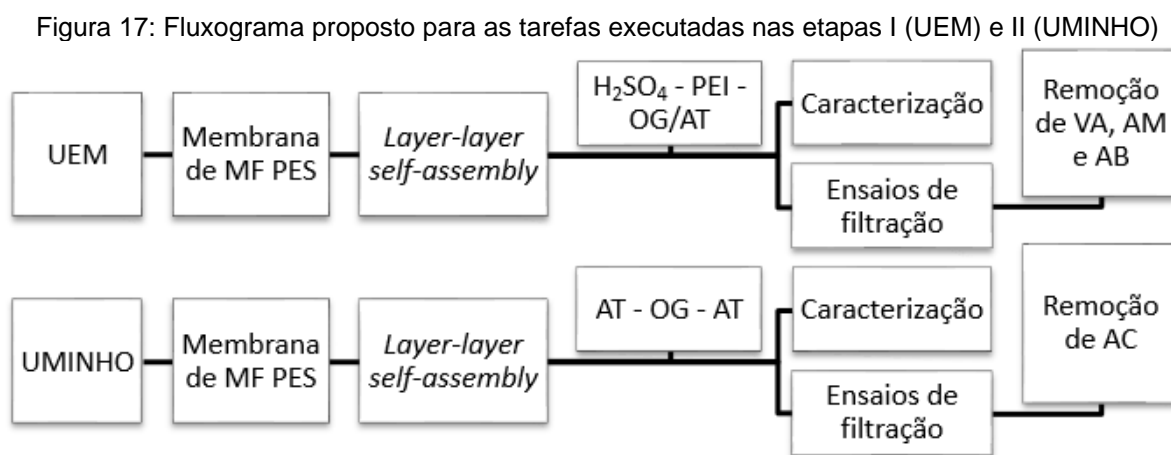
Fonte: a autora.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo, apresenta-se a metodologia utilizada para alcançar os objetivos propostos na presente tese. Para uma melhor apresentação, dividiu-se os métodos em duas etapas, conforme o local de trabalho.

Os ensaios experimentais da etapa I foram realizados no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA), do Departamento de Engenharia Química – DEQ, da Universidade Estadual de Maringá – UEM. Enquanto que os ensaios experimentais da etapa II foram realizados no Laboratório de Investigação Química, do Departamento de Engenharia Têxtil, da Universidade do Minho – UMinho, campus Azurém.

A Figura 17 ilustra um fluxograma esquemático das tarefas realizadas nas etapas I e II.



Fonte: a autora.

Os métodos empregados no estudo da modificação da superfície de membranas comerciais de microfiltração para remoção de corantes presentes em solução aquosa, conforme apresentado na Figura anterior, estão descritos a seguir.

ETAPA I

3.1 MODIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS – ETAPA I

A modificação das membranas de microfiltração comerciais da marca Sartorius® de 0,2 µm e 47 mm de diâmetro foi conduzida por meio da técnica *layer-by-layer self-assembly*, realizada em 3 etapas sequenciais, por meio da deposição de massas pré-determinadas de ácido sulfúrico (H₂SO₄), PEI e OG funcionalizado com AT.

O preparo das soluções utilizadas na modificação das membranas encontra-se descrito abaixo.

Preparo da solução de ácido sulfúrico

A solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄≥98%, Sigma-Aldrich) 10% (m/m), foi preparada a partir da diluição de 57,17 mL do ácido sulfúrico comercial em 1 litro de água deionizada.

Preparo da solução de PEI

A polietilenoimina (50% H₂O, Mn~1,200, MW~1,300) utilizada foi a comercial disponibilizada pela Sigma Aldrich. Para o preparo da solução, dissolveu-se 0,10 µL de PEI em 25 mL de água deionizada.

Preparo do óxido de grafeno

A solução de óxido de grafeno foi preparada de acordo com a metodologia de Hummers modificada (HUMMERS; OFFEMAN, 1958), adaptada por YAMAGUCHI; BERGAMASCO; HAMOUDI (2016), a qual é constituída de 3 etapas sequenciais, descritas a seguir.

Etapa 1: Pré Oxidação do Grafeno

Para a pré oxidação do grafeno foram utilizados os reagentes pentóxido de fósforo (P_4O_{10} , $\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich), persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$, $\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich), grafite em pó (Sigma-Aldrich, $< 20 \mu m$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4 , $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich).

Inicialmente, foram adicionados 5 g de grafite e 18 mL de ácido sulfúrico em um balão de vidro, cuja homogeneização foi realizada com auxílio de um agitador. Após a homogeneização da solução, adicionou-se 2,5 g de pentóxido de fósforo e em seguida 2,5 g de persulfato de potássio. O balão de vidro foi acoplado a um condensador e emergido em banho com aquecimento à temperatura de $80^\circ C$ por 5 horas.

Após o período determinado, dispôs-se a solução do balão dentro de um béquer com água destilada, para a decantação da solução, por um período de 12 horas, a temperatura ambiente de $25^\circ C$.

O material decantado foi filtrado com auxílio de uma bomba à vácuo, utilizando papel filtro qualitativo $14 \mu m$, e posteriormente seco em estufa por 12 horas a $60^\circ C$.

Etapa 2: Oxidação

Para a etapa de oxidação do grafeno, utilizou-se 1 g do grafeno pré oxidado (obtido na etapa anterior) e 23 mL de ácido sulfúrico. A mistura de ambos foi disposta em um erlenmeyer e mantido em agitação constante à temperatura de 35° C. Após a estabilização da temperatura, adicionou-se 3 g de permanganato de potássio (KMnO_4 , $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), e manteve-se em agitação magnética por 2 horas.

Findo o período descrito, adicionou-se 46 mL de água deionizada, e dispôs-se o erlenmeyer em um banho de gelo, para que a temperatura não ultrapassasse 50° C, visto que nesse momento ocorre uma reação exotérmica. A solução foi mantida em agitação por um período de 2 horas.

Na sequência, adicionou-se 140 mL de água deionizada e 5 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30% H_2O , Sigma-Aldrich) na solução de grafeno, e aguardou-se a homogeneização. Por fim, a solução foi disposta em um béquer composto de 500 mL de ácido clorídrico (HCl 10%, Merck) e 3,5 L de água deionizada. Aguardou-se a decantação da solução por 12 horas, à temperatura ambiente de 25 °C.

Após a decantação, o sobrenadante foi descartado e iniciou-se a centrifugação (Centrífuga Corning LSE Compacta com rotor de *swing-out*) à 4.000 rpm, descartando o sobrenadante e adicionando água deionizada após cada etapa de centrifugação, até atingimento do pH próximo à neutralidade.

Ao final desse processo, o sólido obtido foi homogeneamente acomodado em placas de petri e seco em estufa à 60° C até remoção completa da umidade, obtendo-se assim o óxido de grafeno (OG).

Etapa 3: Preparo da solução de óxido de grafeno funcionalizado com ácido tânico (OG/AT)

Para o preparo da solução líquida de óxido de grafeno, utilizou-se 50 mg do OG sólido obtido na etapa anterior, esfoliado em 100 mL de água deionizada. A solução foi sonicada em ultrassom (Hielscher – UP400St – 400W, 24 KHz, com ponteira S24d22D de 3,8 cm^2) por um período de 5 horas, para homogeneização, e em seguida

centrifugada (Centrífuga Corning LSE Compacta com rotor de *swing-out*) à 4.000 rpm para separação do grafite restante na solução.

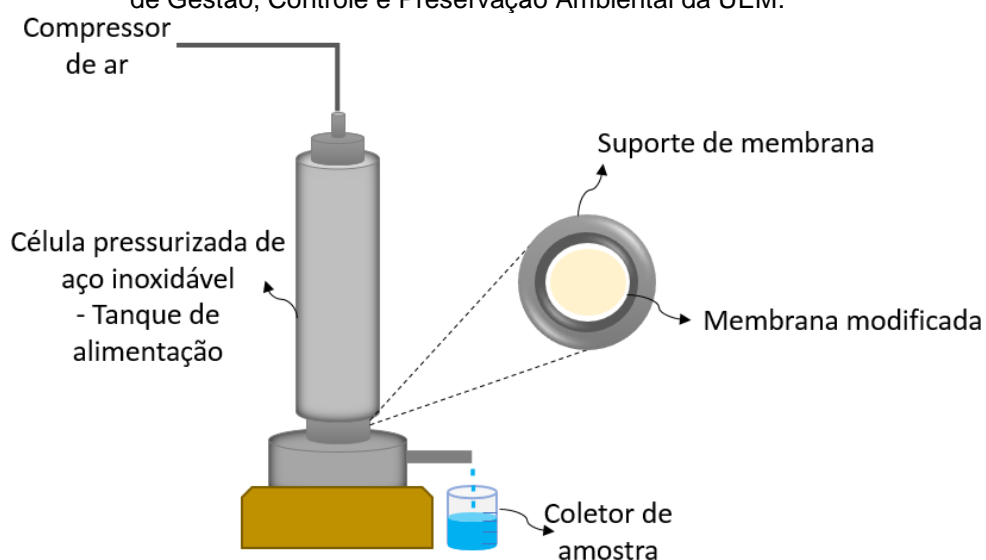
A solução centrifugada obtida foi armazenada para posterior utilização, cuja concentração foi determinada por meio da leitura em espectrofotômetro UV-VIS (HACH DR 5.000) a 660 nm, em curva previamente preparada.

Para modificação da superfície das membranas comerciais de microfiltração, a solução de óxido de grafeno teve seu pH ajustado em 8,5 com solução tampão (trizma buffer $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$, Sigma-Aldrich), e massas pré-determinadas de ácido tânico P.A. Synth foram adicionadas à solução, a fim de obter o OG funcionalizado com AT.

3.1.1 Método *Layer-by-layer self-assembly*

A modificação da superfície das membranas comerciais de microfiltração de PES foram realizados em uma unidade de ultrafiltração/nanofiltração (UF/NF) de bancada (PAM-Membranas Seletivas®), conforme apresentado na Figura 18, a qual opera pelo princípio de filtração convencional (*dead-end*), com área filtrável de 11,34 cm².

Figura 18: Representação do módulo de membranas do tipo “*dead-end*” pertencente ao Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental da UEM.



Fonte: a autora.

Inicialmente, a membrana foi lavada com água deionizada, para remoção da película de conservação. E, após o acoplamento da membrana no módulo de filtração, iniciou-se a filtração das soluções modificadoras.

Primeiramente, foram adicionados grupos sulfônicos (SO_3H) à superfície da membrana, por meio da filtração de solução de ácido sulfúrico 10% (m/m) por um período de 15 minutos, sob ação da gravidade.

Em seguida, foram fornecidos grupos positivos à superfície da membrana, por meio da filtração de solução aquosa de PEI em pH 3, por um período de 15 minutos, sob ação da gravidade (QIU *et al.*, 2015; LIM *et al.*, 2016, 2017).

Por fim, filtrou-se a solução de OG/AT em concentrações pré-determinadas, sob pH 8,5 de modo a dispor grupos negativos à superfície da membrana, também por um período de 15 minutos sob ação da gravidade (LIM *et al.*, 2016, 2017).

A Tabela 1 apresenta as proporções das soluções utilizadas na modificação das membranas, com sua respectiva identificação.

Tabela 1: Membranas modificadas superficialmente com H_2SO_4 , PEI e OG/AT.

| Membrana | H_2SO_4 (mg) | PEI (mg) | OG (mg) | AT (mg) |
|---|------------------------------|----------|---------|---------|
| MF₀ | - | - | - | - |
| MF PEI₅OG₁AT₄ | 1 | 5 | 1 | 4 |
| MF PEI₅OG₁AT₂ | 1 | 5 | 1 | 2 |
| MF PEI₅OG₁AT₆ | 1 | 5 | 1 | 6 |
| MF PEI₅OG_{0,5}AT₄ | 1 | 5 | 0,5 | 4 |
| MF PEI₅OG_{1,5}AT₄ | 1 | 5 | 1,5 | 4 |
| MF PEI₅OG₁AT₀ | 1 | 5 | 1 | 0 |
| MF PEI₅OG₀AT₄ | 1 | 5 | 0 | 4 |

Fonte: a autora.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS - ETAPA I

Como novos componentes foram adicionados à superfície da membrana de PES, sua caracterização torna-se imprescindível para verificar mudanças em sua composição, morfologia e estrutura, a fim de entender melhor os fenômenos que estão envolvidos no PSM. Neste sentido, as membranas comerciais de microfiltração foram

caracterizadas por meio de análises físico-químicas e morfológicas, antes e após o processo de modificação.

3.2.1 Potencial zeta

A análise das cargas das soluções de OG e de PEI foi conduzida por meio da utilização do equipamento Beckman Coulter Delsa (TM) Nano Zeta Potential and Submicron Particle Size Analyzer, em conjunto com o *software* Particle Analyzer Delsa™ Nano UI versão 3.73, seguindo o procedimento descrito pelo fabricante. O pH das soluções foi ajustado com NaOH e HCl.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que permite a caracterização da superfície da membrana, por meio do bombardeio de um fino feixe de elétrons de alta voltagem, e como resposta uma série de radiações são emitidas e, captadas, as quais fornecem informações da morfologia das membranas (BASSETTI, 2002). Para a caracterização da morfologia superficial das membranas em estudo, foi utilizado o MEV Quanta FEI – modelo 250. Para a análise, as amostras de membrana foram fixas em um *stub* (porta amostra de alumínio) com fita dupla face de carbono, recoberta com uma fina camada de ouro em um metalizador a uma voltagem de 20 Kv, cujas micrografias foram obtidas na magnitude de 5.000 vezes.

3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier pelo método de Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) mede o nível vibracional das moléculas, permitindo avaliar os grupos funcionais presentes em sua estrutura. Os espectros foram obtidos por meio do espectrômetro FTIR Vertex (modelo 70v - Bruker) equipado com acessório horizontal de refletância total atenuada (ATR). A faixa espectral foi de 400 a 4.000 cm^{-1} com 2 cm^{-1} de resolução espacial e 21 scans min^{-1} .

3.2.4 Ângulo de contato

O ângulo de contato é definido como o ângulo que o líquido forma quando em equilíbrio com a superfície sólida. Neste sentido, permite a identificação da hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade da membrana antes e após o processo de modificação da superfície. O valor do ângulo de contato foi obtido indiretamente pela medida de uma gota presa pela base (gota séssil) de uma microseringa, a qual deposita a gota de água na superfície da membrana, em três pontos diferentes, por meio do equipamento Tantec Contact Angle Meter – modelo Cam-Micro.

3.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS MEMBRANAS – ETAPA I

Os ensaios de filtração com as membranas, com e sem modificação, foram realizados na unidade de ultrafiltração/nanofiltração (UF/NF) de bancada (PAM-Membranas Seletivas®), já descrita anteriormente.

A avaliação da eficiência das membranas com e sem modificação se deu, sequencialmente, em termos da determinação do fluxo permeado inicial (J_0), determinação do fluxo permeado da solução contaminante (J_1) e determinação do fluxo permeado final (J_2).

Para avaliação do fluxo permeado das membranas com e sem modificação, amostras de água deionizada foram coletadas a cada 10 minutos, durante 1 hora de

filtração, e pesadas em balança analítica eletrônica para determinação do fluxo permeado inicial (J_0) segundo a Equação 2. Para estes ensaios, utilizou-se as seguintes condições operacionais: temperatura ambiente de 25° C e pressão de 3 bar.

Após a verificação do fluxo permeado, mediu-se a permeabilidade das membranas. A água foi a substância utilizada nessa avaliação, visto que é um material inerte, que não compromete a membrana, e ainda fornece informações a respeito do caráter hidrofílico ou hidrofóbico.

A permeabilidade foi calculada matematicamente por meio do coeficiente angular do ajuste linear do gráfico de fluxo permeado (L/h.m²) versus pressão (bar). Para estes ensaios mediu-se o fluxo permeado de água sob diferentes pressões: 1, 2 e 3 bar.

A eficiência da modificação da superfície das membranas foi avaliada por meio do potencial de retenção de corantes presentes em solução aquosa. Para este ensaio, mediu-se o fluxo permeado de corante (J_1) sob mesmas condições operacionais adotadas para a filtração inicial de água deionizada, cujas amostras de permeado também foram coletadas a cada 10 minutos durante o período de 1 hora.

O coeficiente de rejeição (%R) da solução de corante foi calculado pela Equação 4. Foram utilizadas soluções de 3 corantes alimentícios sintéticos, doados pela empresa 4 rodas, preparados na concentração de 10 mg/L: vermelho amaranço (VA), amarelo crepúsculo (AM) e azul brilhante (AB), cada um, e cujas concentrações foram determinadas por meio da leitura em espectrofotômetro HACH DR 5.000 a 518 nm, 470 nm e 630 nm, respectivamente.

Findo o período de 1 hora de filtração da solução de corante, lavou-se a membrana com 100 mL de água, e iniciou-se novamente o processo de filtração de água deionizada (fluxo permeado final - J_2), a fim de calcular o *fouling* total (Equação 13), *fouling* reversível (Equação 14) e *fouling* irreversível (Equação 15) e a recuperação do fluxo permeado (Equação 6) (WANG *et al.*, 2016):

$$\%fouling \text{ total} = \frac{J_0 - J_1}{J_0} \times 100 \quad (13)$$

$$\%fouling \text{ reversível} = \frac{J_2 - J_1}{J_0} \times 100 \quad (14)$$

$$\%fouling \text{ irreversível} = \frac{J_0 - J_2}{J_0} \times 100 \quad (15)$$

Por fim, a membrana com melhor desempenho foi escolhida para ser aplicada em ciclos de filtração afim de avaliar a possibilidade de reuso da mesma após a filtração de corante. Ao final de cada ciclo de filtração, a membrana foi lavada com 100 mL de água.

ETAPA II

3.4 MODIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS – ETAPA II

A modificação das membranas de microfiltração comerciais de PES da marca Sartorius® de 0,2 µm e 47 mm de diâmetro foi conduzida por meio da técnica *layer-by-layer self-assembly*, realizada em 3 etapas sequenciais, por meio da deposição de massas determinadas de AT, OG e AT, novamente.

O preparo das soluções utilizadas na modificação das membranas está descrito abaixo.

Preparo da solução de ácido tânico

Para o preparo da solução de ácido tânico, acrescentou-se a massa desejada (0,2 mg ou 0,4 mg) em 10 mL de água deionizada. A solução teve o pH ajustado a 3, com ácido acético P.A.

Preparo da solução de óxido de grafeno

A solução de óxido de grafeno foi preparada de acordo com a metodologia de Hummers modificada (HUMMERS; OFFEMAN, 1958), adaptada por YAMAGUCHI; BERGAMASCO; HAMOUDI (2016), conforme apresentado anteriormente.

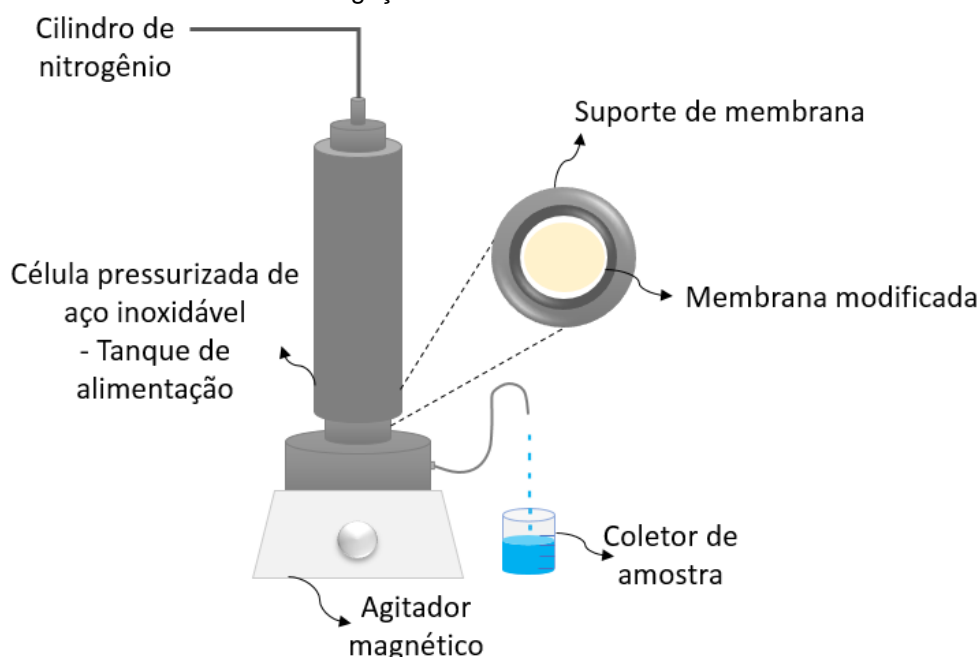
Para o preparo da solução líquida de óxido de grafeno, utilizou-se 50 mg do OG sólido descrito na etapa anterior, esfoliado em 100 mL de água deionizada. A solução foi sonicada em ultrassom (UP400st com ponteira S24d22D de 3,8 cm²) por um período de 5 horas, para homogeneização, e em seguida centrifugada (Centrífuga Beckman Coulter – Modelo Allegra X-15R com rotor SX4750A) à 4.000 rpm para separação do grafite restante na solução.

A solução centrifugada obtida foi armazenada para posterior utilização, cuja concentração foi determinada por meio da leitura em espectrofotômetro UV-VIS (UV-1800, Shimadzu) a 660 nm. O pH da solução foi ajustado a pH 10 com solução tampão.

3.4.1 Método *Layer-by-layer self-assembly*

A modificação superficial das membranas comerciais de PES foi realizada em um módulo de filtração pressurizado, com agitação magnética (Modelo HP4750, Sterlitech™), o qual opera com simulação de fluxo tangencial, conforme Figura 19. O módulo tem capacidade volumétrica de 300 mL, e área filtrável de 12,56 cm².

Figura 19: Representação do módulo de membranas do tipo “cross-flow” pertencente ao Laboratório de Investigação Química da UMinho.



Fonte: a autora.

Inicialmente, a membrana foi lavada com água deionizada, para remoção da película de conservação. Após o acoplamento da membrana no módulo de filtração, iniciou-se a filtração das soluções modificadoras, à pressão constante de 1 bar.

Primeiramente, filtrou-se a solução de ácido tânico. Na sequência, filtrou-se a solução de óxido de grafeno, e por fim, novamente, filtrou-se a solução de ácido tânico. A filtração das soluções modificadoras foi conduzida até que o volume de 10 mL de cada uma das soluções permeasse pela membrana.

Com vistas a otimizar as condições operacionais da modificação superficial da membrana de microfiltração de PES, um planejamento experimental foi conduzido, utilizando um design três fatorial (2^3), com as camadas da membrana modificada como os fatores: massa da AT (0,2 ou 0,4 mg), massa de OG (0,05 ou 0,1 mg) e massa de AT (0,2 ou 0,4 mg), conforme apresentado na Tabela 2, com duas replicações, resultando em 16 experimentos.

Tabela 2: Membranas modificadas superficialmente com AT, OG e AT.

| Membrana | AT (mg) | OG (mg) | AT (mg) |
|---|----------------|----------------|----------------|
| MF AT_{0,2}OG_{0,05}AT_{0,2} | 0,2 | 0,05 | 0,2 |
| MF AT_{0,2}OG_{0,05}AT_{0,4} | 0,2 | 0,05 | 0,4 |
| MF AT_{0,4}OG_{0,05}AT_{0,2} | 0,4 | 0,05 | 0,2 |
| MF AT_{0,4}OG_{0,05}AT_{0,4} | 0,4 | 0,05 | 0,4 |
| MF AT_{0,2}OG_{0,1}AT_{0,2} | 0,2 | 0,1 | 0,2 |
| MF AT_{0,2}OG_{0,1}AT_{0,4} | 0,2 | 0,1 | 0,4 |
| MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,2} | 0,4 | 0,1 | 0,2 |
| MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4} | 0,4 | 0,1 | 0,4 |

Fonte: a autora.

Para o planejamento experimental, a permeabilidade, a remoção do corante AC e a recuperação de fluxo foram avaliadas como parâmetro resposta. O *software* RStudio foi utilizado para as análises estatísticas. A significância estatística da ANOVA foi considerada quando $p < 0,05$ e o teste das médias de Tukey foi utilizado para diferenciar os tratamentos.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS – ETAPA II

As membranas comerciais de microfiltração foram caracterizadas por meio de análises físico-químicas e morfológicas antes e após o processo de modificação.

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a caracterização da morfologia superficial das membranas em estudo, foi utilizado o MEV Quanta FEI – modelo 650. As amostras foram preparadas através do recobrimento com uma fina camada de ouro (Au) em um metalizador a uma voltagem de 20 kV, e as micrografias foram obtidas na magnitude de 5.000 vezes.

3.5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier pelo método de Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)

Os espectros foram obtidos por meio do espectrômetro Shimadzu IRAffinity-1S HATR-10, equipado com acessório de refletância total atenuada (ATR 10) com diamante de cristal. A faixa espectral foi de 400 a 4.000 cm^{-1} com 2 cm^{-1} de resolução espacial e 21 scans min^{-1} .

3.5.3 Ângulo de contato

O valor do ângulo de contato foi obtido indiretamente pela medida de uma gota presa pela base (gota séssil), por meio do equipamento OCA 15 PLUS, da marca DataPhysics. O equipamento conta com uma microseringa com uma agulha de aço inoxidável, a qual goteja 0,3 μL de água deionizada na superfície da membrana, em três pontos diferentes. As imagens do momento em que a gota toca a superfície são gravadas, para na sequência, obter o ângulo de contato da água com a superfície da membrana.

3.5.4 Espessura e raio do poro médio das membranas

O raio do poro médio das membranas foi calculado a partir da Equação de Guerout-Elford-Ferry, baseada no fluxo de água inicial e na porosidade, segundo ADITYA KIRAN *et al.* (2016):

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta l Q}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (16)$$

Em que ε é a porosidade da membrana, η é a viscosidade da água ($8,9 \times 10^{-4}$ Pa s), l é a espessura da membrana (m), Q é a taxa de permeação de água (m^3/s), A é a área efetiva da membrana (m^2) e ΔP é a pressão de operação (Pa).

A espessura da membrana foi determinada a partir de um medidor manual (Mitutoyo, n. 2046F), e a porosidade foi experimentalmente determinada a partir do método “dry-wet”, por meio da Equação 17 (QIU, Z.; JI; HE, 2018):

$$\varepsilon(\%) = (W_w - W_d) / \rho A l \times 100\% \quad (17)$$

Em que W_w é o peso da membrana molhada (kg), W_d é o peso da membrana seca ao ar livre (kg) e ρ é a densidade da água (999 kg/m^3).

3.6 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS MEMBRANAS – ETAPA II

Os ensaios de filtração com as membranas, com e sem modificação, foram realizados no módulo HP4750, Sterlitech™, descrito anteriormente.

A avaliação da eficiência das membranas com e sem modificação se deu, sequencialmente, em termos da determinação do fluxo permeado inicial (J_0), determinação do fluxo permeado da solução de corante (J_1) e determinação do fluxo permeado final (J_2).

Para avaliação do fluxo permeado das membranas com e sem modificação, amostras de água deionizada foram coletadas a cada 10 minutos, durante 1 hora de filtração, e pesadas em balança analítica eletrônica para determinação do fluxo permeado inicial (J_0) segundo a Equação 2. Para estes ensaios, utilizou-se as seguintes condições operacionais: temperatura ambiente de 25°C e pressão de 3 bar.

Após a verificação do fluxo permeado, mediu-se a permeabilidade hidráulica das membranas. A permeabilidade foi calculada matematicamente por meio do coeficiente angular do ajuste linear do gráfico de fluxo permeado ($L/h.m^2$) *versus* pressão (bar). Para estes ensaios mediu-se o fluxo permeado de água sob diferentes pressões: 1, 2 e 3 bar.

A eficiência da modificação da superfície das membranas foi avaliada por meio do potencial de retenção de corantes presentes em solução aquosa. Para este ensaio, mediu-se o fluxo permeado de corante (J_1) sob mesmas condições operacionais adotadas para a filtração inicial de água deionizada, cujas amostras de permeado também foram coletadas a cada 10 minutos durante o período de 1 hora.

O coeficiente de rejeição (%R) da solução de corante foi calculado pela Equação 4. Utilizou-se a solução de corante azul corazol (AC, Colourtex Industries Limited), preparada na concentração de 10 mg/L, cujas leituras foram feitas em espectrofotômetro UV-VIS (UV-1800 Shimadzu) a 602 nm.

Findo o período de 1 hora de filtração da solução de corante, lavou-se a membrana com 100 mL de água a agitação constante por um período de 10 minutos, e iniciou-se novamente o processo de filtração de água deionizada (fluxo permeado final - J_2), a fim de calcular o *fouling* total (Equação 13), *fouling* reversível (Equação 14) e *fouling* irreversível (Equação 15) e a recuperação do fluxo permeado (Equação 6).

Ensaio de filtração de um efluente têxtil sintético também foram realizados para as membranas modificadas com as quantidades máximas e mínimas de OG e AT, respectivamente, MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4} e MF AT_{0,2}OG_{0,05}AT_{0,2}. Primeiramente, preparou-se uma solução de 100 mL 0,5% de AC, contendo 2,5 g de NaCl e 0,7 g de Na₂CO₃. A solução colocada em agitador magnético a 80 °C por 110 min. Na sequência, uma etapa de neutralização foi realizada com o ajuste do pH da solução obtida a 8, com ácido acético P.A.

A concentração do corante têxtil antes e após os ensaios de filtração foi determinada com espectrofotômetro UV-VIS (UV-1800, Shimadzu), a 602 nm. A concentração do sal foi determinada em termos da condutividade da solução, com equipamento Thermo Scientific Orion Star A212 Benchtop Conductivity Meter.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

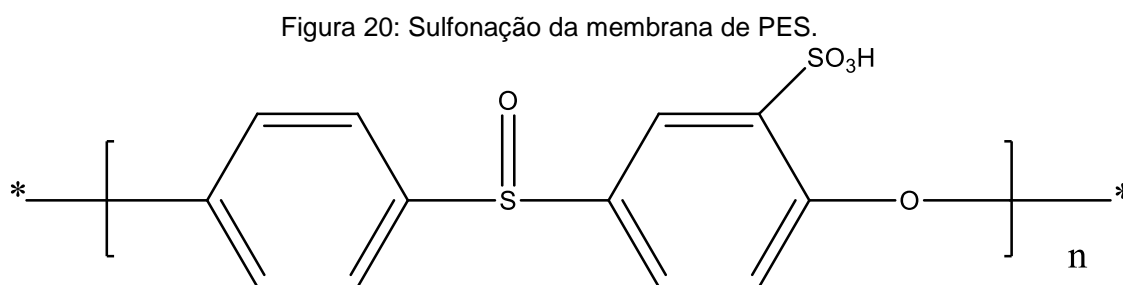
Nesta seção apresentam-se os resultados e discussões referentes às etapas I e II abordadas na seção metodologia.

ETAPA I

4.1 MECANISMOS PROPOSTOS PARA A MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS MEMBRANAS COMERCIAIS DE MICROFILTRAÇÃO – ETAPA I

Esta seção apresenta os resultados obtidos em termos da eficiência da modificação da superfície das membranas comerciais de microfiltração de PES, conforme etapa I.

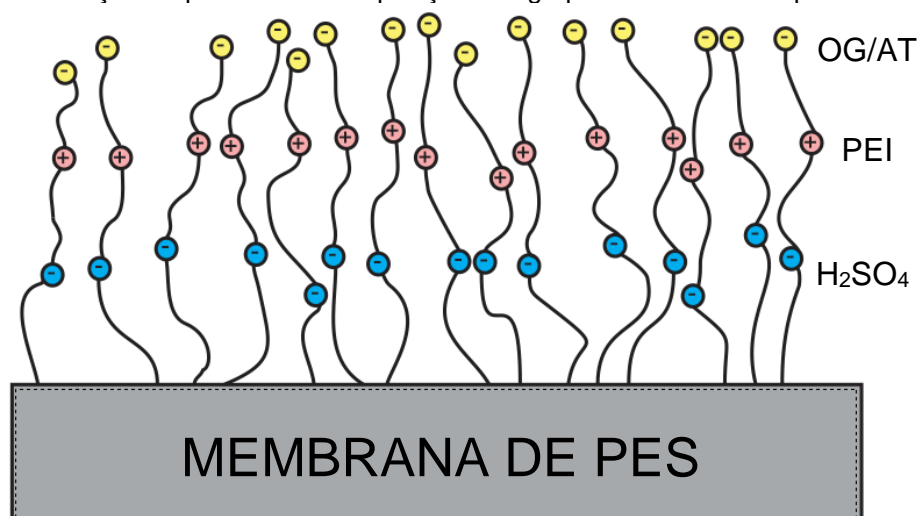
À começar pela sulfonação, conforme já mencionado anteriormente, o processo introduz grupos sulfônicos ácidos (SO_3H) à membrana de PES, e dessa forma, carrega a superfície da membrana com cargas negativas. Os grupos sulfônicos introduzidos desta maneira são geralmente localizados nas posições orto dos anéis aromáticos, em relação ao átomo de oxigênio do éter da cadeia principal (ZHAO et al., 2013) conforme ilustra a Figura 20.



Fonte: a autora.

Após a sulfonação da membrana, filtrou-se solução de PEI sob pH 3 com vistas a adicionar grupos positivos à superfície da membrana, e por fim, filtrou-se a solução de OG/AT em concentrações pré-determinadas (conforme fornecimento de massas apresentado na Tabela 1) sob pH 8,5 de modo a dispor grupos negativos à superfície da membrana. A Figura 21 ilustra a disposição dos grupos sob a superfície da membrana comercial de microfiltração de PES.

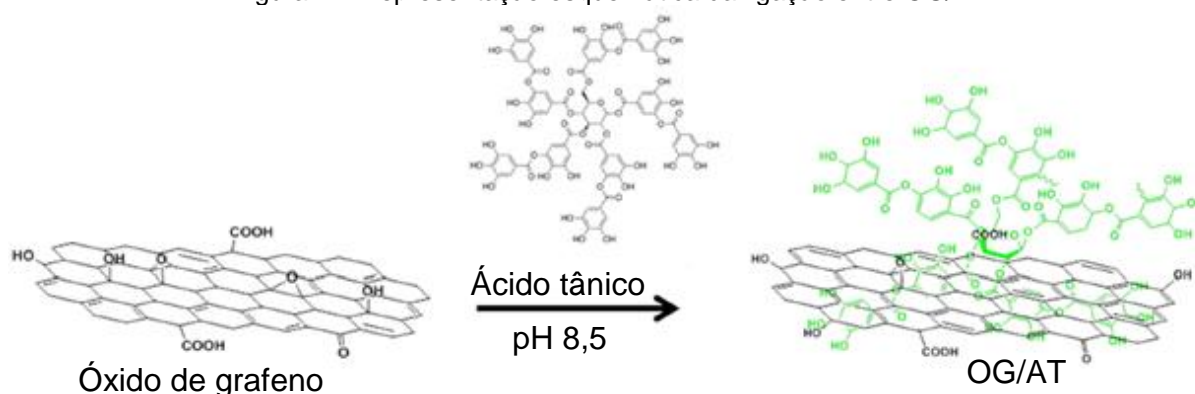
Figura 21: Representação esquemática da disposição dos grupos funcionais à superfície da MF PES.



Fonte: a autora.

Quanto à ligação do OG com o AT em meio básico, a Figura 22 ilustra a possível reação que ocorre. Segundo Lim et al. (2016) há uma reação entre os grupos hidroxila presentes no AT com os átomos de carbono presentes no OG.

Figura 22: Representação esquemática da ligação entre OG/AT.

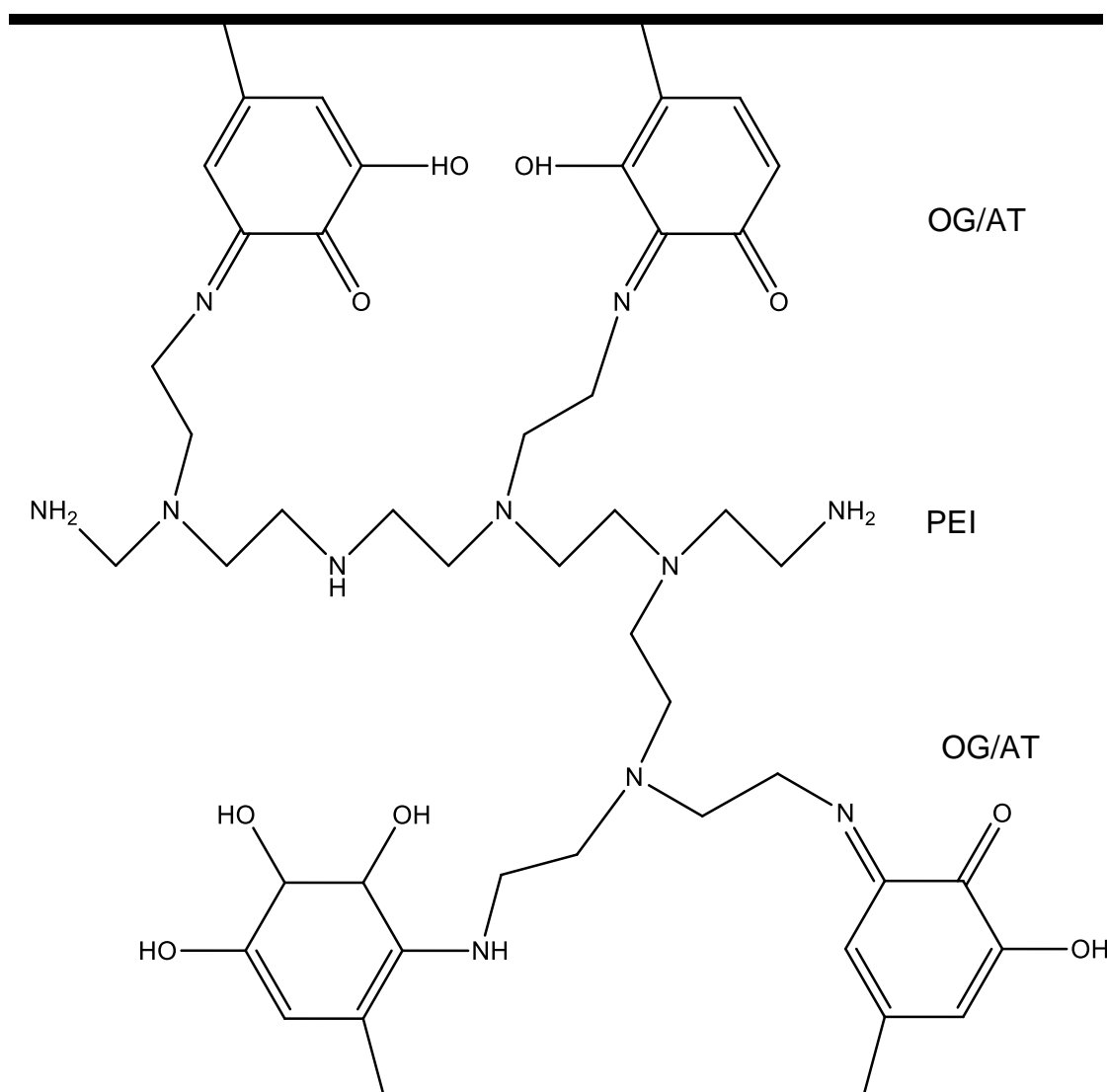


Fonte: LIM et al. (2016).

Nos últimos anos, a funcionalização do óxido de grafeno com agentes naturais vem sendo reportada na literatura, por meio da utilização de dopamina (CHENG *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2013), ácido gálico (LI, J. *et al.*, 2013) e ácido tânico (LEI *et al.*, 2011; LIM, M. Y. *et al.*, 2017a).

Por sua vez, a ligação que ocorre entre o PEI e o OG/AT encontra-se ilustrada na Figura 23. Sugere-se que ocorre uma reação de *cross linking* entre os grupos catecol presentes no AT com os grupos amino presentes no PEI, em meio básico via reação de *Michael addition* e/ou *Schiff base*.

Figura 23: Representação esquemática das ligações entre PEI e OG/AT.



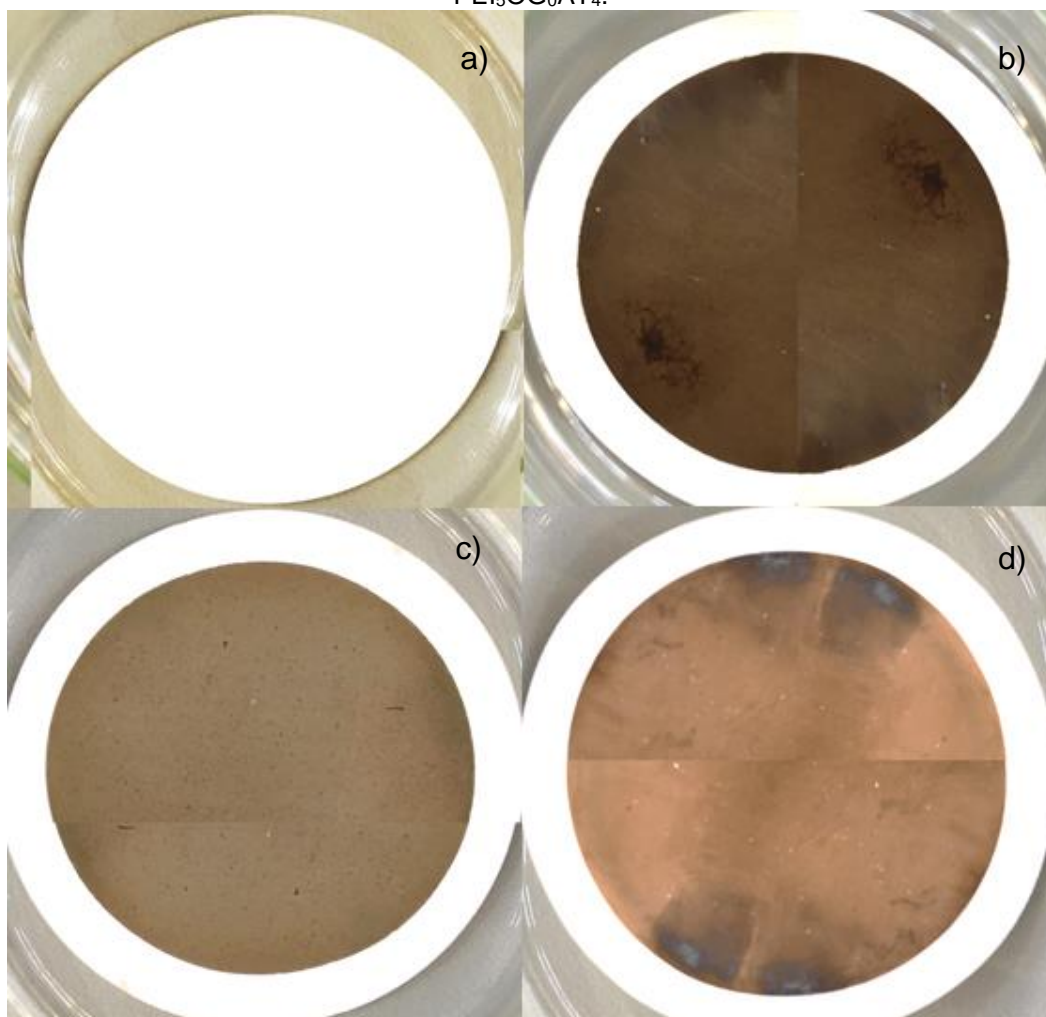
Fonte: Adaptado de LIM et al. (2016).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS – ETAPA I

Esta seção apresenta os resultados obtidos em termos da caracterização das membranas antes e após a modificação da superfície, por meio de figuras ilustrativas, potencial zeta, MEV, FTIR-ATR e ângulo de contato.

A Figura 24 compara a aparência das membranas modificadas MF PEI₅OG₁AT₄, MF PEI₅OG₁AT₀ e MF PEI₅OG₀AT₄, com a membrana comercial (MF₀). Observa-se que a superfície da membrana adquire a coloração da solução utilizada na filtração, pelo método *LbL self-assembly*.

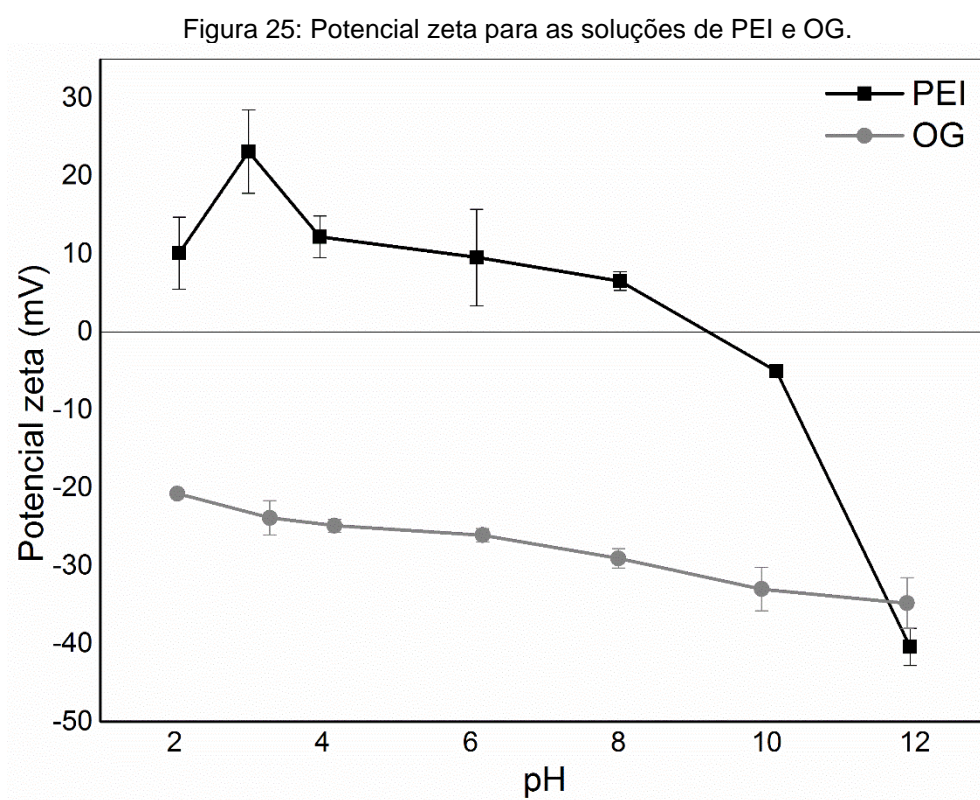
Figura 24: Fotografia das membranas. a) MF₀; b) MF PEI₅OG₁AT₄; c) MF PEI₅OG₁AT₀; d) MF PEI₅OG₀AT₄.



Fonte: a autora.

4.2.1 Potencial zeta

A análise das cargas das soluções de PEI e de OG utilizadas neste estudo foram avaliadas, e os resultados sob diferentes pHs podem ser observados na Figura 25.



Fonte: a autora.

Por meio da Figura 25 nota-se que a solução de PEI é positiva em uma ampla faixa de pH, e isso se deve aos seus compostos aminos; particularmente, a solução apresenta o maior valor de potencial zeta, de $23,13 \pm 5,35$ mV em pH 3, e por isto, este pH foi escolhido para ajuste do pH da solução modificadora. Por sua vez, a solução de óxido de grafeno apresentou cargas negativas ao variar o pH de 2 a 12, o que se deve aos grupos OH presentes em sua estrutura.

Neste contexto, a determinação do potencial zeta vem a agregar na explicação de que o processo de modificação da superfície das membranas ocorre por atração

eletrostática entre o polycation e o poliânion. Além disso, como a última solução adicionada à membrana é a de óxido de grafeno, pressupõe-se que a membrana, após a modificação, esteja carregada negativamente viabilizando a retenção de compostos negativamente carregados, como os corantes aniônicos, via repulsão eletrostática.

Lim et al. (2017) na modificação de membranas de microfiltração de acetato de celulose com solução única de PEI, OG e AT verificaram que a membrana modificada apresentou potencial zeta de -6,86 mV sob pH neutro, e foi eficiente na retenção sais negativamente carregados.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

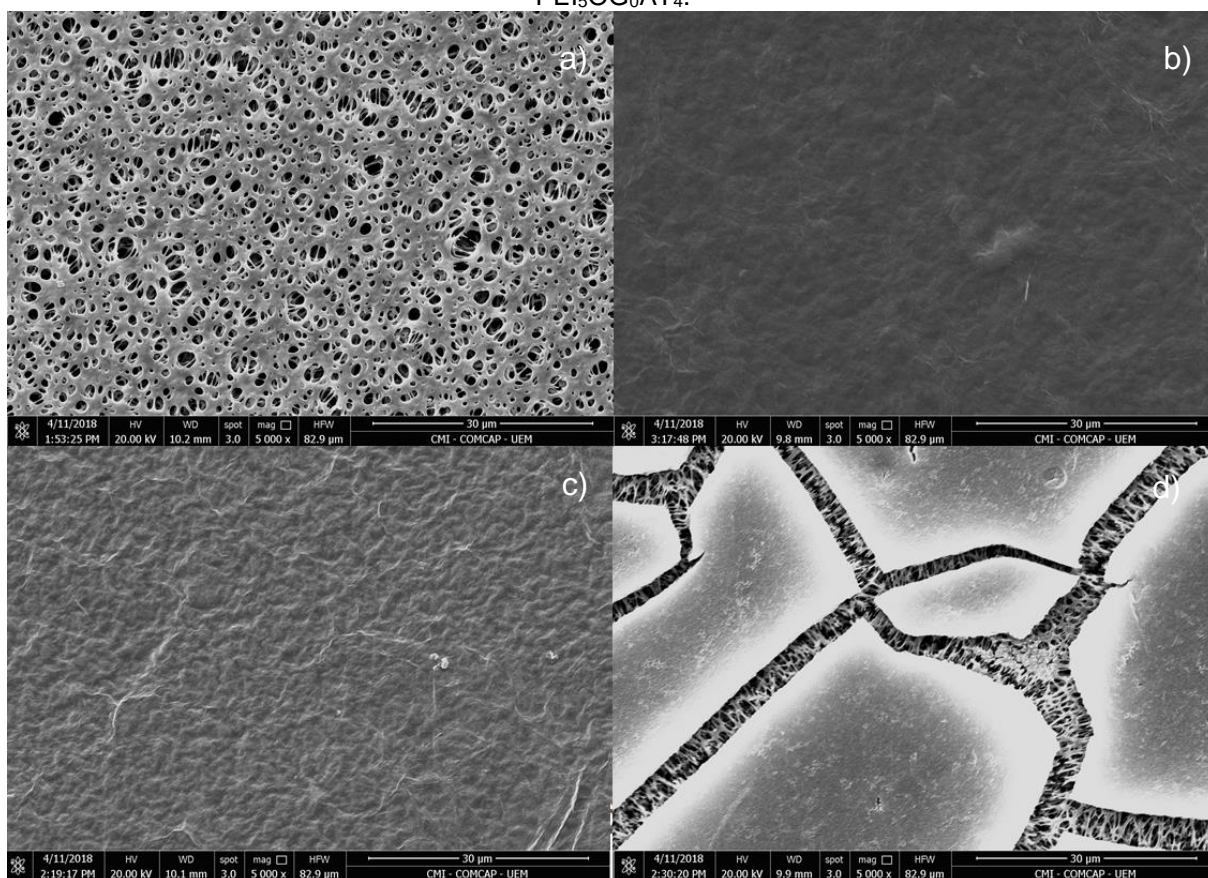
A Figura 26 ilustra as micrografias das membranas MF₀, MF PEI₅OG₁AT₄, MF PEI₅OG₁AT₀ e MF PEI₅OG₀AT₄ na magnitude de 5.000 vezes.

A partir da Figura 26 observa-se que a membrana comercial de MF PES possui uma superfície porosa, com poros distribuídos de forma heterogênea. No entanto, sua morfologia é alterada a partir da introdução dos grupos sulfônicos, aminos e de OG/AT.

Para a membrana MF PEI₅OG₁AT₀ modificada com H₂SO₄, PEI e OG observa-se que houve a deposição de uma camada rugosa sobre a superfície da membrana, o que é comum de ocorrer, devido à superposição das camadas laminares de OG. Este mesmo aspecto foi observado para a membrana MF PEI₅OG₁AT₄ com a adição de ácido tânico, cujas micrografias são muito similares àquelas encontradas na literatura por Nan, Li e Cao (2016) e Lim et al. (2017).

Por sua vez, na membrana MF PEI₅OG₀AT₄ modificada com H₂SO₄, PEI e AT, é perceptível a formação de uma camada lisa sob a superfície da membrana, no entanto a mesma não foi uniforme a ponto de cobrir todos os poros da membrana.

Figura 26: Micrografia das membranas a) MF₀, b) MF PEI₅OG₁AT₄, c) MF PEI₅OG₁AT₀ e d) MF PEI₅OG₀AT₄.



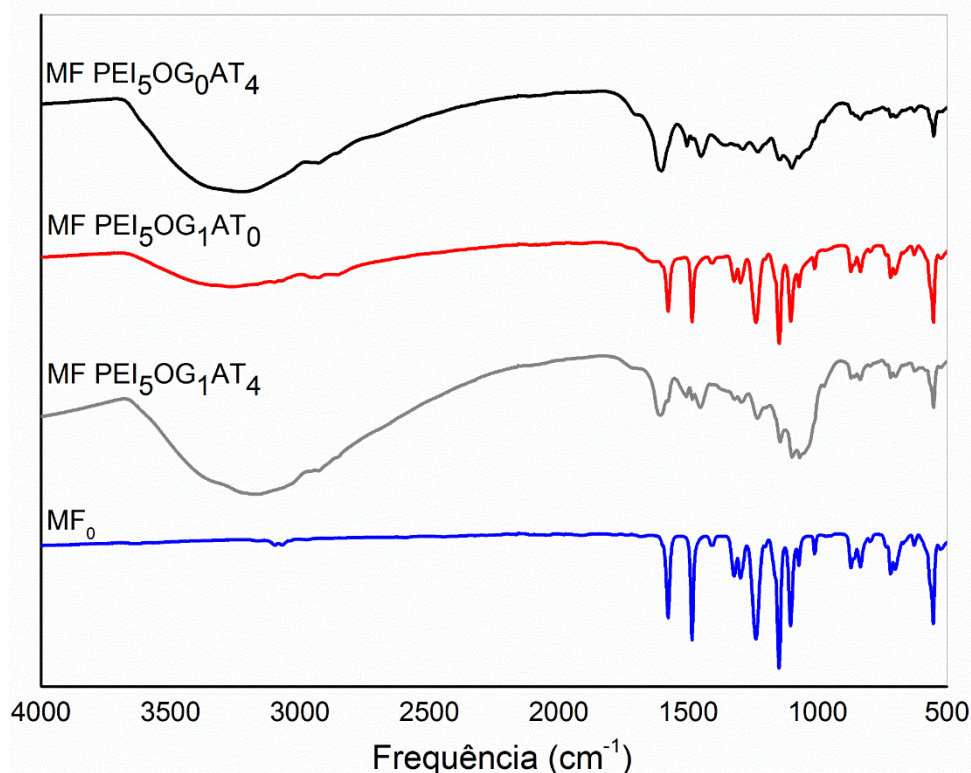
Fonte: a autora.

De modo geral, pode-se concluir que a modificação da superfície das membranas de microfiltração diminui o tamanho dos poros das membranas, ou até mesmo bloqueia-os, como observado na Figura 26. Comportamento semelhante foi relatado por Qiu et al. (2015) na modificação de membranas de microfiltração com PEI e catecol, cujos poros diminuíram de 404 nm para 341 nm, e também por BELUCI, et al. (2020), que após a modificação de membranas de microfiltração com extrato de sementes de *Moringa oleífera* Lam. e OG, notaram a redução dos poros de 200 nm para 5,89 nm.

4.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier pelo método de Reflexão Total Atenuada (FTIR – ATR)

A Figura 27 demonstra os espectros obtidos para as membranas MF₀, MF PEI₅OG₁AT₄, MF PEI₅OG₁AT₀ e MF PEI₅OG₀AT₄, por meio da análise de FTIR-ATR.

Figura 27: FTIR-ATR das membranas MF₀, MF PEI₅OG₁AT₄, MF PEI₅OG₁AT₀ e MF PEI₅OG₀AT₄.



Fonte: a autora.

O espectro obtido para a membrana de MF PES comercial (MF₀) é muito similar ao encontrado na literatura para membranas produzidas a partir deste material (GHIGGI, 2014). De acordo com o referido autor, os picos nas bandas de 834 e 1.011 cm⁻¹ referem-se a deformação C-H de anel aromático parassubstituído; em 1.484 e 1.576 cm⁻¹, as bandam referem-se ao estiramento C=C. Os picos encontrados na faixa de 1.000 cm⁻¹ (mais especificamente, 1.146, 1.297 e 1.320) são característicos do estiramento O=S=O, em 1.235 cm⁻¹ do estiramento C-O-C e em 1.684 cm⁻¹ referente a ligação C=C dos anéis aromáticos presentes na composição da MF PES (BELFER *et al.*, 2000). Por fim, entre 3.000 e 3.150 cm⁻¹ pode-se observar estiramentos C-H.

Para as membranas modificadas, em 735 cm^{-1} verifica-se a incorporação do grupo sulfônico no anel benzênico da PES, uma vez que as mesmas passaram pelo processo de sulfonação (BELUCI *et al.*, 2020). Ainda, como as membranas foram submetidas à filtração de solução de PEI, a sua presença pode ser notada a partir do pico em 1.183 cm^{-1} referente à banda C-N. Além disso, a banda alargada em 3.302 cm^{-1} pode ser atribuída ao NH_2 (SABIR *et al.*, 2016).

Para as membranas MF PEI₅OG₁AT₄ e MF PEI₅OG₀AT₄ (que possuem ácido tânico em sua composição) observa-se picos de absorção em 1.486 cm^{-1} e 1.585 cm^{-1} , os quais correspondem às ligações C-N e C=N (LIM *et al.*, 2017), comprovando a reação entre o PEI e o AT, o que não é observado para as outras membranas.

Já para a membrana MF PEI₅OG₁AT₀ (sem ácido tânico), o espectro é similar ao obtido por HOMEM *et al.* (2019), cujo pico em 1.727 cm^{-1} corresponde aos grupos carboxílicos (estiramento C=O), em 1.231 cm^{-1} aos grupos epóxi (estiramento C-O-C) e grupos alcóxi em 1.050 cm^{-1} (estiramento C-O).

Ainda, a partir da Figura 27 é perceptível que o espectro da membrana MF PEI₅OG₁AT₀ é semelhante ao da membrana MF₀, e assim, pressupõe-se que as maiores modificações dos grupos funcionais das membranas ocorrem após a introdução do ácido tânico.

4.2.4 Ângulo de contato

A Tabela 3 apresenta as medidas do ângulo de contato obtidas para as membranas em estudo.

Tabela 3: Ângulo de contato das membranas, utilizando água como solvente e temperatura de 25 °C.

| Membrana | Ângulo de contato (°) |
|---|-----------------------|
| MF ₀ | 50 ± 9 |
| MF PEI ₅ OG ₁ AT ₄ | 79 ± 9 |
| MF PEI ₅ OG ₁ AT ₀ | 78 ± 3 |
| MF PEI ₅ OG ₀ AT ₄ | 57 ± 3 |

Fonte: a autora.

Por meio dos resultados obtidos, nota-se que a modificação das membranas permitiu aumento do ângulo de contato, ou seja, elas se tornaram ligeiramente mais hidrofóbicas quando comparadas à membrana comercial (MF₀). Além disso, as membranas MF PEI₅OG₁AT₄ e MF PEI₅OG₁AT₀ (modificadas com óxido de grafeno) tiveram valores muito próximos de ângulo de contato, enquanto que para a membrana MF PEI₅OG₀AT₄, modificada com H₂SO₄, PEI e AT, o valor obtido esteve próximo àquele obtido para a membrana comercial de MF PES.

O aumento do ângulo de contato após a modificação da superfície da membrana comercial de microfiltração de PES com óxido de grafeno também foi reportado por JANUÁRIO *et al.* (2020) e BELUCI *et al.* (2020). Isto pode ser explicado devido à camada rugosa que se formou na superfície das membranas modificadas com óxido de grafeno, como observado anteriormente na análise de MEV, uma vez que segundo AYYAVOO *et al.* (2016), uma superfície rugosa interfere diretamente na hidrofobicidade da membrana.

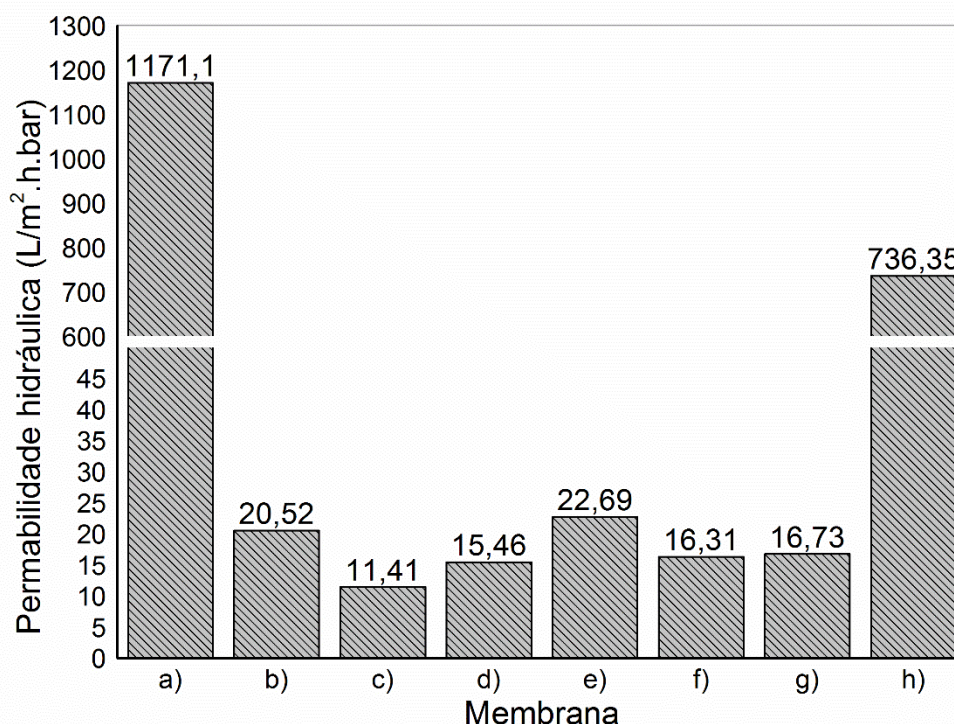
Ainda, o valor obtido para MF PEI₅OG₁AT₄ é explicado por LIM *et al.* (2017) uma vez que o *cross linking* do PEI pode diminuir o número de grupos funcionais de oxigênio hidrofílico no OG; além disso o *coating* do AT é acompanhado do processo de polimerização oxidativo.

Cabe destacar que se a membrana é altamente porosa, como no caso da membrana de MF PES, o valor do ângulo de contato pode ser baixo, embora a membrana não seja necessariamente hidrofílica (AYYAVOO *et al.*, 2016; RANA; MATSUURA, 2010), o que pode ser o caso das membranas em estudo, principalmente das membranas MF₀ e MF PEI₅OG₀AT₄, que apresentaram superfícies porosas, como observado nas micrografias eletrônicas.

4.2.5 Permeabilidade hidráulica

A Figura 28 ilustra a permeabilidade hidráulica obtida para as membranas.

Figura 28: Permeabilidade hidráulica das membranas. a) MF₀; b) MF PEI₅GO₁AT₄; c) MF PEI₅GO₁AT₂; d) MF PEI₅GO₁AT₆; e) MF PEI₅GO_{0,5}AT₄; f) MF PEI₅GO_{1,5}AT₄; g) MF PEI₅GO₁AT₀; h) MF PEI₅GO₀AT₄.



Fonte: a autora.

Por meio da Figura 28 nota-se que, sob mesmas condições operacionais, a permeabilidade hidráulica das membranas modificadas foi inferior à obtida para a membrana comercial de MF PES, a qual apresentou valor de 1.171,1 L/m².h.bar. Esta elevada permeabilidade hidráulica obtida pela MF₀ pode ser explicada pelo MEV, o qual apresentou uma superfície porosa, com poros distribuídos de forma heterogênea, e também pela análise de ângulo de contato, uma vez que esta membrana apresentou o menor ângulo de contato, no valor de $50 \pm 9^\circ$. De acordo com AYYAVOO *et al.* (2016), membranas hidrofílicas apresentam elevadas permeabilidades hidráulicas, comparativamente com membranas hidrofóbicas.

No geral, as membranas modificadas apresentaram permeabilidade próxima, variando entre 11 e 22 L/m².h.bar, com exceção da membrana MF PEI₅GO₀AT₄ que apresentou um elevado valor de permeabilidade, de 736,35 L/m².h.bar, o qual pode ser justificado pelo MEV, visto que após a modificação sem OG, a membrana continuou porosa, e também pelo ângulo de contato, o qual foi apenas um pouco mais elevado que o obtido para a MF₀ ($57 \pm 3^\circ$).

A redução da permeabilidade hidráulica das membranas modificadas era um fenômeno esperado, uma vez que o uso das soluções modificadoras, particularmente para as membranas com OG em sua composição, foi capaz de reduzir e/ou bloquear os poros das membranas, modificando sua estrutura, e conseqüentemente, resultando em uma baixa permeabilidade à água. Comportamento semelhante também foi notado por outros autores que modificaram membranas comerciais de diferentes tamanhos de poro com OG (BELUCI *et al.*, 2019; JANUÁRIO *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2016).

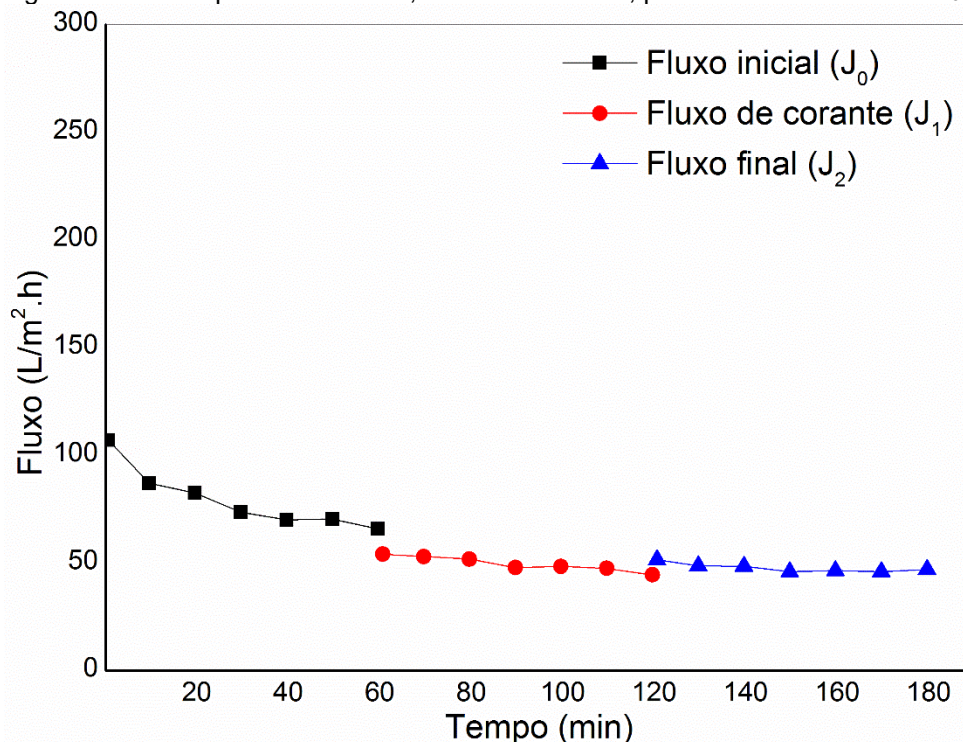
4.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS MEMBRANAS – ETAPA I

A avaliação da eficiência das membranas modificadas superficialmente se deu em função da determinação do fluxo de permeado inicial (J_0), determinação do fluxo permeado da solução de corante (J_1) e determinação do fluxo permeado final (J_2). Ainda, a remoção dos corantes alimentícios também foi um fator determinante, além do cálculo do *fouling* e da recuperação do fluxo permeado.

Para tanto, primeiramente foi conduzido um ensaio preliminar para a escolha do corante alimentício a ser usado nos ensaios de filtração, afim de verificar a influência da variação das concentrações de OG/AT para melhoria das propriedades das membranas modificadas. Assim, a membrana MF PEI₅OG₁AT₄ foi aplicada em ensaios de filtração para remoção dos corantes AM, VA e AB, conduzidos separadamente.

Os fluxos de permeado inicial (J_0), de permeado da solução de corante (J_1) e de permeado final (J_2) obtidos para a membrana MF PEI₅OG₁AT₄ encontram-se na Figura 29.

Figura 29: Fluxos permeado inicial, de corante e final, para a membrana MF PEI₅OG₁AT₄.



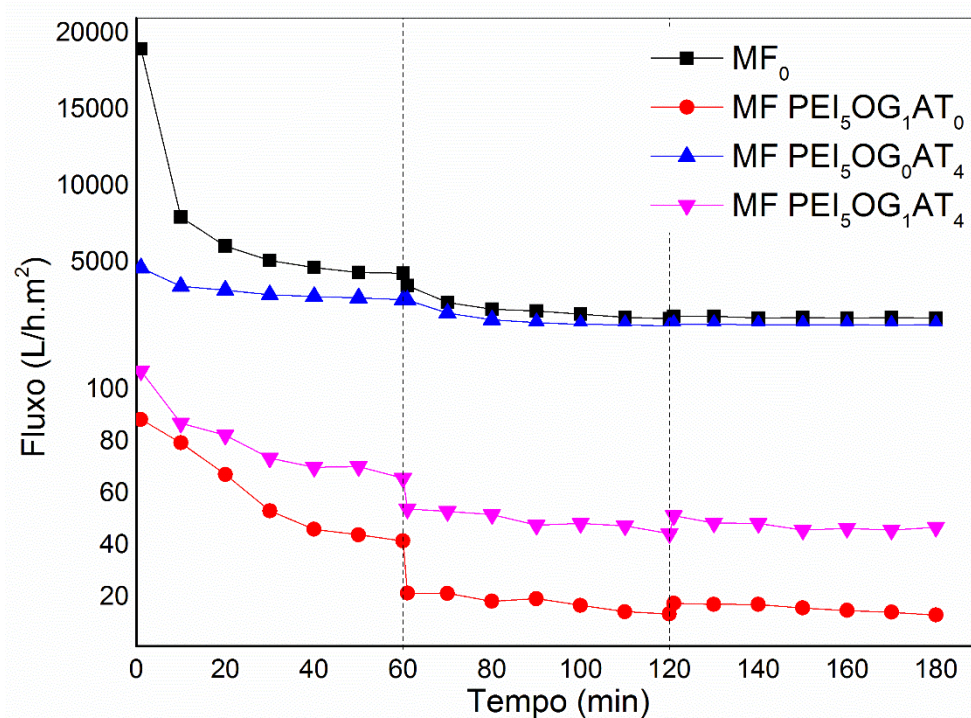
Fonte: a autora.

A partir da Figura 29, nota-se que há um decréscimo do fluxo nos primeiros minutos de filtração, até sua completa estabilização por volta de 30 minutos; esse comportamento da curva é característico em ensaios de filtração, devido à compactação que ocorre na membrana, por causa da pressão exercida.

Para a membrana MF PEI₅OG₁AT₄, a média de remoção dos corantes alimentícios, ao longo de 1 hora de filtração, foi de 93,58 % para o corante amarelo crepúsculo, 97,99 % para o corante amaranço e 100 % para o corante azul brilhante. Estas porcentagens de remoção estão de acordo com a massa molar dos corantes (452,36 g/mol, 640,47 g/mol e 792,84 g/mol, respectivamente), o que indica que para a MF PEI₅GO₁AT₄ houve repulsão das espécies de acordo com a massa molar, além da repulsão eletrostática, como já discutido anteriormente.

Com base nestes resultados, o corante AB foi escolhido para a variação das massas depositadas de OG/AT, conforme indicado na Tabela 1 apresentada na metodologia. Para fins comparativos, a membrana comercial (MF₀) também foi aplicada nos ensaios de filtração. A Figura 30 ilustra os fluxos de permeado obtidos para as membranas MF₀, MF PEI₅OG₁AT₀, MF PEI₅OG₀AT₄ e MF PEI₅OG₁AT₄.

Figura 30: Fluxos permeado inicial, de corante e final, para as membranas MF₀, MF PEI₅OG₁AT₀, MF PEI₅OG₀AT₄ e MF PEI₅OG₁AT₄.



Fonte: a autora.

Para a membrana MF₀, a qual apresentou permeabilidade hidráulica 1.171,1 L/m².h.bar, a remoção do corante AB foi de apenas 7,48%. O *fouling* total foi de 71,26 %, enquanto que a recuperação de fluxo foi de 30,12%.

Conforme visto anteriormente, a membrana MF₀ apresentou permeabilidade hidráulica muito maior quando comparada à membrana MF PEI₅OG₁AT₄, e assim não foi capaz de alcançar uma boa remoção do corante alimentício AB. Além disso, para a membrana MF₀, um alto entupimento também foi observado, dificultando a recuperação de fluxo, justificando assim, a modificação de sua superfície.

Para a membrana MF PEI₅OG₁AT₀ nota-se que a filtração da solução de corante promoveu um decréscimo do fluxo, promovendo um elevado *fouling* total, com valor de 69,29%, o que justifica a funcionalização do óxido de grafeno com o ácido tânico.

Já para a membrana MF PEI₅OG₀AT₄ observa-se que seu fluxo inicial é muito alto, quando comparado às outras membranas que possuem OG em sua composição. Isso provavelmente pode ser explicado pelos caminhos preferenciais encontrados

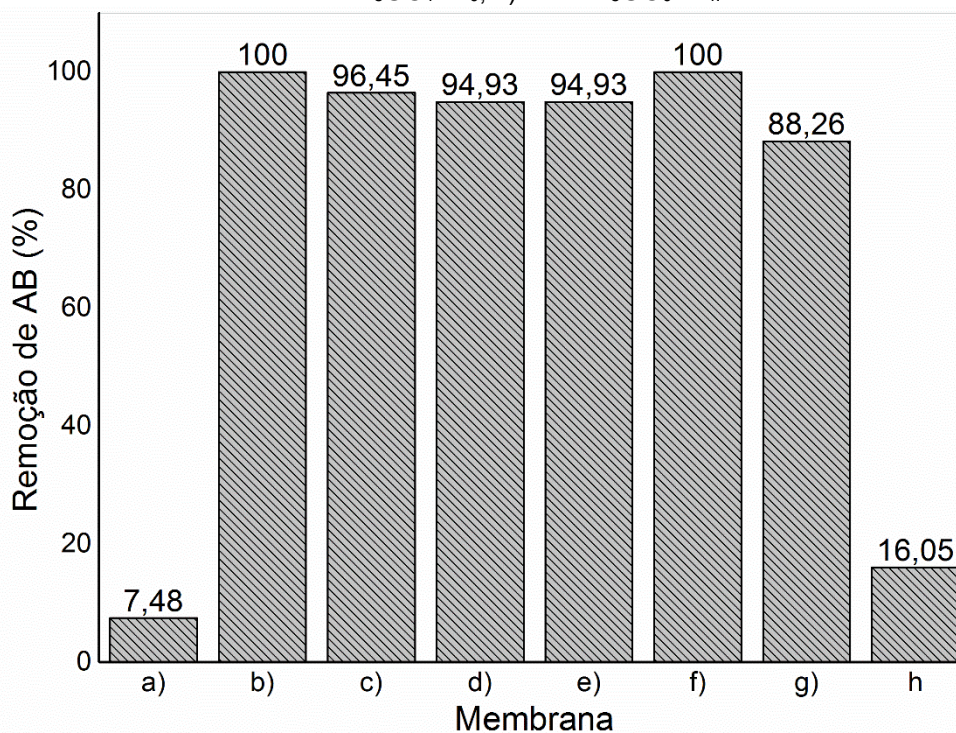
pelas soluções de alimentação nos poros da membrana, conforme demonstrado no MEV, visto que a modificação não foi uniforme em toda sua superfície. Isso também justifica a pobre eficiência da membrana na remoção do corante AB (16,05%).

Conforme Figura 30, de modo geral, o que pode-se observar é que, comparativamente com a membrana comercial MF₀, todas as membranas modificadas apresentaram fluxo inicial menor; no entanto, para as membranas modificadas, a queda do fluxo foi menor. Este mesmo resultado foi relatado por Rahimpour et al. (2008) na utilização de membrana de ultrafiltração de PES, modificadas com nanopartículas de TiO₂.

Além disso, nota-se que após a filtração do corante, o fluxo permeado permanece constante, mas em um valor inferior ao obtido na filtração inicial, uma vez que o aumento da concentração de corante próximo a superfície da membrana acaba por provocar uma resistência adicional à transferência de massa do solvente (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A Figura 31 sumariza os dados de remoção de corante, enquanto que a Tabela 4 sumariza os dados referentes ao *fouling* (total, reversível e irreversível) e a recuperação de fluxo.

Figura 31: Remoção do corante azul brilhante para as membranas em estudo. a) MF₀; b) MF PEI₅GO₁AT₄; c) MF PEI₅GO₁AT₂; d) MF PEI₅GO₁AT₆; e) MF PEI₅GO_{0,5}AT₄; f) MF PEI₅GO_{1,5}AT₄; g) MF PEI₅GO₁AT₀; h) MF PEI₅GO₀AT₄.



Fonte: a autora.

Tabela 4: Dados de *fouling* e recuperação de fluxo obtidos para as membranas em estudo.

| Membrana | <i>Fouling</i> total (%) | <i>Fouling</i> reversível (%) | <i>Fouling</i> irreversível (%) | Recuperação de fluxo (%) |
|---|--------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| MF ₀ | 71,26 | 1,38 | 69,88 | 30,12 |
| MF PEI ₅ GO ₁ AT ₄ | 35,39 | 2,90 | 32,50 | 67,50 |
| MF PEI ₅ GO ₁ AT ₂ | 25,88 | 2,74 | 23,14 | 76,86 |
| MF PEI ₅ GO ₁ AT ₆ | 51,59 | 1,75 | 49,84 | 50,16 |
| MF PEI ₅ GO _{0,5} AT ₄ | 31,00 | 10,70 | 20,30 | 79,70 |
| MF PEI ₅ GO _{1,5} AT ₄ | 57,87 | 2,06 | 55,81 | 44,19 |
| MF PEI ₅ GO ₁ AT ₀ | 69,29 | 1,15 | 68,14 | 31,85 |
| MF PEI ₅ GO ₀ AT ₄ | 67,36 | 0,69 | 66,67 | 33,33 |

Fonte: a autora.

O que se pode concluir a partir dos resultados demonstrados na Figura 31 e na Tabela 4 é que fluxos elevados tais como os encontrados para as membranas MF₀ e MF PEI₅OG₀AT₄ não foram favoráveis para a remoção de corantes presentes em solução aquosa. Ainda, o elevado *fouling* encontrado para a membrana MF₀ pode ser explicado pelo próprio material constituinte da membrana comercial (PES), mais vulnerável a ocorrência de *fouling* por adsorção (irreversível) (NADY *et al.*, 2011).

No que diz respeito à remoção do corante AB, as membranas mais eficientes em todo o período de filtração foram as membranas MF PEI₅OG₁AT₄ e MF PEI₅OG_{1,5}AT₄; mas, quando avaliadas em termos de *fouling* total e fator de recuperação de fluxo, a membrana mais indicada é a MF PEI₅OG₁AT₄. Por sua vez, quanto ao fator de recuperação de fluxo, o maior valor obtido foi de 79,70 % para a membrana MF PEI₅OG_{0,5}AT₄, o que também viabiliza sua utilização em vários ensaios de filtração, no entanto, apresentando uma remoção de AB inferior à obtida para a membrana MF PEI₅OG₁AT₄.

Quanto à variação das concentrações de ácido tânico (membranas MF PEI₅OG₁AT₂, MF PEI₅OG₁AT₄ e MF PEI₅OG₁AT₆), observa-se que não houve tendência com a quantidade usada, ou seja, a quantidade central de 4 mg demonstrou ser a quantidade ótima em termos de fluxo, remoção de corante e recuperação de fluxo.

Já para a variação da quantidade de óxido de grafeno (membranas MF PEI₅OG_{0,5}AT₄, MF PEI₅OG₁AT₄ e MF PEI₅OG_{1,5}AT₄), nota-se que a remoção de corante é elevada com o aumento de sua massa; mas inversamente proporcional ao fator de recuperação de fluxo; essa tendência no fluxo também foi observada por Lim *et al.* (2017), o qual verificou que o aumento da massa de OG resultou em diminuição do fluxo permeado. Na presente tese, provavelmente, elevadas concentrações de óxido de grafeno (como 1,5 mg), bloquearam ainda mais os poros membrana, o que justifica o baixo fluxo inicial encontrado, associado ao elevado *fouling*.

Também é importante discutir sobre o *fouling* reversível e irreversível. Enquanto que o *fouling* reversível associa-se a concentração por polarização e a formação de torta, o *fouling* irreversível é causado pela adsorção do corante (WANG *et al.*, 2016). Neste sentido, para as membranas em estudo, o *fouling* irreversível foi mais

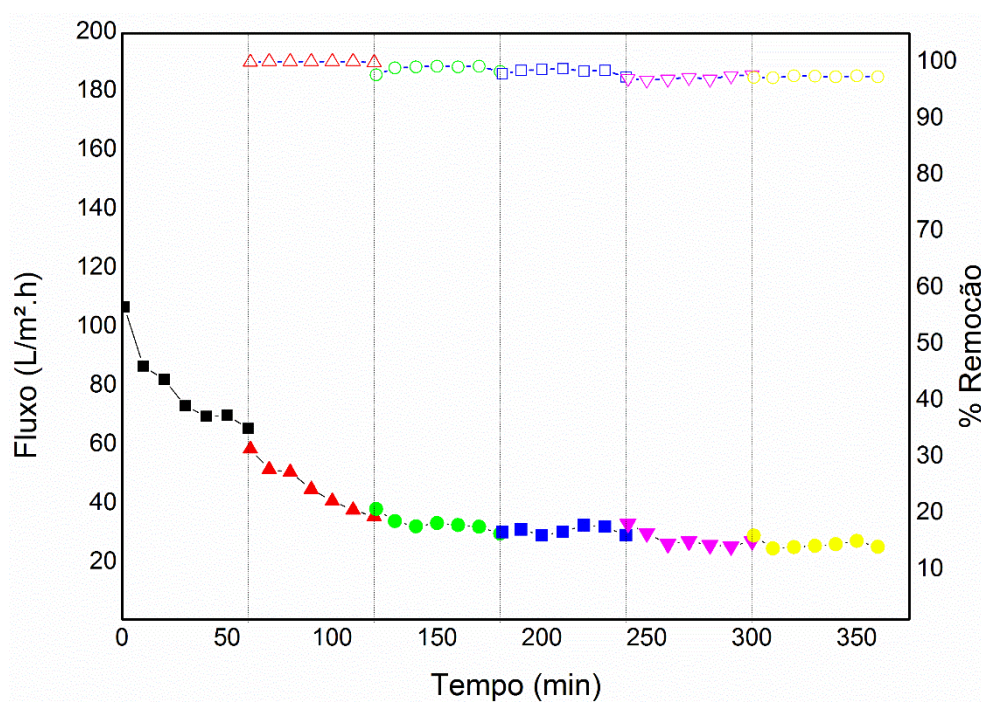
significativo do que o *fouling* reversível, o que indica a provável adsorção do corante azul brilhante, em resquícios de PEI que ainda ficaram na última camada da membrana modificada.

Khulbe et al. (2000) estudaram o fenômeno descrito em uma membrana de ultrafiltração de PES, e verificaram que o *fouling* foi dependente do tamanho e da forma do soluto, bem como da pressão de operação do processo de filtração.

4.3.1 Reuso da membrana

Pensando em aplicações práticas, a membrana MF PEI₅OG₁AT₄ foi utilizada para avaliar a possibilidade de reutilização. Dessa forma, primeiramente conduziu-se a filtração inicial de água, e em seguida iniciou-se ciclos de filtração do corante azul brilhante. Ao final de cada ciclo, a membrana foi lavada com água para regeneração da mesma e aplicação em um novo ciclo. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 32.

Figura 32: Ciclos de filtração para a membrana MF PEI₅OG₁AT₄.



Fonte: a autora.

A partir da Figura 32 verifica-se a redução do fluxo durante o processo de filtração, o que se atribui à deposição das espécies de corante no interior dos poros da membrana, e sobre sua superfície.

No entanto, apesar da queda do fluxo, conclui-se que a reutilização da membrana MF PEI₅OG₁AT₄, modificada com H₂SO₄, PEI e OG/AT, é possível apenas com regeneração em meio aquoso. Além disso, a eficiência de remoção, apesar de ter uma pequena queda, permanece superior a 96% após o 5^o ciclo de filtração.

4.3.2 Comparação com outros estudos

A Tabela 5 apresenta a comparação dos resultados obtidos na presente tese com outros estudos encontrados na literatura, que modificaram a superfície de membranas comerciais de PES com OG e outras substâncias, a partir de diferentes técnicas empregadas, com vistas a remoção de corantes presentes em solução aquosa.

Tabela 5: Performance de membranas comerciais de PES superficialmente modificadas com OG e outras substâncias para remoção de corantes em solução aquosa.

| Membrana | Método aplicado | Pressão operacional (bar) | | Remoção de corante (%) | Permeabilidade hidráulica (L/m ² .h.bar) | Referência |
|---|-------------------------------------|---------------------------|----|------------------------|---|---------------------------------|
| MF mPES/PEI_{3,0}+GO_{0,025}+PEI_{1,5} | <i>Layer-by-layer self-assembly</i> | 3 | AC | 97,80 | 95,10 | (HOMEM <i>et al.</i> , 2019) |
| MF MF_{TD1,0}+GO_{2,5} | <i>Pressure-assisted filtration</i> | 3 | TY | 69,98 | 2,33 | (JANUÁRIO <i>et al.</i> , 2020) |
| | | | BR | 93,35 | | |
| | | | SO | 100 | | |
| MF M_{MO-BIO1500}-GO | <i>Pressure assisted filtration</i> | 3 | MB | 96,3 | 2,30 | (BELUCI <i>et al.</i> , 2020) |
| MF PES PEI₅OG₁AT₄ | <i>Layer-by-layer self-assembly</i> | 3 | AM | 93,58 | 20,52 | Este trabalho |
| | | | VA | 97,99 | | |
| | | | AB | 100 | | |

Fonte: a autora.

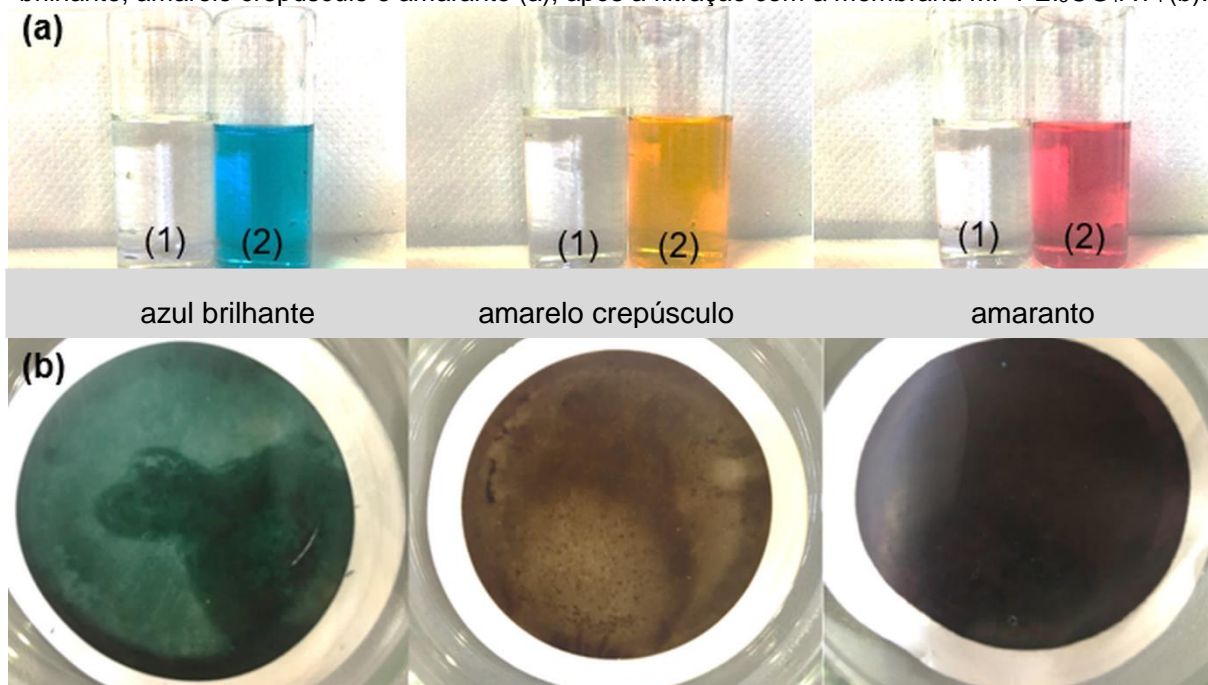
Abreviações: MF – microfiltração; PES – polietersulfona; PEI – polietilenoimina; GO – óxido de grafeno; AC – azul corazol; TD – dióxido de titânio; TY – amarelo crepúsculo; BR – vermelho amaranço; SO – safranina; MO-BIO – extrato de *Moringa Oleifera* Lam.; MB – azul de metileno.

A partir dos resultados obtidos em outros estudos presentes na literatura, que também modificaram membranas de microfiltração de PES com OG e outros agentes modificadores, é possível concluir a eficiência da membrana MF PEI₅OG₁AT₄, a qual sob mesma pressão operacional apresentou permeabilidade hidráulica superior àquela obtida por BELUCI *et al.* (2020) e JANUÁRIO *et al.* (2020), associada à elevadas remoções de corantes alimentícios aniônicos (>90%).

4.3.3 Caracterização das membranas após a filtração de corante

A Figura 33 ilustra a aparência das membranas MF PEI₅OG₁AT₄ após a remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amaranço. É perceptível que as membranas alteram sua coloração após os ensaios de filtração, o que indica que parte do corante retido ficou sob a superfície da membrana, justificando a discussão do *fouling* encontrado, anteriormente apresentada.

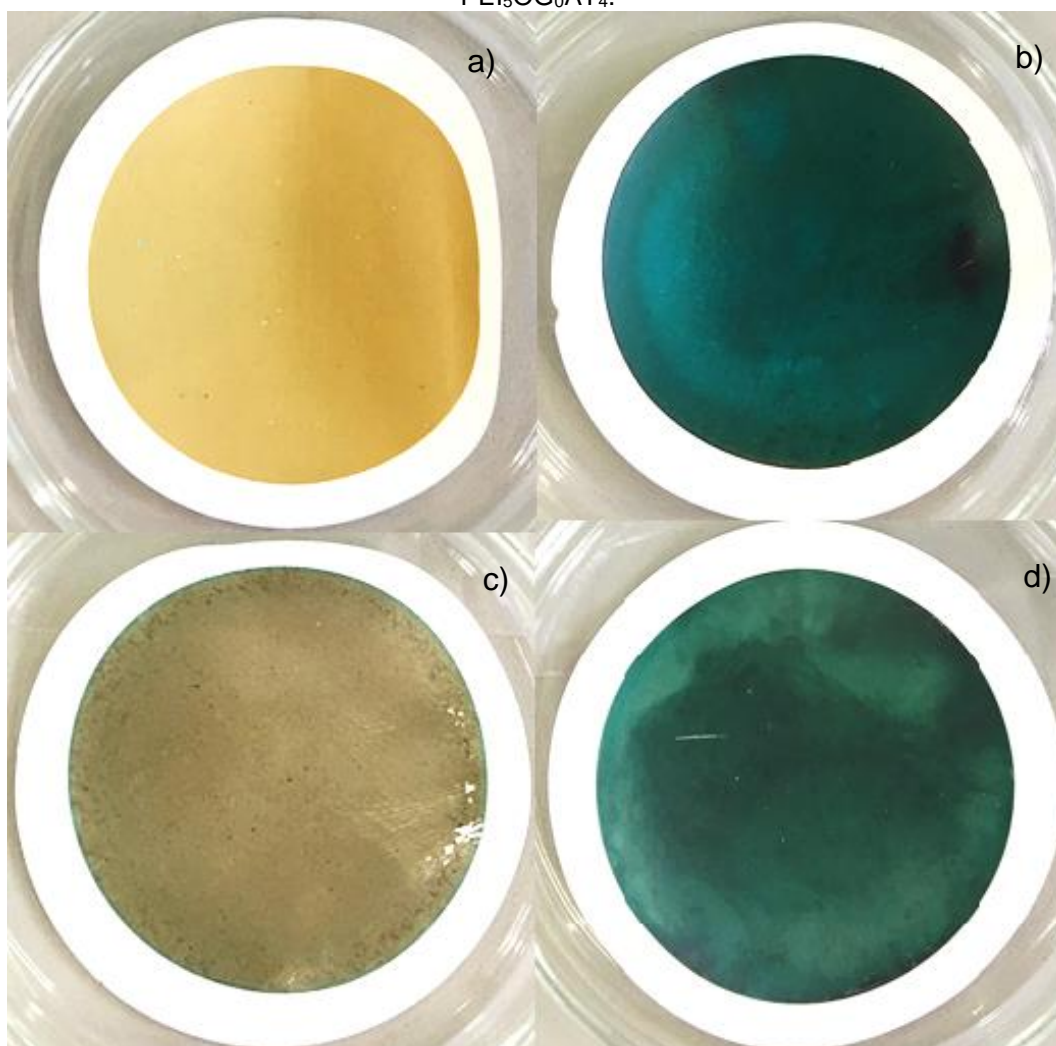
Figura 33: Fotografia das soluções de alimentação e de permeado das soluções do corante azul brilhante, amarelo crepúsculo e amaranço (a), após a filtração com a membrana MF PEI₅OG₁AT₄ (b).



Fonte: a autora.

A Figura 34 ilustra a aparência das membranas MF₀, MF PEI₅OG₁AT₀ e MF PEI₅OG₀AT₄ após a filtração do corante azul brilhante, assim como a membrana MF PEI₅OG₁AT₄ aplicada nos ciclos de filtração.

Figura 34: Fotografia das membranas. a) MF₀; b) MF PEI₅OG₁AT₄ (reuso); c) MF PEI₅OG₁AT₀; d) MF PEI₅OG₀AT₄.



Fonte: a autora.

Por meio da Figura 34 nota-se que a membrana MF PEI₅OG₁AT₀ (que não possui AT em sua composição) não adquiriu a coloração característica do corante azul brilhante, o que indica que provavelmente o processo de remoção se deu apenas por repulsão das cargas negativas das espécies de corante. Por sua vez, para as membranas que contem ácido tânico e que adquiriram a coloração azul esverdeada, provavelmente também houve o processo de adsorção.

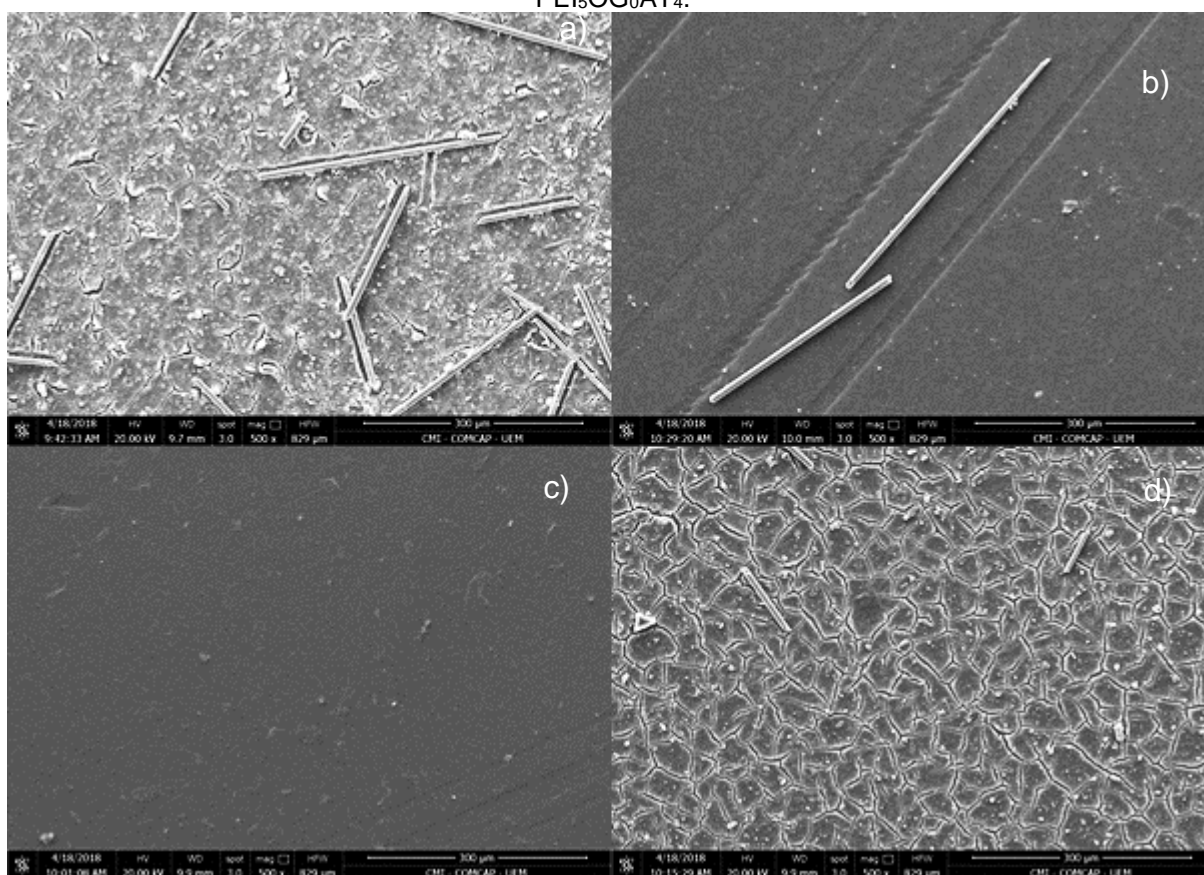
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após filtração

Para comprovar a presença de incrustações na superfície da membrana, a microscopia eletrônica de varredura após a filtração do corante azul brilhante também foi conduzida, cujas micrografias na magnitude de 500x podem ser observadas na Figura 35.

Por meio das micrografias apresentadas é perceptível que para as membranas que adquiriram a coloração do corante, houve a deposição de partículas sobre a superfície a membrana, fato que não ocorreu na membrana MF PEI₅OG₁AT₀.

Ainda, em termos de alterações da morfologia da membrana após a filtração do corante, a única membrana que apresentou modificação foi a MF₀, cujo MEV demonstrou que provavelmente o corante formou uma camada sobre sua superfície, novamente, agregando na discussão do *fouling* anteriormente apresentada.

Figura 35: Micrografia das membranas. a) MF₀; b) MF PEI₅OG₁AT₄; c) MF PEI₅OG₁AT₀; d) MF PEI₅OG₀AT₄.



Fonte: a autora.

ETAPA II

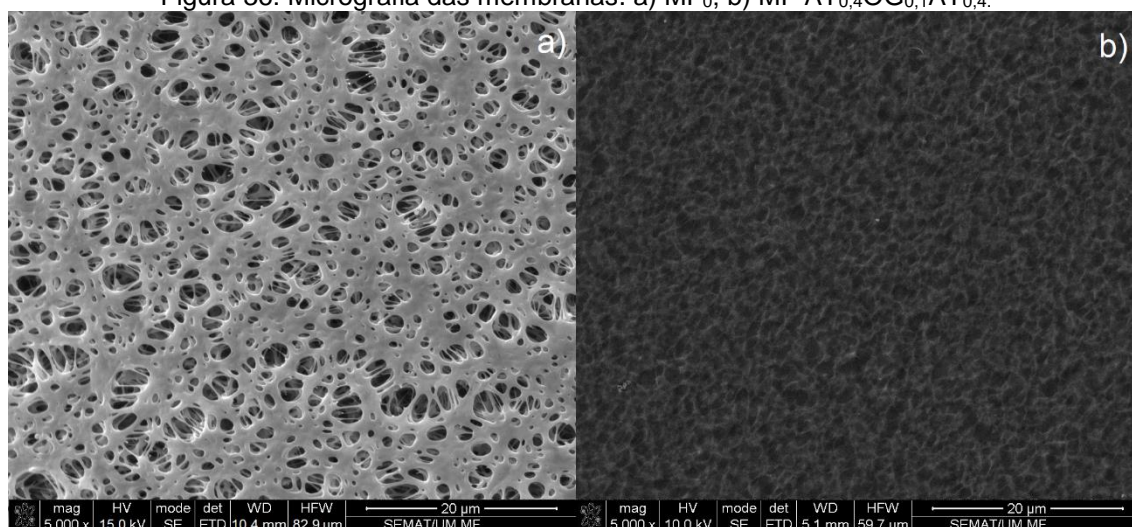
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS – ETAPA II

Esta seção apresenta os resultados obtidos em termos da caracterização das membranas antes e após a modificação da superfície, por meio de MEV, FTIR-ATR, ângulo de contato e espessura e tamanho de poro das membranas.

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV das membranas sem modificação MF_0 e modificada $MF_{AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}}$, encontra-se na Figura abaixo. Novamente, é perceptível que há um recobrimento dos poros, resultante da deposição das camadas de AT e OG. Isto está de acordo com a literatura, uma vez que como discutido anteriormente, o OG promove o recobrimento da superfície de membranas poliméricas com uma película rugosa.

Figura 36: Micrografia das membranas. a) MF_0 ; b) $MF_{AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}}$.

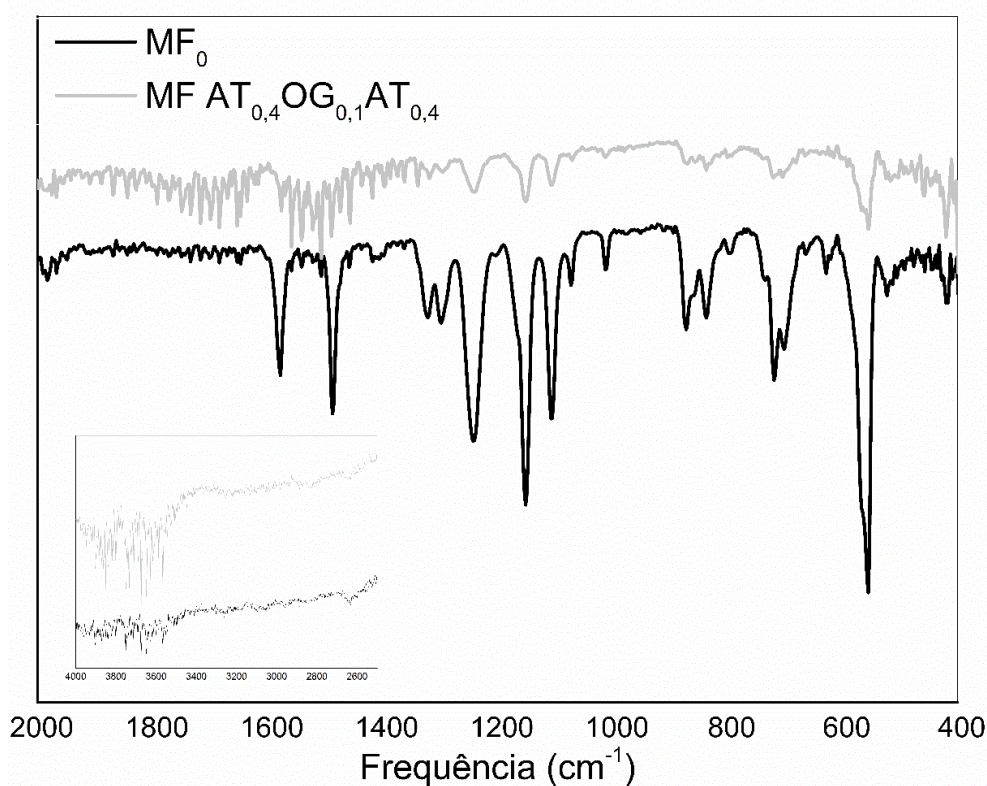


Fonte: a autora.

4.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier pelo método de Reflexão Total Atenuada (FTIR – ATR)

A análise de caracterização dos grupos funcionais foi feita para a membrana comercial de microfiltração de PES (MF_0) e para a modificada, nomeada de $MF_{AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}}$. A Figura 37 demonstra os espectros obtidos.

Figura 37: FTIR das membranas MF_0 e $MF_{AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}}$.



Fonte: a autora.

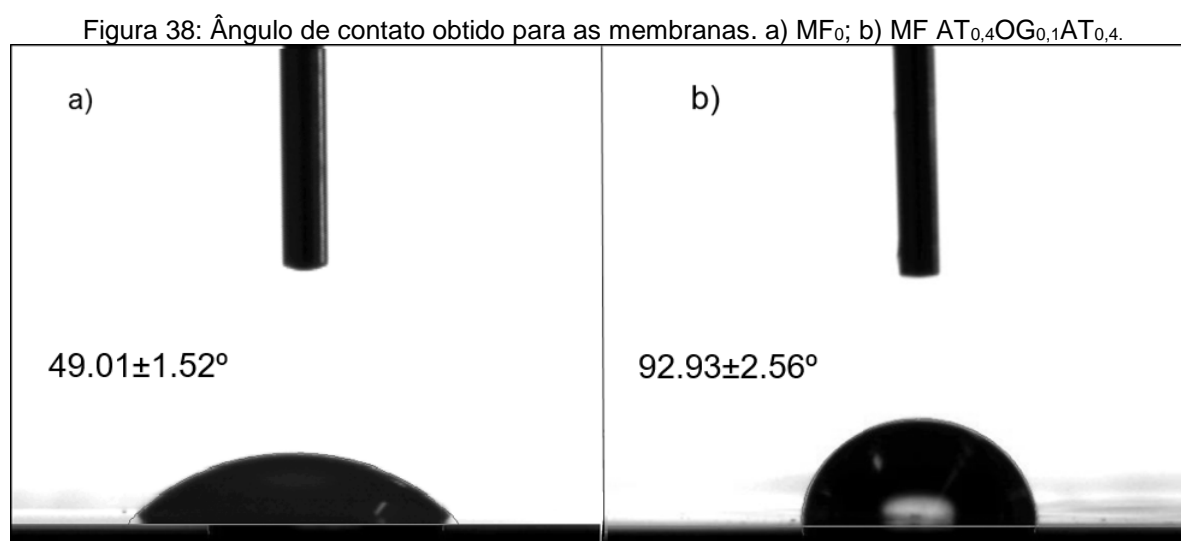
O espectro da membrana MF_0 é muito similar com aquele encontrado na literatura para membranas produzidas a partir deste material (HOMEM *et al.*, 2017, 2019; JANUÁRIO *et al.*, 2020), conforme já mencionado anteriormente. Os picos nas bandas de 1.149 e 1.240 cm^{-1} são característicos de membranas de PES, referentes ao estiramento do grupo sulfona (S=O=S) na espinha dorsal das cadeias poliméricas (XU *et al.*, 2017). O pico em 716 cm^{-1} é atribuído ao alongamento C-S. Os picos nas bandas de 834 e 1.011 cm^{-1} são referentes a deformação do anel aromático

parasubstituído C-H em 1.484 e 1.576 cm^{-1} , as bandas referem-se à vibração C=C, enquanto que entre 3.000 e 3.150 cm^{-1} , vibrações de C-H são observadas.

Por sua vez, para a membrana modificada MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}, o pico formado próximo a 1.734 cm^{-1} indica a presença de OG, correspondendo a vibração de C=O presente aos grupos carboxílicos, anidridos e ésteres (JANUÁRIO *et al.*, 2020). O pico em 1.231 cm^{-1} corresponde aos grupos epóxi e alcóxi em 1.050 cm^{-1} . Além disso, picos característicos de AT em 1.710 e 1.203 cm^{-1} são atribuídos aos grupos ésteres.

4.4.3 Ângulo de contato

Quanto ao ângulo de contato, a análise foi conduzida em busca de inferir sobre as características hidrofílicas da superfície das membranas MF₀ e MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}. A partir da Figura 38 nota-se que a membrana se tornou mais hidrofóbica, comparativamente à membrana comercial de PES, uma vez que o ângulo de contato aumentou de $49,01 \pm 1,52^\circ$ para $92,93 \pm 2,56^\circ$. Este resultado está em consonância com os resultados de MEV (Figura 36), uma vez que o recobrimento da superfície da membrana a tornou mais hidrofóbica.



Fonte: a autora.

Este mesmo comportamento foi observado na modificação da superfície das membranas de MF PES apresentadas na etapa I. Segundo MOKKAPATI *et al.* (2017), elevadas concentração de OG na membrana podem acarretar em um aumento do ângulo de contato, conforme verificado para a MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}, a qual possui OG na segunda camada.

4.4.4 Espessura das membranas

Quanto à espessura das membranas, observou-se que a deposição das camadas de OG e AT na membrana comercial de PES, resultou em um pequeno aumento de 0,142 mm para 0,146 mm, respectivamente, para as membranas MF₀ e MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}.

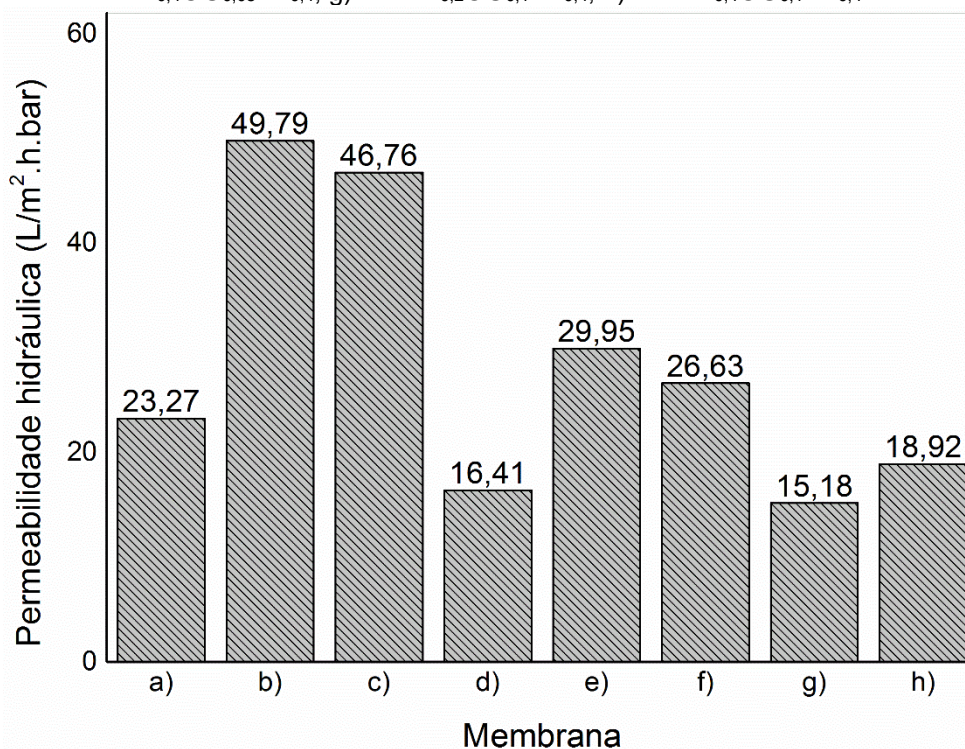
Com base na espessura, é possível calcular o raio médio do poro. Para a MF₀, o valor calculado foi de 124,78 nm, enquanto que para a membrana modificada MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4} o valor obtido foi de 14,81 nm. Isto significa que a modificação proposta foi capaz de reduzir em quase dez vezes o tamanho do poro, o que vem a agregar na discussão feita anteriormente para o MEV e o ângulo de contato.

No estudo conduzido por HOMEM *et al.* (2019), os autores afirmam que as nanofolhas de OG formam agregados que preenchem o poro da membrana, reduzindo-o de tamanho.

4.4.5 Permeabilidade hidráulica

O efeito da massa de AT depositada na primeira e na última camada (0,2 mg e 0,4 mg) e do OG na segunda camada (0,05 mg e 0,1 mg) foi investigado, cujos resultados obtidos para a permeabilidade hidráulica das membranas encontram-se ilustrados na Figura 39.

Figura 39: Permeabilidade das membranas em estudo. a) MF AT_{0,2}OG_{0,05}AT_{0,2}; b) MF AT_{0,4}OG_{0,05}AT_{0,2}; c) MF AT_{0,2}OG_{0,1}AT_{0,2}; d) MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,2}; e) MF AT_{0,2}OG_{0,05}AT_{0,4}; f) MF AT_{0,4}OG_{0,05}AT_{0,4}; g) MF AT_{0,2}OG_{0,1}AT_{0,4}; h) MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}.



Fonte: a autora.

A partir da Figura 39, é possível verificar que a variação das massas de AT e OG depositadas na superfície da membrana comercial de microfiltração de PES resultaram em uma permeabilidade hidráulica variável entre 15,18 L/m².h.bar para a MF AT_{0,2}OG_{0,1}AT_{0,4} até 49,79 L/m².h.bar para a MF AT_{0,4}OG_{0,05}AT_{0,2}.

Conforme verificado anteriormente na etapa I, a permeabilidade hidráulica da membrana comercial de PES é de 1.171,10 L/m².h.bar, o que implica que a modificação da superfície da membrana empregada também foi capaz de reduzir significativamente a permeabilidade hidráulica das membranas em estudo.

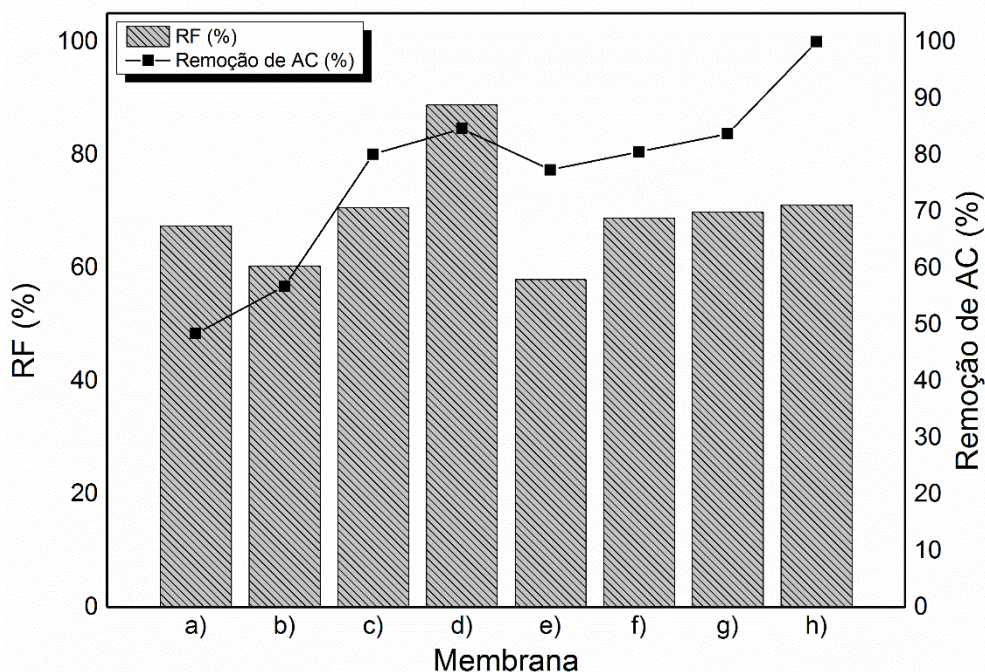
Em um estudo conduzido por CHONG *et al.* (2018), os autores verificaram que a membrana de microfiltração de PES modificada com OG por filtração com pressão levou a uma significativa compactação da membrana, acarretando em uma estrutura mais estreita, e conseqüentemente, a uma reduzida permeabilidade hidráulica.

Em um outro estudo, conduzido por YAN *et al.* (2020), os autores concluíram que quanto maior o ângulo de contato da membrana, menor o fluxo de água.

4.5 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS MEMBRANAS – ETAPA II

A Figura 40 apresenta os resultados de remoção do corante azul corazol e de recuperação de fluxo permeado.

Figura 40: Remoção de AC e recuperação de fluxo para as membranas em estudo. a) MF AT_{0,2}OG_{0,05}AT_{0,2}; b) MF AT_{0,4}OG_{0,05}AT_{0,2}; c) MF AT_{0,2}OG_{0,1}AT_{0,2}; d) MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,2}; e) MF AT_{0,2}OG_{0,05}AT_{0,4}; f) MF AT_{0,4}OG_{0,05}AT_{0,4}; g) MF AT_{0,2}OG_{0,1}AT_{0,4}; h) MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}.



Fonte: a autora.

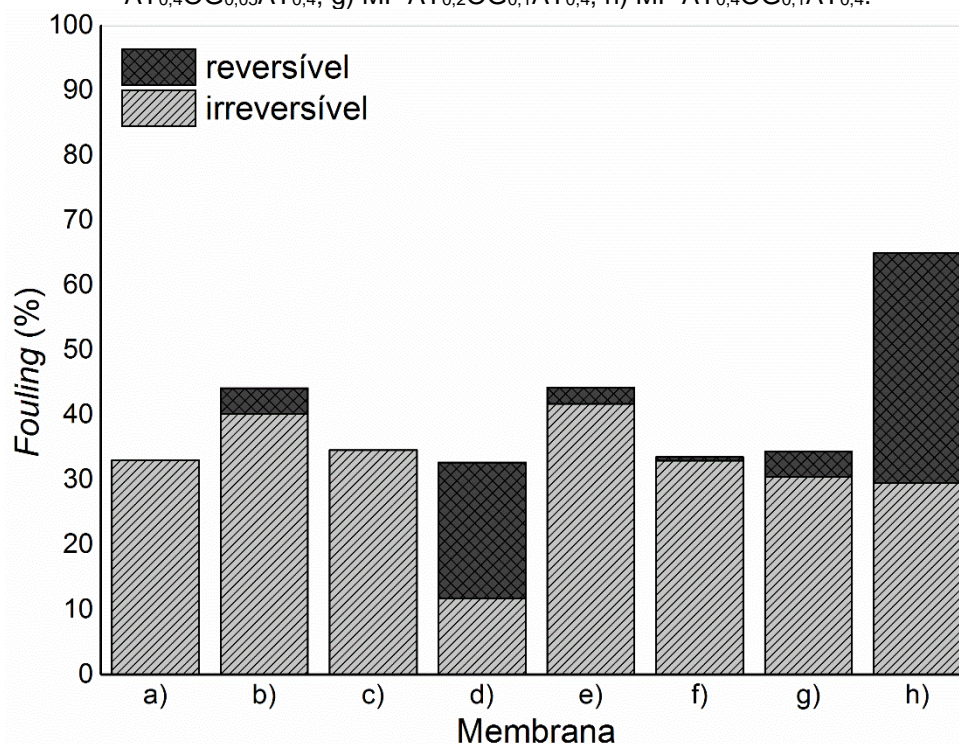
A partir da Figura 40 nota-se que para as membranas em estudo, a remoção do AC variou entre 48,37% para a membrana MF AT_{0,2}OG_{0,05}AT_{0,2} até 100% para a membrana MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}. Isso significa que quando se utilizou a quantidade máxima de AT e de OG na formação das camadas, foi possível alcançar a máxima remoção do corante AC presente na solução de alimentação.

Acredita-se que a remoção do corante AC ocorreu devido à exclusão por tamanho. Além disso, o AC é um corante aniônico, e como a última camada da membrana é AT, presume-se que também houve repulsão eletrostática. Ou seja, a superfície da membrana repeliu as moléculas do corante, dificultando a entrada das mesmas nos poros da membrana (JANUÁRIO *et al.*, 2020), e contribuindo para a boa recuperação de fluxo.

É sabido que a recuperação de fluxo é inversamente proporcional ao *fouling* irreversível. Isso implica que a membrana apresenta propriedades *antifouling* quando a RF é elevada (XU *et al.*, 2017). Quanto a RF, conforme apresentado na Figura 40, a porcentagem máxima obtida foi de 88,81% para a MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,2}.

A Figura 41 ilustra os dados de *fouling* total obtidos para as membranas em estudo, o qual consiste da somatória do *fouling* reversível e do *fouling* irreversível.

Figura 41: *Fouling* reversível e irreversível para as membranas em estudo. a) MF AT_{0,2}OG_{0,05}AT_{0,2}; b) MF AT_{0,4}OG_{0,05}AT_{0,2}; c) MF AT_{0,2}OG_{0,1}AT_{0,2}; d) MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,2}; e) MF AT_{0,2}OG_{0,05}AT_{0,4}; f) MF AT_{0,4}OG_{0,05}AT_{0,4}; g) MF AT_{0,2}OG_{0,1}AT_{0,4}; h) MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}.



Fonte: a autora.

A partir da Figura 41 é possível inferir que o *fouling* irreversível foi mais expressivo para todas as membranas em estudo, com exceção da membrana MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,2} e da membrana MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}, as quais apresentaram a quantidade máxima de AT na primeira camada (0,4 mg) e a quantidade máxima de OG na segunda camada (0,1 mg).

Com vistas a inferir sobre a condição ótima de modificação da membrana de microfiltração de PES, todos os fatores devem ser analisados, uma vez que a modificação ideal é aquela que apresenta a melhor correlação entre permeabilidade hidráulica, remoção de corante e recuperação de fluxo (BELUCI *et al.*, 2020). Os resultados obtidos para a análise estatística encontram-se agrupados na Tabela 6.

Tabela 6: Efeito interativo da primeira camada de ácido tânico (0,2 e 0,4 mg), segunda camada de óxido de grafeno (0,05 e 0,1 mg) e terceira camada de ácido tânico (0,2 e 0,4 mg) na remoção de AC (%), permeabilidade hidráulica (L/m².h.bar) e recuperação de fluxo (%)

| Primeira camada de AT (mg) | Segunda camada de OG (mg) | | | |
|----------------------------|--|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | 0.05 | | 0.1 | |
| | Terceira camada de AT (mg) | Terceira camada de AT (mg) | Terceira camada de AT (mg) | Terceira camada de AT (mg) |
| | 0,2 | 0,4 | 0,2 | 0,4 |
| | <i>Remoção de AC (%)</i> | | | |
| 0,2 | 48,37 B [†] d [‡] | 77,35 A c | 80,11 B b | 83,74 B a |
| 0,4 | 56,74 A d | 80,51 A c | 84,61 A b | 100 A a |
| | <i>Permeabilidade hidráulica (L/m².h.bar)</i> | | | |
| 0,2 | 23,27 B c | 29,95 A b | 46,76 A a | 15,18 B d |
| 0,4 | 49,79 A a | 26,63 B b | 16,41 B d | 18,92 A c |
| | <i>Recuperação de fluxo (%)</i> | | | |
| 0,2 | 67,40 A b | 57,91 B c | 70,69 B a | 69,84 A a |
| 0,4 | 60,35 B c | 68,86 A b | 88,81 A a | 71,14 A b |

Fonte: a autora.

[†] Valores seguidos de mesmas letras maiúsculas para a segunda camada de OG e terceira camada de AT indicam que as médias de remoção de AC, permeabilidade hidráulica e recuperação de fluxo não são significantes ($p < 0,05$) de acordo com o teste das médias de Tukey entre 0,2 e 0,4 mg de TA na primeira camada (linha).

[‡] Valores seguidos de mesmas letras minúsculas para a primeira camada de AT indicam que as médias de remoção de AC, permeabilidade hidráulica e recuperação de fluxo não são significantes ($p < 0,05$) de acordo com o teste das médias de Tukey entre 0,05 e 0,1 mg de OG na segunda camada e 0,2 e 0,4 mg de AT na terceira camada (coluna).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6, nota-se que para a remoção do corante AC, a massa de AT na primeira camada não foi estatisticamente significativa quando utilizado 0,05 mg de OG na segunda camada e 0,4 mg de AT na terceira camada. Além disso, em termos da recuperação de fluxo a membrana MF AT_{0,2}OG_{0,1}AT_{0,4} não foi estatisticamente diferente da membrana MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}, novamente indicando que para a primeira camada de AT não há diferença estatística entre utilizar a quantidade mínima (0,2 mg) ou a quantidade máxima (0,4 mg).

4.5.1 Ensaios de filtração com o efluente têxtil sintético

Um típico efluente têxtil apresenta teores de sal, usualmente 5,6 m% de sulfato de sódio (Na_2SO_4) ou 6,0 m% de cloreto de sódio (NaCl) (LIN *et al.*, 2016). E, de acordo com LI *et al.* (2019), a coexistência de corantes e sais em um efluente têxtil permite que este possa retornar ao processo de tingimento na indústria têxtil.

Neste contexto, um efluente têxtil sintético foi preparado, com vistas a verificar a eficiência das membranas modificadas. A Tabela 7 mostra as características do efluente produzido antes e após o processo de filtração com as membranas MF AT_{0,2}OG_{0,05}AT_{0,2} e MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}.

Tabela 7: Características do efluente têxtil sintético produzido antes e após os ensaios de filtração com as membranas MF AT_{0,2}OG_{0,05}AT_{0,2} e MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}.

| Parâmetros | Antes da filtração | Depois da filtração com MF TA _{0,2} GO _{0,05} TA _{0,2} | Depois da filtração com MF TA _{0,4} GO _{0,1} TA _{0,4} |
|---------------------------|--------------------|---|--|
| pH | 7,37 | 7,24 | 6,78 |
| Concentração de AC (mg/L) | 10,00 | 7,65 | 5,08 |
| Condutividade (mS/cm) | 229,60 | 203,80 | 165,90 |

Fonte: a autora.

De acordo com QIU *et al.* (2015), efluentes têxteis com elevada salinidade e força iônica acarretam em uma diminuição na remoção do corante, devido ao efeito de proteção e atenuação do efeito Donnan.

HU; MI (2013) *cross-linked* OG em um suporte de polisulfona revestido de dopamina. No estudo, a membrana produzida apresentou permeabilidade hidráulica variando entre 8,0 e 27,6 L/m².h.bar, remoção do corante rodamina variando na faixa de 93 a 95%, e baixas retenções de NaCl, variando entre 6 e 19%.

É desejável que um PSM apresente elevada permeabilidade hidráulica, elevada remoção de corantes e baixa retenção de sais (LI, Q. *et al.*, 2019). Isto nos indica a vantagem de se trabalhar com a membrana MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4}, a qual apresentou 18,92 L/m².h.bar de permeabilidade hidráulica, 49,20% de remoção do corante AC e 27,74% de retenção de sal.

4.5.2 Comparação com outros estudos

A Tabela 8 apresenta a comparação dos resultados obtidos com outros estudos encontrados na literatura, quando da modificação da superfície de membranas comerciais com AT e outras substâncias, a partir de diferentes técnicas empregadas, com vistas a remoção de corantes presentes em solução aquosa.

É possível inferir que o método LbL *self-assembly* permitiu que a membrana de microfiltração de PES alcançasse permeabilidade hidráulica e remoção de corante semelhante às aquelas encontradas em outros estudos, os quais modificaram membranas de ultrafiltração e AT como agente modificante. Tais resultados validam a boa performance das membranas produzidas na presente tese, uma vez que processos de ultrafiltração são mais custosos que processos de microfiltração.

Tabela 8: Performance de membranas comerciais superficialmente modificadas com AT e outras substâncias para remoção de corantes em solução aquosa.

| Membrana | Método aplicado | Pressão operacional (bar) | Remoção de corante (%) | | Permeabilidade hidráulica (L/m ² .h.bar) | Referência |
|---|--------------------------------------|---------------------------|------------------------|-------|---|-----------------------|
| UF PSF TA-Ti | <i>Bio-inspired one-pot assembly</i> | 2 | MB | 96,80 | Não disponível | (WU; XIE; MAO, 2020) |
| | | | CR | 97,20 | | |
| UF PES PIP/TA | <i>Interfacial polymerization</i> | 4 | CR | 99,40 | 7,16 | (LI, Q. et al., 2020) |
| | | | Rb | 99,19 | | |
| UF PAN (TA-Fe ³⁺) ₅ | <i>Layer-by-layer self-assembly</i> | 2 | IR | 93,90 | 40,90 | (XIAO et al., 2020) |
| | | | CR | 98,90 | | |
| | | | RhB | 98,50 | | |
| | | | MB | 100 | | |
| | | | CV | 100 | | |
| | | | RB | 99,90 | | |
| MF PES AT _{0,4} OG _{0,1} AT _{0,4} | <i>Layer-by-layer self-assembly</i> | 3 | AC | 100 | 18,92 | Este trabalho |

Fonte: a autora.

Abreviações: AT – ácido tânico; Ti – titânio; PSf – polisulfona; MB – azul metileno; CR – vermelho congo; UF – ultrafiltração; PES – polietersulfona; PIP – piperazina; Rb – rosa bengal; PAN – poliácridonitrila; IR – vermelho carmina; RhB – rodamina B; CV - violeta cristal; RB – vermelho rose; MF – microfiltração; PEI – polietilenoimina; OG – óxido de grafeno; AM – amarelo crepúsculo; VA – vermelho amaranço; AB – azul brilhante; AC – azul corazol.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O sucesso da modificação da superfície das membranas comerciais de microfiltração de polietersulfona foi confirmado por meio das análises de caracterização, para as membranas modificadas em ambas as etapas, I e II.

Para as membranas modificadas na etapa I, por meio da análise de MEV observou-se a diminuição no tamanho dos poros das membranas, ou até mesmo seu bloqueio, quando da modificação de sua superfície, o que já era esperado, visto que o óxido de grafeno tende a formar uma “película” rugosa, a qual melhorou as propriedades da membrana em termos de retenção de corantes.

A presença das soluções modificadoras (H_2SO_4 , PEI, OG/AT) foi confirmada por meio das análises de FTIR. Ainda, a partir da análise de ângulo de contato, comprovou-se que a introdução de OG/AT aumentou o caráter hidrofóbico das membranas, visto que o ângulo de contato subiu de $50 \pm 9^\circ$ (MF_0) para $79 \pm 9^\circ$ ($\text{MF}_{\text{PEI}_5\text{OG}_1\text{AT}_4}$).

Na aplicação das membranas modificadas em ensaios de filtração para remoção de corantes alimentícios presentes em solução aquosa, foi possível verificar que o fluxo permeado diminuiu comparativamente à membrana pura, assim como a permeabilidade hidráulica; no entanto, as membranas apresentaram baixo *fouling* e remoções de corante expressivas, acima de 80%, com exceção da membrana modificada com H_2SO_4 , PEI e AT.

Por sua vez, para as membranas produzidas na etapa II, quanto às análises de caracterização, a presença das soluções modificadoras (OG e AT) também foi confirmada por meio das análises de MEV e FTIR-ATR. E, quanto ao ângulo de contato, a membrana modificada também teve seu caráter hidrofóbico aumentado, uma vez que o ângulo de contato subiu de $49,01 \pm 1,52^\circ$ (MF_0) para $92,93 \pm 2,56^\circ$ ($\text{MF}_{\text{AT}_{0,4}\text{OG}_{0,1}\text{AT}_{0,4}}$).

A aplicação das membranas modificadas em ensaios de filtração para remoção do corante têxtil azul corazol também permitiu verificar a eficiência das mesmas, uma

vez que apresentaram elevadas remoções, associadas à boa recuperação de fluxo, particularmente a membrana MF AT_{0,4}OG_{0,1}AT_{0,4} que removeu 100% do corante presente em solução aquosa, e recuperou o fluxo permeado em 71,14%.

Com base nas caracterizações e na parte experimental, conduzidas em ambas as etapas I e II, conclui-se que a remoção de corantes alimentícios e têxteis presentes em efluentes líquidos é necessária devido aos impactos ambientais, sociais e econômicos que podem acarretar quando despejados de forma inadequada no meio ambiente. No entanto, ainda hoje, a remoção da cor que eles causam no efluente representa um grande desafio encontrado pelas indústrias. Neste sentido, processos de separação por membranas podem ser utilizados, especialmente, membranas modificadas com agentes que permitam a alteração e melhoria de suas características, como hidrofiliabilidade/hidrofobicidade, rugosidade e cargas de superfície.

5.1 ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS AO LONGO DO DOUTORADO (2017 – 2021)

- JANUÁRIO, E. F. D.; VIDOVIK, T. B.; BELUCI, N. C. L.; PAIXÃO, R. M.; SILVA, L. H. B. R.; HOMEM, N. C.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S. Advanced graphene oxide-based membranes as a potential alternative for dyes removal: A review. **Science of the Total Environment**. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147957>.
- PAIXÃO, R. M., RECK, I. M.; SILVA, L. H. B. R.; BAPTISTA, A. T. A.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, M. F.; VIEIRA, A. M. S. Discolouration of contaminated water with textile dye through a combined coagulation/flocculation and membrane separation process with different natural coagulants extracted from *Moringa oleifera* Lam. seeds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. 2020. <https://doi.org/10.1002/cjce.23932>
- RECK, I. M.; BAPTISTA, A. T. A.; PAIXÃO, R. M.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, M. F.; VIEIRA, A. M. S. Application of magnetic coagulant based on fractionated

- protein of *Moringa oleifera* Lam. seeds for aqueous solutions treatment containing synthetic dyes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 12192 – 12201, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07638-2>.
- PAIXÃO, R. M.; SILVA, L. H. B. R.; RECK, I. M.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S. Deposition of graphene nanoparticles associated with tannic acid in microfiltration membrane for removal of food colouring. **Environmental Technology**, v. 42, p. 351 - 357, 2019. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1627426>
 - RECK, I. M.; BAPTISTA, A. T. A.; PAIXÃO, R. M.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, M. F.; VIEIRA, A. M. S. Protein fractionation of *Moringa oleifera* Lam. seeds and functionalization with magnetic particles for the treatment of reactive black 5 solution. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.. 97, p. 2309 - 2317, 2019. <https://doi.org/10.1002/cjce.23457>

6 REFERÊNCIAS

ADITYA KIRAN, S. *et al.* Impact of graphene oxide embedded polyethersulfone membranes for the effective treatment of distillery effluent. *Chemical Engineering Journal*, v. 286, p. 528–537, 2016.

AHMAD, A. L. *et al.* Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement. *Chemical Engineering Journal*, v. 223, p. 246–267, 2013.

AMIRILARGANI, M. *et al.* Surface modification methods of organic solvent nanofiltration membranes. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, v. 289, p. 562–582, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.062>>.

ANTUNES, J. C. *et al.* Layer-by-layer self-assembly of chitosan an poly(γ -glutamic acid) into polyelectrolyte complexes. *Biomacromolecules*, v. 12, n. 12, p. 4183–4195, 2011.

ASPLAND, J. R. Rective dyes and their application. *Textile Chemist and Colorist*, v. 24, p. 31–36, 1992.

AYYAVOO, J. *et al.* Protection of polymeric membranes with antifouling surfacing via surface modifications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 506, p. 190–201, 2016.

BACELO, H. A. M.; SANTOS, S. C. R.; BOTELHO, C. M. S. Tannin-based biosorbents for environmental applications – A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 303, p. 575–587, 2016.

BAE, T. H.; TAK, T. M. Effect of TiO₂ nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration. *Journal of Membrane Science*, v. 249, n. 1–2, p. 1–8, 2005.

BAI, L. *et al.* Surface modification of UF membranes with functionalized MWCNTs to control membrane fouling by NOM fractions. *Journal of Membrane Science*, v. 492, p. 400–411, 2015.

BAKER, R. W. *Membrane Technology and Applications*. 2^o ed. England: McGraw-Hill, 2004.

BAROÑA, G. N. B.; CHA, B. J.; JUNG, B. Negatively charged poly(vinylidene fluoride) microfiltration membranes by sulfonation. *Journal of Membrane Science*, v. 290, n. 1–2, p. 46–54, 2007.

BASSETTI, F. J. *Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas*. 2002. 180 f. Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, 2002.

BELFER, S. *et al.* Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled. *Journal of*

Membrane Science, v. 172, n. 1, p. 113–124, 2000.

BELUCI, *et al.* Biopolymer extracted from *Moringa oleifera* Lam. in conjunction with graphene oxide to modify membrane surfaces. *Environmental Technology*, v. 41, n. 23, p. 3069–3080, 2020.

BENGANI, P.; KOU, Y.; ASATEKIN, A. Zwitterionic copolymer self-assembly for fouling resistant, high flux membranes with size-based small molecule selectivity. *Journal of Membrane Science*, v. 493, p. 755–765, 2015.

BLACKBURN, R. S. Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: applications in effluent treatment. *Environ. Sci., Technol.*, v. 38, n. 18, p. 4905–4909, 2004.

BRASIL. *Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965*. Brasília: DOU, 1965.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Quim. Nova*, v. 29, n. 5, p. 983–989, 2006.

CHAKRABARTI, M. H. *et al.* Progress in the electrochemical modification of graphene-based materials and their applications. *Electrochimica Acta*, v. 107, p. 425–440, 30 set. 2013.

CHENG, C. *et al.* Biopolymer functionalized reduced graphene oxide with enhanced biocompatibility via mussel inspired coatings/anchors. *Journal of Materials Chemistry B*, n. 3, p. 265–275, 2013.

CHERYAN, M. *Ultrafiltration and microfiltration handbook*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 1998.

CHINPA, W. *et al.* Preparation of Poly(ether imide) based Ultrafiltration Membrane with Low Fouling Property by Surface Modification with Poly(ethylene glycol). *Journal of Membrane Science*, v. 365, p. 89–97, 2010.

CHONG, J. Y. *et al.* Dynamic microstructure of graphene oxide membranes and the permeation flux. *Journal of Membrane Science*, v. 549, p. 385–392, 2018.

CHOO, K.-H.; LEE, C.-H. Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic bioreactor. *Water Research*, v. 30, n. 8, p. 1771–1780, 1996.

CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 204, p. 35–56, 1 fev. 2014.

COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small*, v. 6, n. 6, p. 711–723, 2010.

GALIANO, F. *et al.* A step forward to a more efficient wastewater treatment by membrane surface modification via polymerizable bicontinuous microemulsion. *Journal of Membrane Science*, v. 482, p. 103–114, 2015.

GAO, J. *et al.* Polyethyleneimine (PEI) cross-linked P84 nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for Pb²⁺ removal. *Journal of Membrane Science*, v. 452, p. 300–310, 2014.

GESSER, H. D. A demonstration of surface tension and contact angle. *Journal of Chemical Education*, v. 77, n. 1, p. 58–59, 2000.

GHIGGI, F. F. *Preparo e caracterização de membranas de ultrafiltração de polietersulfona/Ftaloil-quitosana com propriedade antifouling*. 2014. 112 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

GOH, P. S.; ISMAIL, A. F. A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. *Desalination*, v. 434, p. 60–80, 2017.

GONÇALVES, R. F. *Desinfecção de efluentes sanitários*. Rio de Janeiro: ABES, RIMA, 2003.

GUPTA, V. K. *et al.* Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, Brilliant Blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, v. 293, n. 1, p. 16–26, 2006.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>>.

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

HEGAB, H. M. *et al.* Improving the fouling resistance of brackish water membranes via surface modification with graphene oxide functionalized chitosan. *Desalination*, v. 365, p. 99–107, 2015.

HILAL, N.; WRIGHT, C.; KHAYET, M. *Membrane modification: technology and applications*. New York: CRC Press, 2012.

HOMEM, N. C. *Funcionalização de membranas comerciais com óxido de grafeno para remoção de contaminantes*. 2019. 120 f. 2019.

HOMEM, N. C. *et al.* Surface modification of a polyethersulfone microfiltration membrane with graphene oxide for reactive dyes removal. *Applied Surface Science*, v. 486, p. 499–507, 2019.

HOMEM, N. C. *et al.* Surface modification of microfiltration membrane with GO nanosheets for dyes removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Transactions*, v. 60, p. 259–264, 2017.

HU, C. *et al.* A brief review of graphene–metal oxide composites synthesis and applications in photocatalysis. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, v. 1, n. 1, p. 21–39, 2013.

HU, M.; MI, B. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes. *Environmental Science Technology*, v. 47, n. 8, p. 3715–3723, 2013.

HU, MENG; MI, B. Layer-by-layer assembly of graphene oxide membranes via electrostatic interaction. *Journal of Membrane Science*, v. 469, p. 80–87, 2014.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958.

JANUÁRIO, E. F. D. *et al.* Functionalization of membrane surface by layer-by-layer self-assembly method for dyes removal. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 134, n. February 2020, p. 140–148, 2020.

JUN, B.-M. *et al.* Adsorption of selected dyes on Ti₃C₂T_x MXene and Al-based metal-organic framework. *Ceramics International*, v. 46, n. 3, p. 2960–2968, 2020.

KADIRVELU, K. *et al.* Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, v. 87, p. 129–132, 2003.

KEBRIA, M. R. S.; JAHANSHAH, M.; RAHIMPOUR, A. SiO₂ modified polyethyleneimine-based nanofiltration membranes for dye removal from aqueous and organic solutions. *Desalination*, v. 367, p. 255–264, 2015.

KHANDARE, R. V; GOVINDWAR, S. P. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects. *Biotechnology Advances*, v. 33, n. 8, p. 1697–1714, 2015.

KHULBE, K. C. *et al.* No Study on fouling of ultrafiltration membrane by electron spin resonance. *Journal of Membrane Science*, v. 167, p. 263–273, 2000.

KHURANA, I. *et al.* Batch and dynamic adsorption of Eriochrome Black T from water on magnetic graphene oxide: Experimental and theoretical studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 468–477, 2018.

LEI, Y. *et al.* Hydrolysable tannin as environmentally friendly reducer and stabilizer for graphene oxide. *Green Chemistry*, n. 7, p. 1655–1658, 2011.

LERF, A. *et al.* Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem. B*, v. 102, p. 4477–4482, 1998.

LI, J. *et al.* Superior dispersions of reduced graphene oxide synthesized by using gallic acid as a reductant and stabilizer. *Journal of Materials Chemistry A*, n. 4, p. 1481–1487, 2013.

LI, Q. *et al.* Tannic acid-polyethyleneimine crosslinked loose nanofiltration membrane for dye/salt mixture separation. *Journal of Membrane Science*, v. 584, p. 324–332, 2019.

LI, Q. *et al.* Tannic acid assisted interfacial polymerization based loose thin-film composite NF membrane for dye/salt separation. *Desalination*, v. 479, 2020.

LIM, M.-Y. *et al.* Poly(vinyl alcohol) nanocomposites containing reduced graphene oxide coated with tannic acid for humidity sensor. *Polymer*, v. 84, p. 89–98, 2016.

LIM, M. Y. *et al.* Cross-linked graphene oxide membrane having high ion selectivity and antibacterial activity prepared using tannic acid-functionalized graphene oxide and polyethyleneimine. *Journal of Membrane Science*, v. 521, p. 1–9, 2017.

LIN, J. *et al.* Tight ultrafiltration membranes for enhanced separation of dyes and Na₂SO₄ during textile wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, v. 514, p. 217–228, 2016.

LIU, C. *et al.* Interfacially crosslinked composite porous membranes for ultrafast removal of anionic dyes from water through permeating adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, v. 337, p. 217–225, 2017.

LIU, K. *et al.* Adsorption and removal of rhodamine B from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 477, p. 35–41, 2015.

MA, W.; RAJABZADEH, S.; MATSUYAMA, H. Preparation of antifouling poly(vinylidene fluoride) membranes via different coating methods using a zwitterionic copolymer. *Applied Surface Science*, v. 357, p. 1388–1395, 2015.

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STULP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. *Quim. Nova*, v. 33, n. 2, p. 384–388, 2010.

MARTÍN-SÁNCHEZ, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; GIBELLO-PÉREZ, P. Adsorbent biopolymers from tannin extracts for water treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 1241–1247, 2011.

MARTÍN, A.; ESCARPA, A. Graphene: The cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 56, p. 13–26, 2014.

MCALLISTER, M. J. *et al.* Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem. Mater.*, v. 19, p. 4396–4404, 2007.

MIERZWA, J. C. *et al.* Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. *Eng. Sanit. Ambient.*, v. 13, n. 1, 2008.

MITTAL, A. Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 128, n. 2–3, p. 233–239, 2006.

MOKKAPATI, V. R. S. S. *et al.* Membrane properties and anti-bacterial/anti-fouling activity of polysulfone-graphene oxide composite membranes phase inverted in graphene oxide non-solvent. *RSC Advances*, n. 8, p. 4378–4386, 2017.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2. ed. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1991.

NADY, N. *et al.* Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification. *Desalination*, v. 275, n. 1–3, p. 1–9, 2011.

NAN, Q.; LI, P.; CAO, B. Fabrication of positively charged nanofiltration membrane via the layer-by-layer assembly of graphene oxide and polyethylenimine for desalination. *Applied Surface Science*, v. 387, p. 521–528, 2016.

NGO, T. H. A. *et al.* Surface modification of polyamide thin film composite membrane by coating of titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 1, n. 4, p. 468–475, 2016.

PAIXÃO, R. M. *et al.* Deposition of graphene nanoparticles associated with tannic acid in microfiltration membrane for removal of food colouring. *Environmental Technology*, p. 1–8, 2019.

PERTILE, C. *Avaliação de processos de separação por membranas como alternativas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário*. 2013. 127 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

PINNAU, I.; FREEMAN, B. D. Formation and modification of polymeric membranes: overview. *ACS Symposium Series*, v. 744, p. 1–22, 1999.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Teores de corantes artificiais em alimentos determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. *Quim. Nova*, v. 30, n. 2, p. 268–273, 2007.

QIU, W.-Z. *et al.* Co-deposition of catechol/polyethyleneimine on porous membranes for efficient decolorization of dye water. *J. Mater. Chem. A*, v. 3, n. 27, p. 14438–14444, 2015.

QIU, W. Z. *et al.* Co-deposition of catechol/polyethyleneimine on porous membranes for efficient decolorization of dye water. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 27, p. 14438–14444, 2015.

QIU, Z.; JI, X.; HE, C. Fabrication of a loose nanofiltration candidate from Polyacrylonitrile/Graphene oxide hybrid membrane via thermally induced phase separation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 360, p. 122–131, 2018.

RAHIMPOUR, A. *et al.* Coupling TiO₂ nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 313, n. 1–2, p. 158–169, 2008.

RANA, D.; MATSUURA, T. Surface Modifications for Antifouling Membranes. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 4, p. 2448–2471, 2010.

RECK, I. M.; PAIXÃO, R. M. Impactos ambientais dos corantes azo e tratamentos de remoção: uma revisão. *UNINGÁ Review*, v. 28, n. 2, p. 61–66, 2016.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. *Chemical Engineering: Particle Technology and Separation Processes*. 5. ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 2002.

ROSA, E. A.; SCHELEDER, M. Z. Pinhão, Quirera e Tapioca: das prateleiras para as bancadas dos laboratórios de Química. *Química Nova na Escola*, v. 38, n. 4, p. 383–386, 2016.

SÁ, F. P. *Adsorção e fotodegradação de corantes amarelo crepúsculo e azul brilhante, para tratamento de efluentes de indústrias alimentícias*. 2013. 109 f. UFG/UFMS/UFU, 2013.

SABIR, A. *et al.* Hyperbranched polyethyleneimine induced polycationic membranes for improved fouling resistance and high RO performance. *European Polymer Journal*, v. 85, p. 266–278, 2016.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. *Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso*. 1. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.

SEIDEL, A.; ELIMELECH, M. Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control. *Journal of Membrane Science*, v. 203, n. 1, p. 245–255, 2002.

SETHILKUMAR, S. *et al.* Preparation and Performance Evaluation of Poly (ether-imide) Incorporated Polysulfone Hemodialysis Membranes. *Journal of Polymer Research*, v. 19, p. 1–2, 2012.

SHABBIR, S. *et al.* Evaluating role of immobilized periphyton in bioremediation of azo dye amaranth. *Bioresource Technology*, v. 225, p. 395–401, 2017.

SINGH, S.; MATSUURA, T.; RAMAMURTHY, P. *Treatment of excess white-water and coating plant effluent by modified polyethersulfone ultrafiltration membrane*. Atlanta, GA: TAPPI Press, 1997.

SINGH, V. *et al.* Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, v. 56, n. 8, p. 1178–1271, 2011.

TANG, C.-Y. *et al.* Tannic acid functionalized graphene hydrogel for organic dye adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 165, p. 299–306, 2018.

VALAPPIL, R. S. K.; VIJAYANANDAN, A. S.; BALAKRISHNAN. Decolorization of reactive blue 220 aqueous solution using fungal synthesized CO₃O₄ nanoparticles. *Journal of water supply: research and technology-aqua*, v. 68, n. 8, p. 675–686, 2019.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERTRAETE, W. Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-processing Industry: Review of Emerging Technologies. *J Chem Technol Biotechnol*, v. 72, n. 4, p. 289–302, 1998.

VICKERS, J. C. Introduction. *Microfiltration and ultrafiltration membranes for drinking water*. 53. ed. [S.l.]: Amercian Water Works Association, 2005. p. 1–7.

VIRGEN-ORTIZ, J. J. *et al.* Polyethyleneimine: a very useful ionic polymer in the design of immobilized enzyme biocatalysts. *Journal of Materials Chemistry B*, n. 36, 2017.

WANG, L. *et al.* Layer-by-layer self-assembly of polycation/GO nanofiltration membrane with enhanced stability and fouling resistance. *Separation and Purification Technology*, v. 160, p. 123–131, 2016.

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

WU, H.; XIE, J.; MAO, L. One-pot assembly tannic acid-titanium dual network coating for low-pressure nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 233, p. 116051, 2020.

XIAO, Y. *et al.* Facile fabrication of superhydrophilic nanofiltration membranes via tannic acid and irons layer-by-layer self-assembly for dye separation. *Applied Surface Science*, v. 515, p. 146063, 2020.

XU, H. *et al.* Preparation and characterization of novel polysulphone hybrid ultrafiltration membranes blended with N-doped GO/TiO₂ nanocomposites. *Polymer*, v. 117, p. 198–207, 2017.

YAMAGUCHI, N. U. *Desenvolvimento, caracterização e implementação de novos materiais adsorventes para processos de trataemtno e purificação de água*. 2016. 159 f. Universidade Estadual de Maringá, 2016.

YAMAGUCHI, NATÁLIA UEDA; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. Magnetic MnFe₂O₄–graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 295, p. 391–402, 2016.

YAN, X. *et al.* Layer-by-layer assembly of bio-inspired borate/graphene oxide membranes for dye removal. *Chemosphere*, v. 256, p. 127118, 2020.

YANG, L. *et al.* Polydopamine-coated graphene as multifunctional nanofillers in polyurethane. *RSC Advances*, n. 18, p. 6377–6385, 2013.

YIN, C.-Y. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. *Process Biochemistry*, v. 45, n. 9, p. 1437–1444, 2010.

ZHANG, Y. *et al.* Layer-by-layer construction of graphene oxide (GO) framework composite membranes for highly efficient heavy metal removal. *Journal of Membrane Science*, v. 515, p. 230–237, 2016.

ZHAO, C. *et al.* Modification of polyethersulfoe membranes - A review of methods. *Progress in Materials Science*, v. 58, p. 76–150, 2013.

ZHOU, Y. *et al.* Chinese Journal of Chemical Engineering Surface modification of polypiperazine-amide membrane by self-assembled method for dye wastewater treatment ☆. *Cjche*, v. 23, n. 6, p. 912–918, 2015.