



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

DASSAELE FELIX GOMES

Membranas poliméricas modificadas com nanomateriais de grafeno para
descontaminação/dessalinização de água

Cabo de Santo Agostinho - PE

2021

DASSAELE FELIX GOMES

Membranas poliméricas modificadas com nanomateriais de grafeno para
descontaminação/dessalinização de água

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Física da
Unidade Acadêmica do Cabo de Santo
Agostinho da Universidade Rural de
Pernambuco para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Física

Área de concentração: Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Gomes
Ghislandi.

Cabo de Santo Agostinho - PE

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- G633m Gomes, Dassaele Felix
Membranas poliméricas modificadas com nanomateriais de grafeno para descontaminação/dessalinização de água /
Dassaele Felix Gomes. - 2021.
93 f. : il.
- Orientador: Marcos Gomes Ghislandi.
Inclui referências.
- Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo Agostinho, 2021.
1. membrana. 2. óxido de grafeno. 3. ésteres mistos de celulose. 4. poliamida. 5. filtração. I. Ghislandi, Marcos Gomes, orient. II. Título

DASSAELE FELIX GOMES

Membranas poliméricas modificadas com nanomateriais de grafeno para
descontaminação/dessalinização de água

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física

Aprovada em: 20/05/2021.

Orientador:

Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física - UFRPE

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Vinícius Dantas de Araújo.
Membro Interno – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física - UFRPE

Dr. Thiago José Marques Fraga.
Membro Externo – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química– UFPE

Dedico este trabalho a todos que me ajudaram de algum modo, em especial aos que me fizeram não perder as esperanças nesta longa e árdua jornada.

AGRADECIMENTOS

Apesar de não ter uma religião definida, gostaria de agradecer a Deus.

Ao meu orientador, prof. Dr. Marcos Ghislandi, por todas as orientações e conselhos nesse trabalho em conjunto que tivemos juntos, e pela paciência e encorajamento. Cada conversa foi essencial para chegar nos resultados presentes.

Aos professores que compõem o PPENGFIS, em especial aos que tive o prazer de ser aluna nas disciplinas cursadas.

À minha família, em especial aos meus pais Patricia e Alex. Ao meu noivo David que é minha inspiração e sempre me apoiou em todas as decisões que tive, mostrando-se paciente e compreensível diante de todas as minhas prioridades com o mestrado, e também a sua família.

Aos meus amigos da vida.

Aos meus amigos e colegas do mestrado, em especial a Valéria, Aline, Leon, Felipe, Karol, Elvio e Sebastião.

Por fim, à FACEPE pelo fomento da bolsa e pesquisa, sem este auxílio não teria conseguido concluir o mestrado, e aos laboratórios do qual fiz parte NanoA e o Laboratório de Polímeros da UACSA no qual fiz meus testes de retenção.

“O otimista é um tolo. O pessimista, um chato.
Bom mesmo é ser um realista esperançoso.”

(Ariano Suassuna)

RESUMO

A escassez de água, assim como a poluição dos rios, é um problema comum para boa parte da população mundial, e a nível nacional, mais especificamente para os habitantes da região do Agreste e Sertão pernambucanos. Portanto, é necessária a busca por soluções para o tratamento e reutilização de efluentes e tecnologias de dessalinização para água salobra ou salgada. Neste trabalho foram propostas modificações em dois tipos de membranas comerciais de microfiltração distintas: ésteres de celulose mistos (MCE) e poliamida (PA) com o óxido de grafeno (OG) nas membranas, a partir da filtração de uma solução aquosa de OG, com concentrações de 1 mg/l, 2,5 mg/l e 5 mg/l. Visto a necessidade de ser criada uma estabilidade mecânica na superfície modificada, realizou-se um processo conhecido como reticulação polimérica, utilizando álcool polivinílico (PVA) e ácido cítrico (AC) como agentes reticulantes, seguido de tratamento térmico para cura e ancoragem do polímero no sistema OG/membranas. Para análise morfológica e estrutural do óxido de grafeno, das membranas e dos compósitos fabricados, foram utilizadas as técnicas de caracterização: microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-X (DRX), termogravimetria (TG), espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR), espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis), além do teste de estabilidade para avaliação das superfícies modificadas. Pôde-se observar características como a morfologia e porosidade das membranas puras e modificadas, além de se estimar a espessura (entre 0,1 e 0,3 μm) das camadas de OG depositadas por MEV. Também se verificou, através de FTIR, a presença de grupos funcionais oxigenados tanto nas membranas quanto no óxido de grafeno. A aplicação das membranas, na descontaminação do corante azul de metileno (AM) e na dessalinização de soluções aquosas, deu-se pelo processo de filtração direta, com testes de rejeição e fluxo permeado. Para os corantes, foram obtidas rejeições máximas de >90% de AM e fluxo de 2 L/m².h com as membranas modificadas de MCE, e rejeição média próxima de 50%, e fluxo permeado de 5 L/m².h com as membranas de PA. Os testes iniciais de dessalinização, utilizando solução de Na₂SO₄, mostraram uma provável reação imediata entre o OG e os sais contido na água, e conseqüente remoção de parte da cobertura da membrana. A posterior reticulação inibiu esta remoção inicial, mas os resultados de ambos os testes não indicaram um percentual aceitável (>98%) de rejeição salina comparado a trabalhos de outros autores. A eficiência de reticulação entre PVA, AC e OG, através de ligações covalentes, foi averiguada com um teste comparativo de exposição ao ultrassom, nas membranas apenas modificadas com OG e nas reticuladas. Os resultados obtidos mostraram que as membranas reticuladas possuem maior estabilidade e aderência.

Palavras-chave: membrana; óxido de grafeno; ésteres mistos de celulose; poliamida; filtração.

ABSTRACT

The scarcity of water, as well as the pollution of rivers, is a common problem for a large part of the world population, and more specifically for the inhabitants of the Agreste and Sertão regions of Pernambuco, in Brazil. Therefore, it is necessary to search for solutions for the treatment and reuse of effluents and desalination technologies for brackish or salt water. In this work, modifications were proposed in two types of commercial microfiltration membranes: mixed cellulose esters (MCE) and polyamide (PA) with graphene oxide (OG) in the membranes, from the filtration of an aqueous solution of OG, with concentrations of 1 mg/l, 2.5 mg/l and 5 mg/l. Because of the need to create mechanical stability on the modified surface, a process known as polymeric crosslinking was carried out, using polyvinyl alcohol (PVA) and citric acid (AC) as crosslinking agents, followed by heat treatment to cure and anchor the polymer in the OG/membrane system. For morphological and structural analysis of graphene oxide, membranes and manufactured composites, the following characterization techniques were used: scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (DRX), thermogravimetry (TG), infrared spectroscopy by fourier transform (FTIR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), in addition to the stability test to evaluate the modified surfaces. It was possible to observe characteristics such as the morphology and porosity of pure and modified membranes, in addition to estimating the thickness of the deposited GC layers (ranging from 0.1 to 0.3 μm) by SEM. FTIR analysis also verified the presence of oxygenated functional groups on both, the membranes and graphene oxide. The application of the membranes, in the decontamination of the dye methylene blue (AM) and in the desalination of aqueous solutions, took place through the direct filtration process, with rejection and permeate flow tests. For dyes, maximum rejections of >90% AM and flux of 2 L/m².h were obtained with the modified MCE membranes, and average rejection close to 50%, and permeate flux of 5 L/m².h with the PA membranes. Initial desalination tests, using a Na₂SO₄ solution, showed a probable immediate reaction between the OG and the salts contained in the water, and consequent removal of part of the membrane cover. Subsequent crosslinking inhibited this initial removal, but the results of both tests did not indicate an acceptable percentage (>98%) of saline rejection as compared to other works. The crosslinking efficiency between PVA, AC and OG, through covalent bonds, was investigated with a comparative test of exposure to ultrasound, in membranes only modified with OG and in crosslinked ones. The results obtained showed that crosslinked membranes have greater stability and adherence.

Keywords: membrane; graphene oxide; cellulose mixed ester; polyamide; filtration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais indústrias que causam poluição com corantes ao meio ambiente (Traduzido).....	17
Figura 2 - Gráfico baseado na distribuição de água no planeta	20
Figura 3 - Monitoramento da seca na região nordeste no período de janeiro de 2020.....	21
Figura 4 - Principais polos têxteis no estado de Pernambuco.....	23
Figura 5 - Estrutura molecular do corante catiônico azul de metileno hidratado (adaptado).....	24
Figura 6 - Sistema de separação por membranas.....	26
Figura 7- Morfologia das membranas isotrópicas e anisotrópicas.....	27
Figura 8 – Estrutura molecular do (a) acetato de celulose e (b) nitrato de celulose.....	30
Figura 9 – Estrutura molecular da poliamida 66.....	31
Figura 10 – Sistema de filtração dead-end e cross-flow.....	32
Figura 11 - Alótropos do carbono (adaptado).....	33
Figura 12 - Distribuição hexagonal dos átomos de carbono na estrutura do grafeno.....	34
Figura 13 - Grupos funcionais na estrutura do óxido de grafeno.....	36
Figura 14 – Processo de reticulação PVA, ácido cítrico e óxido de grafeno.....	38
Figura 15 - Óxido de grafeno em filme obtido a partir da solução líquida.....	41
Figura 16 - Fluxograma do procedimento experimental das membranas.....	42
Figura 17 - Procedimento de reticulação da membrana de MCE ou PA.....	43
Figura 18 - Soluções diluídas de azul de metileno com 5ppm, 10ppm, 15ppm e 20ppm.....	43
Figura 19 - Picos de absorção máxima do corante azul de metileno para diferentes concentrações.....	44
Figura 20 - Curva de calibração do corante azul de metileno.....	44
Figura 21 - Fluxograma do preparo da solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4)	45
Figura 22 - Equipamento de filtração a vácuo utilizado nos testes de rejeição e permeabilidade do corante azul de metileno e sais.....	45
Figura 23 - DRX das amostras de óxido de grafeno e grafite.....	50
Figura 24 - (a) Análise de UV-Vis do óxido de grafeno, (b) diagrama de energia do óxido de grafeno (Traduzido).....	51
Figura 25 – Imagens de MEV do óxido de grafeno.....	52
Figura 26 – Imagens de MEV das membranas de ésteres de celulose mistos (MCE0OG) e poliamida (PA0OG) puras.....	53

Figura 27 - Histograma referente a variação de diâmetro da porosidade das membranas primitivas de ésteres de celulose mistos (vermelho) e poliamida (azul).....	54
Figura 28 - Membrana de (a) ésteres de celulose mistos e (b) poliamida puras e modificadas.....	55
Figura 29 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das membranas de ésteres de celulose mistos após a deposição de óxido de grafeno.....	56
Figura 30 - Análise de microscopia eletrônica de varredura das membranas de poliamida após a deposição de óxido de grafeno.....	57
Figura 31 - Membrana de (a) ésteres de celulose mistos pura e(b) poliamida puras reticuladas.....	58
Figura 32 – Análise de microscopia eletrônica de varredura das membranas reticuladas MCE0,1OG/RET e PA0,1OG/RET.....	59
Figura 33 – Análise de Infravermelho por transformada de fourier do óxido de grafeno, das membranas MCE0OG, MCE0,1OG, MCE0,1OG/RET e MCE0,1OG/AM.....	60
Figura 34 – Análise de termogravimetria do óxido de grafeno, álcool polivinílico e membranas de ésteres de celulose mistos e poliamida puras e com modificações.....	61
Figura 35 – Difração de raio-X do PVA e das membranas MCE0OG, MCE0,1OG/RET e MCE0,5OG.....	62
Figura 36 – Média dos resultados dos testes de permeação e fluxo para as membranas de ésteres de celulose mistos e poliamida.....	68
Figura 37 – Comparação dos espectros completos de absorção das membranas ésteres mistos de celulose e poliamida puras, modificadas e reticuladas após a filtração do corante azul de metileno. reticuladas após a filtração do corante azul de metileno.....	69
Figura 38 – Membrana pura (a) antes e (b) após o processo de filtração seguido da (c) solução permeada.....	70
Figura 39 – Membrana MCE0,5OG (a) antes e (b) após o processo de filtração seguido da (c) solução.....	70
Figura 40 – Membrana de MCE0,25OG (a) antes, (b) durante, (c) após a inserção da solução salina para o teste de filtração e (d) MEC0,1OG/RET durante o processo de filtração.....	74
Figura 41 - Teste de estabilidade com as membranas de ésteres de celulose mistos e poliamida (a) antes, (b) durante e (c) após o procedimento.....	75
Figura 42 - Análise de UV-Vis membranas de ésteres de celulose mistos e poliamida modificadas após o teste de estabilidade.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição de água doce nas regiões brasileiras.....	21
Tabela 2 - Processos de separação por membranas comerciais.....	28
Tabela 3 - Diâmetros dos íons hidratados das moléculas de sais presentes em água.....	29
Tabela 4 – Dados sobre o acetato e nitrato de celulose.....	30
Tabela 5 - Análise gravimétrica para determinação da concentração do óxido de grafeno em solução aquosa.....	40
Tabela 6 - Dados de rejeição de corante e fluxo permeado da vidraria utilizada nos testes de filtração.....	63
Tabela 7- Dados da rejeição de corante e fluxo permeado das membranas de ésteres de celulose mistos (MCE) modificadas com óxido de grafeno.....	64
Tabela 8 - Dados da rejeição de corante e fluxo permeado das membranas poliamida modificadas com óxido de grafeno.....	66
Tabela 9 - Dados da rejeição de corante e fluxo permeado das membranas de ésteres de celulose mistos e poliamida reticuladas.....	67
Tabela 10 – Comparativo de membranas sintetizadas para retenção do corante azul metileno.....	72

LISTA DE SIGLAS

AC	Ácido cítrico
AD DIPER	Agência de Desenvolvimento Econômico De Pernambuco
AM	Azul de metileno
ANA	Agência Nacional de Águas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DF	Departamento de Física
DQF	Departamento de Química Fundamental
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de raio-X
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia d Recursos Hídricos
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database (Inglês)</i>
FTIR	Infravermelho por Transformada De Fourier
MCE	Ésteres de Celulose Mistos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NF	Nanofiltração
OG	Óxido de grafeno
OI	Osmose inversa
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
OR	Osmose reversa
PA	Poliamida
PAN	Poliacrilonitrila
PES	Poliétersulfona
PSU	Polisulfona
<i>PSU</i>	<i>Practical Salinity Unit (Inglês)</i>
PTFE	Politetraflouretileno
PVA	Polivinil álcool
PVDF	Fluoreto de polividileno
SABESP	Companhia de Saneamento do Estado De São Paulo
TG	Termogravimetria

UACSA	Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho
UF	Ultrafiltração
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFRPE	Universidade Federal Rural de Pernambuco
UNICEF	Fundo das Nações Unidas Para à Infância
UV-VIS	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível
WWAP	<i>World Water Assessment Programme (Inglês)</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS.....	19
1.1.1 Objetivos específicos	19
2 REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1 ÁGUA, EFLUENTES TÊXTEIS E DESSALINIZAÇÃO	20
2.1.1 Distribuição de água no mundo e no nordeste brasileiro	20
2.1.2 Efluentes têxteis	22
2.1.2.1 Corante azul de metileno (AM).....	24
2.1.3 Dessalinização	24
2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	26
2.2.1 Sistemas de filtração	31
2.2.2 Modificações de membranas	33
2.2.2.1 Recobrimento com materiais de carbono	33
2.2.2.1.1 Grafeno.....	34
2.2.2.1.2 Óxido de Grafeno	35
2.2.3 Reticulação polimérica	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO (OG).....	39
3.1.1 Materiais utilizados	39
3.1.2 Procedimento experimental: Síntese do óxido de grafeno	39
3.2 OBTENÇÃO DA MEMBRANA.....	41
3.2.1 Materiais utilizados	41
3.2.2 Procedimento experimental: Síntese da membrana/OG	41
3.3 SÍNTESE DA MEMBRANA RETICULADA.....	42
3.4 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES.....	43
3.4.1 Corante azul de metileno (AM)	43
3.4.2 Solução salina	45
3.5 TESTE DE FILTRAÇÃO	45
3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	46
3.6.1 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis)	46
3.6.2 Difração de raio-X (DRX)	47
3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
3.6.4 Termogravimetria (TG)	48

3.6.5 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	48
3.6.6 Teste de estabilidade	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO.....	50
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	52
4.2.1 Membranas primitivas	52
4.2.2 Membranas modificadas com óxido de grafeno	54
4.2.3 Membranas reticuladas	58
4.3 TESTES DE FILTRAÇÃO COM CORANTE	62
4.4 TESTE DE SALINIDADE	73
4.5 TESTE DE ESTABILIDADE	75
5 CONCLUSÕES	78
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

As organizações mundiais, há alguns anos, alertam sobre a importância do consumo consciente e políticas de reutilização de águas domésticas, industriais e agrícolas. No ano de 2019 o Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF) por meio da Organização Mundial da Saúde (OMS) desenvolveu um relatório sobre recursos hídricos no qual notificam que mais de 2 bilhões de pessoas não tem acesso a água potável e 4,2 bilhões não dispõem de saneamento básico, causando graves consequências na qualidade de vida de grande parte da população global¹.

Os problemas crescem com a industrialização, de acordo com o *World Water Assessment Programme (WWAP)* da Organização das Nações Unidas (ONU), o setor é responsável pelo descarte de 300 a 400 toneladas de metais pesados, solventes, lodo tóxico e outros resíduos nos corpos das aquáticos². Samsami *et al.* (2020) baseados nos estudos de Gisi *et al.* (2016), montaram um gráfico (Figura 1) e informam quais são as principais indústrias que liberam corantes no meio ambiente, sendo as indústrias têxteis a responsável por mais da metade (54%) do descarte desse material, seguida pelas indústrias de tingimento (21%), indústria de papel e celulose (10%), indústria de curtumes e tintas (8%) e por fim, a indústria de fabricação de corantes (7%).

No Brasil, a região Nordeste é conhecida pelo baixo índice de disponibilidade de água, que ocorre pelo fato do clima no local ser predominantemente semiárido, caracterizado pela ausência de chuva, o que afeta diretamente o abastecimento de água (MARENGO, 2010).

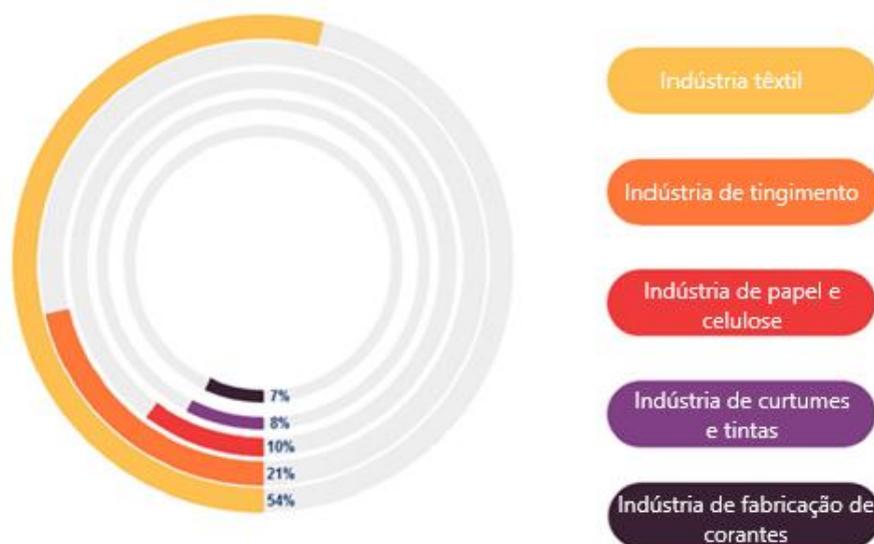
O Agreste pernambucano abriga diversas indústrias têxteis, onde este setor utiliza grande quantidade de água potável no processo de tingimento das roupas, sendo assim, o CONAMA estabelece normas descritas na Resolução N° 430/2011, que informam adequadamente como deverão ser feito o lançamento dos efluentes nos rios para não causar danos irreparáveis ao meio ambiente.

Mediante a circunstância apresentada, é fundamental a busca por soluções tecnológicas que possam suprir ao máximo a necessidade de água potável por meio do tratamento e reaproveitamento de efluentes, assim como o uso de processos de dessalinização.

¹ Disponível em: <https://www.paho.org/pt/noticias/18-6-2019-uma-em-cada-tres-pessoas-no-mundo-nao-tem-acesso-agua-potavel-revela-novo>. Acesso em 20 de abril de 2020.

² Disponível em: <https://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2013/CuidandoDasAguas-Solucao2aEd.pdf>. Acesso em 25 de abril de 2020.

Figura 1 – Principais indústrias que causam poluição com corantes ao meio ambiente (Traduzido).



Fonte: Samsami *et al.* (2020).

Pesquisadores traçam estratégias voltadas para a criação de alternativas tecnológicas que auxiliem no melhoramento da qualidade da água, sendo atualmente uma das mais exploradas o desenvolvimento de membranas seletivas para aplicação em sistemas de retenção de sais e poluentes para que haja purificação da água (CURTO; FRANZITTA; GUERCIO, 2021).

Desta forma, o trabalho teve como objetivo a utilização de membranas comerciais compostas de ésteres de celulose mistos (MCE) ou poliamida (PA) como substrato para a modificação, através da ancoragem de nanopartículas de óxido de grafeno (OG), e por fim a reticulação da membrana com polivinil álcool (PVA), através do método de filtração à vácuo. A membrana, também utilizada em sistema de filtração à vácuo, foi testada para a retenção de corante azul de metileno (AM) e sais sulfato de sódio (Na_2SO_4).

No primeiro capítulo do trabalho é apresentada a fundamentação teórica, que aborda os aspectos históricos, conceitos e aplicações dos princípios físicos e químicos sobre o material desenvolvido e o processo de separação por membrana.

A metodologia utilizada é abordada no capítulo dois, que mostra o processo evolutivo para a criação da membrana. Inicialmente, relata-se a obtenção do óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado, e em seguida, a utilização das técnicas de filtração à vácuo para a modificação da superfície da membrana, assim como para o processo de reticulação polimérica. Também são descritos os equipamentos de caracterizações utilizados.

O capítulo três discute os resultados obtidos nas análises morfológicas e estruturais da membrana, através das técnicas de caracterização: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e ultravioleta-visível (UV-Vis), termogravimetria (TG), difração de raio-X (DRX). Também são discutidos os resultados dos parâmetros avaliativos de desempenho: rejeição de corantes e sais nas soluções, permeabilidade e estabilidade das membranas.

Por fim, o último capítulo é dedicado à conclusão e sugestões para trabalhos futuros na utilização para o material modificado.

1.1 OBJETIVO GERAL

Objetivou-se a modificação de duas membranas comerciais com óxido de grafeno e posterior a reticulação polimérica para adesão do material de recobrimento. Por fim, o desempenho das membranas foi avaliado através de testes de filtração direta de soluções com corante e sais.

1.1.1 Objetivos específicos

- Obtenção do óxido de grafeno através do método de Hummers modificado.
- Modificação das membranas comerciais.
- Reticulação da membrana.
- Caracterização morfológica e de performance das membranas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho e ultravioleta-visível, difração de raio-X e termogravimetria.
- Avaliação da rejeição do corante azul de metileno e de sais sulfato de sódio (Na_2SO_4).
- Teste de reutilização das membranas.
- Teste de estabilidade das membranas.

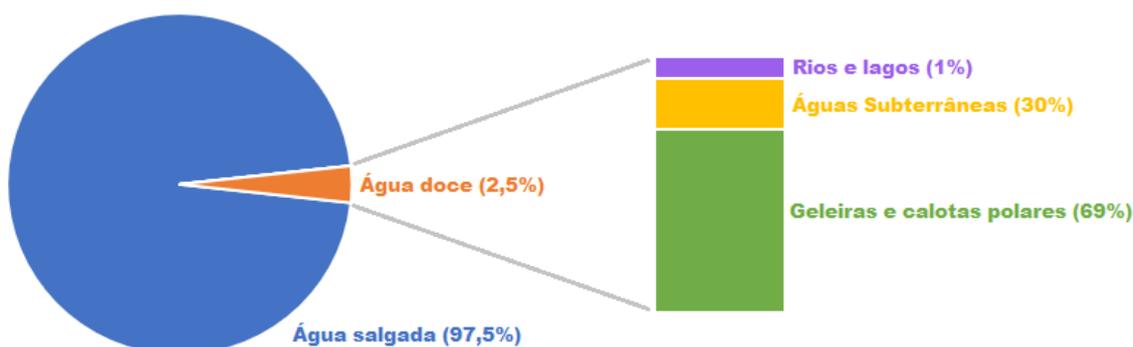
2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ÁGUA, EFLUENTES TÊXTEIS E DESSALINIZAÇÃO

2.1.1 Distribuição de água no mundo e no nordeste brasileiro

Cerca de 3/4 do planeta Terra é coberto por água, sendo ela um dos recursos naturais mais importantes para a existência dos seres vivos, no entanto a maior parte de água disponível é a água do mar, enquanto a água doce compõe apenas 2,5% do total (GLEICK, 1993). A água doce é a mais recomendada para o consumo em diversas atividades humanas (MIERZWA; HESPANHOL, 2005) pela menor quantidade de sais presentes na sua composição, porém, de acordo com a figura 2, 99% deste tipo de água é de difícil acesso por serem encontradas em geleiras, calotas polares ou por se localizarem abaixo do solo.

Figura 2 - Gráfico baseado na distribuição de água no planeta.



Fonte: Elaborado pela autora com base nos dados da Agência Nacional de Águas (ANA) (2020).³

Geograficamente a distribuição de água doce não ocorre de modo proporcional no mundo, tendo um agravante maior com o aumento populacional, mudanças climáticas, urbanização e expansão da agricultura e industrialização (HUBE, *et al.*, 2019). Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA) embora o Brasil possua cerca de 12% das reservas de água doce mundial, a região menos favorecida pela distribuição desta água localiza-se no Nordeste, como mostrado na tabela 1, onde, de acordo com Barros *et al.* (2008) faz com que esta região tenha maior carência de água do país. Outro fator importante alusivo à falta de água no território nordestino é o problema climático. A região é conhecida por possuir o

³ Disponível em https://arquivos.ana.gov.br/imprensa/publicacoes/fatosetendencias/edicao_2.pdf . Acesso em: 07 de janeiro de 2020.

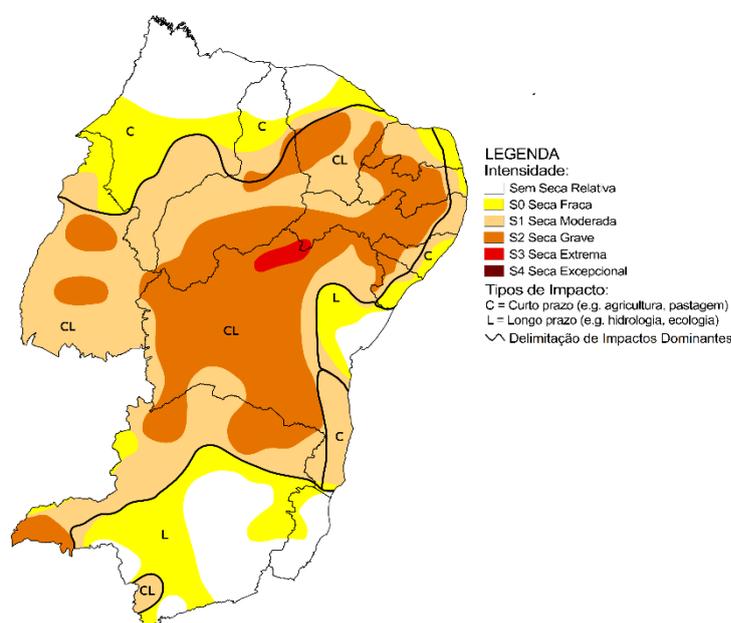
clima semiárido como predominante, o que justifica a carência de chuva recorrente na região, ocasionando conseqüentemente a seca (MARENGO, 2010), além disto, as elevadas temperaturas podem motivar a falta de abastecimento dos rios, açudes e outros aquíferos por causa da rápida evaporação (BEZERRA, 2002; VIEIRA, 2002). Com base nos relatórios da Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (Funceme) verificou-se que somente no mês de janeiro de 2020 ocorreram em maior parte do território nordestino secas moderadas ou graves. O monitoramento da seca é mostrado na figura 3.

Tabela 1 - Distribuição de água doce nas regiões brasileiras.

Região	Recursos hídricos
Norte	68,5%
Nordeste	3,3%
Centro-oeste	15,7%
Sul	6,5%
Sudeste	6%

Fonte: Elaborado pela autora com base em dados do Ministério do Meio Ambiente.⁴

Figura 3 - Monitoramento da seca na região nordeste no período de janeiro de 2020.



Fonte: Funceme (2020).

De acordo com a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) o consumo de água ideal recomendado pela ONU para que uma pessoa consiga

⁴ Disponível em https://www.mma.gov.br/estruturas/secex_consumo/_arquivos/3%20-%20mcs_agua.pdf, acessado em 27 de abril de 2020.

suprir as necessidades de higiene e consumo é de 110 litros diários, porém este valor chega a ser superior a 200 litros diários em alguns estados brasileiros⁶. Apesar de estar na penúltima colocação de consumo e próximo ao valor de consumo ideal estabelecido pela SABESP, o estado de Pernambuco necessita adotar medidas que homogeneizem a distribuição de água em suas regiões mais afetadas pela seca, e para isso, a utilização do método de dessalinização de água salobra e tratamento de efluentes para o reaproveitamento podem ser alternativas efetivas para solucionar a problemática.

Atualmente, boa parte das lavanderias do Agreste pernambucano adotam as tecnologias físico-químicas de coagulação, floculação e decantação para o reaproveitamento de água pelo seu baixo custo, em contrapartida estas técnicas apresentam alta produção de impurezas como o lodo, o que as tornam não vantajosas (SANTOS, *et al.*, 2012)

2.1.2 Efluentes têxteis

Grande parte da econômica da região Agreste no estado de Pernambuco provém dos polos têxteis, a região também abriga as indústrias do ramo nas cidades de Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe (Figura 4), segundo a Agência de Desenvolvimento Econômico de Pernambuco (AD Diper) o setor arrecada cerca de R\$ 6 bilhões por ano⁷. O setor é responsável por grande consumo de corantes e pigmentos para a coloração das confecções. Esses materiais em sua maioria são dissolvidos em água, além de alguns destes materiais serem de difícil degradação, o que exige o desenvolvimento de tecnologias para a purificação e tratamento dos efluentes provenientes destas indústrias. O processo industrial acarreta a ascensão econômica da região na qual as indústrias estão situadas, em contrapartida, quando não existem medidas de prevenção ambiental a fabricação e consumo de produtos, podem causar impactos na natureza em escala irreversível (CHEQUER, *et al.*, 2013).

De acordo com Zanoni e Yamanaka (2016), os corantes são comumente empregados em diversas aplicações como indústrias têxteis, alimentícios, cosméticos, farmacêuticos e outros, também sendo facilmente confundidos com outros elementos que alteram a cor de um dado elemento, sendo assim, a sua definição pode ser transcrita como:

⁶ Disponível em:

<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=595#:~:text=De%20acordo%20com%20a%20Organiza%C3%A7%C3%A3o,mais%20de%20200%20litros%2Fdia>. Acesso em: 09 de março de 2020.

⁷ Disponível em: <https://www.addiper.pe.gov.br/index.php/camara-setorial-textil-e-de-confeccoes-e-oficialmente-formada-em-caruaru/>. Acesso em 27 de abril de 2020.

Os corantes são substâncias naturais obtidas a partir de fontes naturais ou de maneira sintética, de origem orgânica ou inorgânica, e empregados com o propósito de colorir substratos diversos... são em geral, solúveis em água, sendo aplicado de maneira direta, possuindo afinidade com o substrato no qual será aplicado. (ZANONI; YAMANAKA, 2016, p. 16).

Com a alta demanda por este componente, são produzidos em média 10 000 corantes têxteis diferentes baseados em um índice de cores, o que resulta em uma produção de quase 70 000 toneladas de corantes em todo o mundo (HAI; YAMAMOTO; FUKUSHI, 2007; VELUSAMY, *et al.*, 2021).

Figura 4 - Principais polos têxteis no estado de Pernambuco.



Fonte: Jornal Leia Já.⁸

O despejo de resíduos domésticos e industriais sem tratamento adequado em bacias fluviais, como por exemplo o despejo de efluentes de corante sem tratamento prévio, podem ter impactos negativos no ecossistema, como as mudanças de coloração característica, diminuição da oxigenação ou até mesmo a extinção de peixes. Outras características dos corantes é que alguns deles são conhecidos por serem tóxicos, cancerígenos, de difícil degradação, resistentes a luz e mutagênicos (CHEQUER, *et al.*, 2013).

Políticas de reuso são adotadas pela maioria das empresas, utilizando as tecnologias de para reaproveitamento da água. O lançamento (descarte) dos efluentes têxteis são regidos pela Portaria N° 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) do ano de 2011.

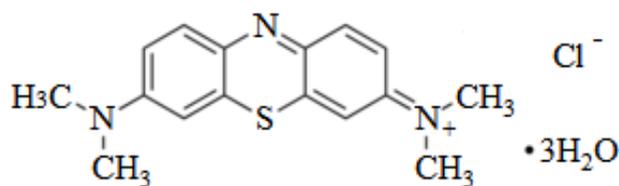
⁸ Disponível em <http://especiais.leijaja.com/descosturandoacrise/materia1.html>. Acesso em: 30 de maio de 2020.

Além disto, os efluentes têxteis podem ser um problema, pois apresentam alta solubilidade em água devido a moléculas aromáticas presentes em suas estruturas que dificulta a adsorção em materiais sólidos, baixa degrabilidade, alto volume de Demanda Química de Oxigênio (DOQ), cor, pH (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013) e turbidez. Assim sendo, os efluentes têxteis não se restringem apenas aos corantes, mas também aos sais, sabão e íons metálicos presentes (SHARMA; SAXENA; GAUR, 2014).

2.1.2.1 Corante azul de metileno (AM)

O azul de metileno (AM) é um corante classificado como fenotiazínico, catiônico, com fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$, massa molar de 373,92 g/mol, cujo comprimento de absorção máxima na região visível do espectro eletromagnético pode variar de 660-665 nm (IMRON, *et al.*, 2019; XIAO, *et al.*, 2007), podendo ser encontrado na sua forma não hidratada. É um composto aromático heterocíclico com estrutura molecular representada na figura 5, solúvel em água e comumente utilizado em tingimento de tecidos, como indicador e em diversas aplicações farmacológicas, geralmente comercializado em pó ou em soluções diluídas.

Figura 5 - Estrutura molecular do corante catiônico azul de metileno hidratado (adaptado).



Fonte: Sigma-Aldrich.⁹

2.1.3 Dessalinização

A dessalinização é descrita como um processo que consiste na remoção de sólidos dissolvidos (sais) presentes na água. Os primeiros relatos sobre o uso desta técnica são datados no século XVI pelo marinheiro Sir Richard Hawkins, que detalhou a aplicação da dessalinização solar da água do mar enquanto estava em alto para a sobrevivência de toda a frota de marinheiros a bordo. Em 1928, Curaçao instala a primeira usina dessalinizadora do mundo, produzindo 50m³ de água por dia (DA SILVEIRA *et al.*, 2015).

⁹ Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/m9140>. Acesso em: 31 de janeiro de 2021.

A acessibilidade reduzida a recursos hídricos vinculada ao aumento populacional são um dos fatores que fazem com que diversos países recorram à implementação desta tecnologia de sistemas de dessalinização em seu território, tornando-a uma técnica promissora (GAO, et al., 2017). Os maiores usuários desta tecnologia são os países encontrados no Oriente Médio, União Europeia e os Estados Unidos da América. Tomando como exemplo os países usuários desta tecnologia, pesquisadores de várias nações estudam maneiras de melhoramento e redução de custos para que possam expandir o acesso da água potável para a população menos favorecida, tendo como essência, a dessalinização ou o reaproveitamento de águas residuais domésticas (WILCOX, et al., 2016), agrícolas (AL SALEM; ABOUZOID, 2006) e industriais (SUN et al., 2019).

Segundo Da Silveira et al. (2015), no Brasil o primeiro teste com dessalinização foi realizado utilizando o método de destilação solar em 1970 pelo Instituto Tecnológico da Aeronáutica. No ano seguinte que a planta dessalinizadora de Curaçao havia conseguido aumentar a sua produção de água para 20.000 m³/dia. A Petrobras em 1987 iniciou o uso de dessalinização por osmose reversa em suas plataformas marítimas e na ilha de Fernando de Noronha em 1999 (DA SILVEIRA et al., 2015). Atualmente, nove estados brasileiros já utilizam o método de dessalinização por osmose reversa com membranas, o que impulsionou a criação do projeto da maior planta brasileira dessalinizadora, que será construída na Praia do Futuro, no estado do Ceará. A construção tem como objetivo o combate a crise hídrica do estado¹⁰.

Entender os diferentes tipos de águas existentes é importante para a escolha de qual tipo de água será obtido pós processo dessalinizador, com isto a classificação é feita de acordo com a porcentagem de sais presentes em sua composição, sendo regida pelo CONAMA através da resolução n° 357 Art. 2° do ano de 2015 que usa as seguintes definições:

- I. águas doces: águas com salinidade igual ou inferior a 5%;
- II. águas salobras: águas com salinidade superior a 5% e inferior a 30%;
- III. águas salinas: águas com salinidade igual ou superior a 30%;

Além das definições da água em relação ao percentual salino, a resolução do CONAMA N° 357 estabelece a classificação dos corpos de água, sua utilização, padrões de qualidade e lançamento de efluentes.

¹⁰ Disponível em <https://www.ceara.gov.br/2020/01/13/maior-usina-de-dessalinizacao-do-brasil-sera-construida-no-ceara/>. Acesso em 04 de setembro de 2020.

A salinidade é um parâmetro conhecido como a concentração total de sólidos dissolvidos em uma solução aquosa (água do mar), tendo a sua unidade de medida em gramas por litro (g/l), também sendo utilizado por alguns pesquisadores a *Practical Salinity Unit* (PSU), que é baseada na concentração (g/kg), sendo seu cálculo relacionado de forma direta com a condutividade elétrica da água (MILLERO, *et al.*, 2008).

Os métodos de dessalinização mais usuais são divididos em processos térmicos, destilação a vácuo, congelamento e separação por membranas (DARRE; TOOR, 2018), este último será discutido no próximo tópico e utilizado neste trabalho.

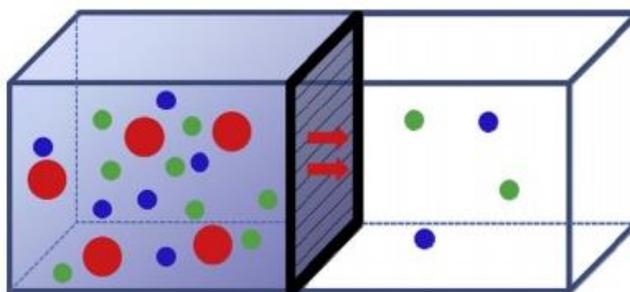
2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Apesar de múltiplas aplicações com membranas estarem presentes em diversas aplicações do dia a dia, o conceito do que é uma membrana e funcionamento pode ser algo pouco trivial para alguns, portanto de acordo com Ho e Sirkar (1992), podemos dizer que:

“O processo de membrana requer duas fases principais fisicamente separadas por uma terceira fase, a membrana. A membrana é uma interfase entre as duas fases principais. Podendo ser uma fase homogênea ou uma coleção de fases heterogêneas. A fase de membrana pode ser qualquer das combinações seguintes: sólido não poroso, sólido microporoso ou macroporoso com um fluido (líquido ou gás) nos poros, uma fase líquida com ou sem uma segunda fase ou um gel. A fase de membrana é quase sempre fina quando comparada com a dimensão das fases de massa em pelo menos duas outras direções (HO; SIRKAR, 1992, p. 3-4).

Um esquema de sistema simples de separação por membranas é representado através da figura 6.

Figura 6 - Sistema de separação por membranas.



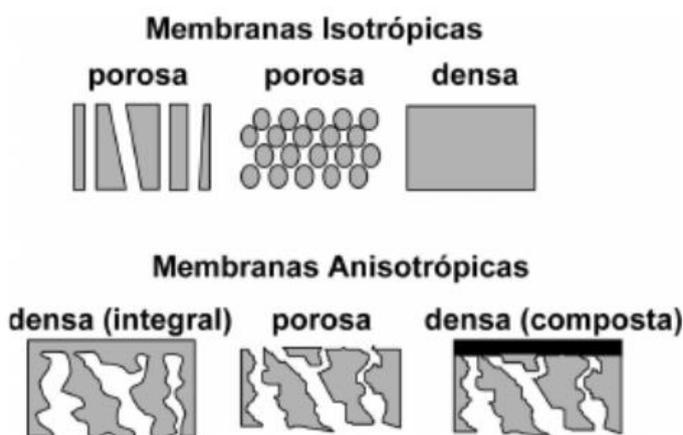
Fonte: Joshi *et al.* (2015).

Anadão (2010) explica que as membranas podem ser classificadas de acordo com os tipos de materiais empregados em sua fabricação, a estrutura, configuração, método de produção, regime de separação e aplicação.

As membranas podem ser compostas por materiais inorgânicos, como metais e cerâmicas, e materiais orgânicos, que são as membranas preparadas comumente com polímeros; conforme Yalcinkaya *et al.* (2020), podem ter carga positiva, negativa, neutra ou bipolar. A escolha do material que irá compor a membrana é feita a partir das propriedades intrínsecas que devem ser apresentadas na execução do processo de filtração. Por exemplo, membranas a base de materiais inorgânicos são caracterizadas por ter alto desempenho em altas temperaturas, resistência mecânica, resistência ao *fouling* (incrustação) e concentração de polarização, possuindo alto valor de mercado e alta durabilidade. Em contrapartida, as membranas à base de polímeros são vendidas por preços muito menores que as inorgânicas, tendo seu desenvolvimento mais fácil e simples. Dependendo da escolha do material, a membrana pode apresentar resistência mecânica mais baixa, degradação em temperaturas elevadas e pode ocorrer o aumento da concentração de polarização e incrustação.

Para Habert, Borges e Nobrega (2006), assim como citado anteriormente, as membranas são classificadas de acordo com a sua morfologia e característica, podendo ter sua estrutura dividida nos tipos densas e porosas, além de uma subdivisão em isotrópicas (simétrica ou assimétrica) e anisotrópicas, conforme ilustradas na figura 7.

Figura 7 - Morfologia das membranas isotrópicas e anisotrópicas.



Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006).

Para que o processo de separação por membrana funcione é necessário que haja uma força motriz no sistema, sendo gerada através do gradiente de potencial químico (pressão e

concentração) e/ou gradiente de potencial elétrico (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Além dos citados anteriormente, outros fatores podem influenciar diretamente o funcionamento das membranas são a transferência de massa no seio do líquido, difusão no seio do líquido, difusão entre os poros das membranas, podendo ser ressaltado que os solutos nos processos de difusão também podem percorrer meios gasosos, no qual os gases se difundem mais rápido que os líquidos, e em sólidos (CREMASCO, 2019).

A escolha dos materiais poliméricos para compor as membranas orgânicas em geral são baseadas em diversos parâmetros, sendo os principais deles a aplicação final do material, porosidade, resistência química da membrana e incrustações (WARSINGER, *et al.*, 2017). Se a seleção do tipo de material da membrana for inadequada ou incorreta, irá afetar diretamente a permeabilidade e retenção de poluentes,

Os processos de separação por membranas podem ser classificados de acordo com a porosidade e espécies de materiais que serão retidos, conforme descrito na tabela 2.

Tabela 2 - Processos de separação por membranas comerciais (adaptado).

Processo	Dimensões dos Poros	Força Motriz	Material Retido	Material Permeado	Aplicações
Microfiltração (MF)	0,05 a 5 μm	ΔP (0,5 - 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500k Da (0,01 μm).	Água e sólidos dissolvidos.	Esterilização bacteriana; clarificação de vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	3 a 50 μm	ΔP (1 - 7 atm)	Colóides, Macromoléculas; Massa molar > 5.000 Da.	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar.	Fracionamento/concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos.
Nanofiltração (NF)	0,9 a 3 nm	ΔP (5 - 25 atm)	Moléculas de massa molar. Média 500 < MM < 2.000 Da.	Água, sais e moléculas de baixa massa molar.	Purificação de enzimas; bioreatores a membrana.
Osmose Inversa (OI)/ Osmose Reversa (OR)	0,1 a 1 nm	ΔP (15 - 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão.	Água (solvente).	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas.

Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006).

A aplicabilidade de cada processo utilizado na tabela 2 varia de acordo com qual tipo de poluente é necessário reter e o seu tamanho, como por exemplo a osmose reversa (ou inversa) que é frequentemente utilizada na a retenção de sais em sistemas de separação líquido-líquido. Isto ocorre pelo fato de que nos processos de dessalinização o ideal é que a porosidade dos filmes e das membranas tenha valor menor que o diâmetro dos íons hidratados dos sais presentes na água (material suspenso) e maior que a molécula de H₂O (material permeado) (LI; ZHU; ZHU, 2019). Na tabela 3 são relatados os valores de diâmetro da molécula de água e de alguns íons de sais presentes em solução salina.

De acordo com Wagner (2001), o processo de osmose inversa (OI) pode ser facilmente confundido com a nanofiltração (NF). Porém na aplicação de NF os materiais suspensos após o processo de filtração são os íons divalentes, e de maneira oposta, os íons monovalentes são permeados. É evidente que os processos de separação por membranas em NF e OI são efetivos na retenção de moléculas de corantes, sendo bastante utilizados na purificação da água contendo este contaminante (ABID; ZABLOUK; ABID-ALAMEER, 2012).

Tabela 3 - Diâmetros dos íons hidratados das moléculas de sais presentes em água.

Íons	Diâmetro (Nm)
H ₂ O	0,275
Na ⁺	0,716
Li ⁺	0,764
K ⁺	0,662
Mg ²⁺	0,856
Ca ²⁺	0,824
F ⁻	0,704
Cl ⁻	0,664
Br ⁻	0,660

Fonte: Li, Zhu e Zhu (2019).

O mercado está aquecido para os processos de separação por membranas. De acordo com Yalcinkaya *et al.* (2020), de 2018 à 2023 a microfiltração deve movimentar cerca de \$3,7 bilhões, já a ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa cerca de \$2920 milhões, \$845,2 milhões e \$12,15 bilhões até 2025, respectivamente.

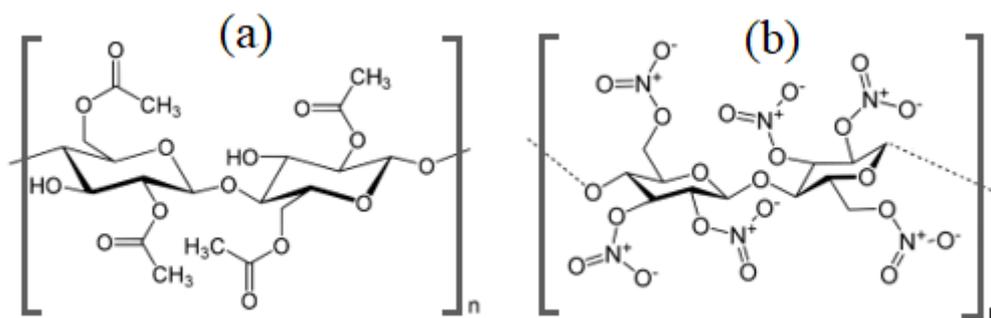
Para as membranas comerciais do tipo orgânicas, os polímeros mais utilizados e encontrados a venda são ésteres de celulose mistos (MCE), acetato de celulose, nitrato de celulose, poliamida (PA), polisulfona (PSU), poliétersulfona (PES), poliacrilonitrila (PAN),

fluoreto de polivinidileno (PVDF), politetrafluoretileno (PTFE), podendo estes ser encontrados com hidroflicidade ou hidrofobicidade.

A fabricação das membranas poliméricas feitas de ésteres de celulose mistos ocorrem da mistura de nitrato e acetato de celuloses (nitrocelulose), sendo considerados como um polímero semissintético (EDGAR, *et al.*, 2001), possuindo este devido ao NO₂ funcionalizado com o nitrogênio preso diretamente no carbono (SAUNDERS; TAYLOR, 2006). A estrutura molecular dos ésteres de celulose mistos é mostrada na figura 8, no qual nota-se que o éster contém grupos de nitrato com oxigênios ligados entre os carbonos na coluna do polímero e do nitrogênio do nitrato (SAUNDERS; TAYLOR, 2006).

Além das aplicações deste material em membranas de separação (EDGAR, *et al.*, 2001), a tabela 4 mostra algumas outras aplicações para o acetato e nitrato de celulose.

Figura 8 – Estrutura molecular do (a) acetato de celulose e (b) nitrato de celulose.



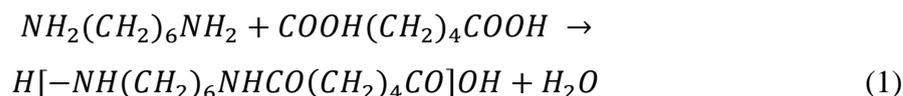
Fonte: Autora (2021).

Tabela 4 – Dados sobre o acetato e nitrato de celulose.

Produto	Produção mundial (tonelada/ano)	Grupo funcional	Grau de funcionalização	Solubilidade	Aplicações
Acetato de celulose	900 000	- C(O)CH ₃	0,6 - 0,9 2,2 - 2,7 2,8 - 3,0	Água Acetona Clorofórmio	Revestimentos, filmes, membranas, fibras para tecidos.
Nitrato de celulose	200 000	-NO ₂	1,8 - 2,0 2,0 - 2,3	Etanol Metanol Acetona	Membranas e explosivos.

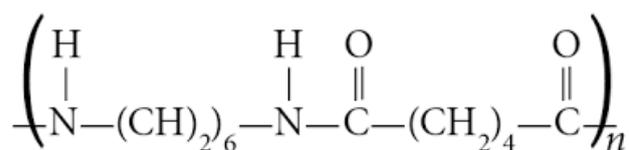
Fonte: Ferreira (2018).

A poliamida é um polímero bastante conhecido, esta fibra sintética foi desenvolvida na DuPont em 1928 por Wallace Corothers, também sendo conhecida como *Nylon*. Elas são preparadas através de ácido dicarboxílico e diaminas ou de ácido ω -aminocarboxílico, (KINOSHITA, 1959). Um dos integrantes desta categoria é a poliamida 66 que tem sua estrutura molecular representada na figura 9. O Nylon 66 é sintetizado a partir da reação de diaminas e diácidos seguindo a reação descrita abaixo em (1) (DEOPURA, *et al.*, 2008):



Este polímero possui diversas aplicações na produção de fibras sintéticas (DEOPURA; PADAKI, 2015), membranas poliméricas (ZENI, *et al.*, 2008), fibras automotivas (ERIKSSON, *et al.*, 1997) e muitas outras aplicações.

Figura 9 – Estrutura molecular da poliamida 66.



Fonte: Wikipédia (2021).¹¹

2.2.1 Sistemas de filtração

Neste tópico serão descritos quatro tipos de funcionamento das filtrações, sendo eles denominados osmose reversa, fluxo cruzado, pervaporação e eletrodialise.

A osmose reversa ocorre de maneira que é necessário que seja exercido uma diferença de pressão maior que a pressão osmótica (ANADÃO, 2010). Ao ser aplicada a força motriz, os compostos presentes no lado de alimentação do equipamento são direcionados a membrana seletiva com porosidade extremamente baixa, que por sua vez exerce a função de filtro e retém apenas as moléculas com diâmetros maiores que a sua porosidade.

Outros fenômenos que acontecem na retenção de solutos podem ocorrer frequentemente em processos de dessalinização ou separação por membranas são as ações da exclusão de Donnan intrinsecamente relacionados ao potencial elétrico entre as interações da barreira seletiva com os íons, no qual dependendo da natureza da membrana e soluto pode

¹¹ Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Poliamida>. Acesso em: 17 de abril de 2021.

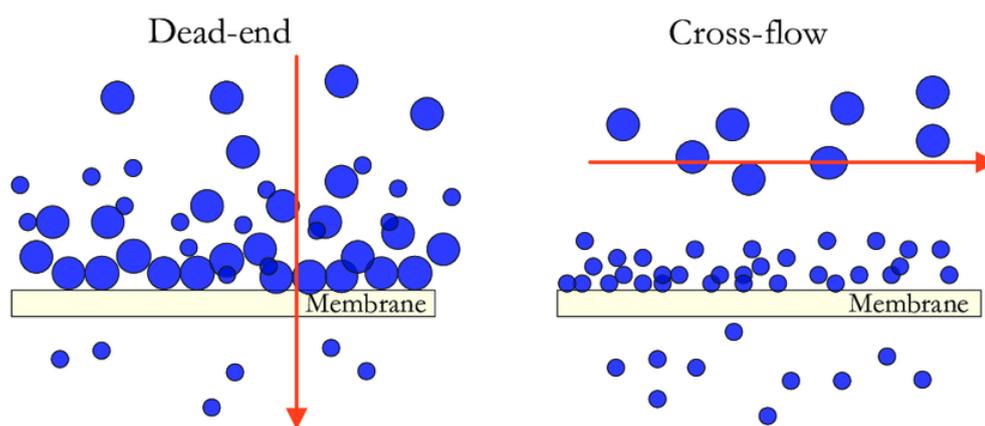
ocorrer interações eletrostáticas (TU; WANG; WANG, 2010), a forças secundárias (força de Van der Waals) e interações covalentes, estando estas duas últimas relacionadas ao mecanismo de adsorção, (Liu, *et al.*, 2008; SHEN; SHÄFER, 2014).

Outro fator que pode influenciar na baixa permeação e retenção dos solutos é a colmatação, que é o acúmulo de partículas sobre as membranas e bloqueia os poros ou a adsorção dos solutos (LAPOLLI, *et al.*, 1998), sendo assim, é de extrema importância escolher o tipo de filtração correta e eficiente para cada tipo de poluente.

A filtração direta (*dead-end*) e fluxo cruzado (*cross-flow*) são dois sistemas de filtrações clássicos, sendo descritos por Habert, Borges e Nobrega (2006). Ao ser trabalhado com solventes puros e sem interação com a membrana, em ambos os processos ocorre que o fluxo permeado para uma determinada pressão deverá ser constante com o tempo. Na filtração *dead-end* a solução que será filtrada passa de modo perpendicular a membrana (Figura 10), de modo que se cria um acúmulo de materiais suspensos (incrustados) na superfície da membrana, reduzindo o fluxo de permeação (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

No sistema *cross-flow* (Figura 10) a filtração do permeado ocorre de modo transversal a membrana e a suspensão escoia paralela à superfície da mesma (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Neste processamento pode acontecer a diminuição de material em suspensão na membrana ou a incrustação.

Figura 10 – Sistema de filtração *dead-end* e *cross-flow*.



Fonte: Ruiz-Garcia *et al.* (2017).

A pervaporação é habitualmente escolhida para a filtração de solventes orgânicos, podendo ser um processo mais barato ao ser comparado com outros. Este sistema pode ser definido como:

“É um processo no qual um componente fluido está permeando seletivamente através de uma membrana densa, conduzindo um gradiente parcial de pressão de vapor sendo recuperado em uma forma condensada como um líquido (BRÜSCHKE, (2006), p. 151).”

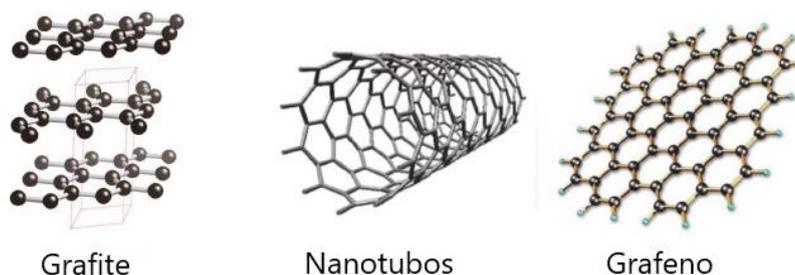
Descoberto em 1890, a técnica de eletrodialise é explicada por Shaposhnik e Kesore (1997) como um processo resultante das combinações de diálise e eletrólise. O funcionamento ocorre através da geração de um campo elétrico e consequente corrente elétrica na solução, aonde os cátions vão em direção ao cátodo e os ânions em direção ao ânodo, de modo a acontecer o processo de separação (SHAPOSHNIK; KESORE, *et al.*, 1997). Conforme Bernardes e Rodrigues (2014) a eletrodialise é bastante utilizada no tratamento de água salobra nos EUA, sendo requisitada devido à baixa incrustação, menor custo para concentrações de sais de até 5 000 ppm.

2.2.2 Modificação de membranas

2.2.2.1 Recobrimento com materiais de carbono

Até o ano de 1985, o carbono, que era conhecido apenas por possuir alotropia naturais de diamante (hibridização sp^3) e grafite (hibridização sp^2), passou a ter a um alótropo sintético, o fulereno, que foi descoberto por Kroto *et al.* (1985). Abriu-se assim caminho para estudos sobre a possibilidade de existência de outros alótropos sintéticos, e foram descobertos os nanotubos de carbono em 1994 e o grafeno em 2004, sendo este último discutido no tópico 2.2.2.1.1. Os alótropos são mostrados na figura 11. Segundo Hirsch (2010), os alótropos sintéticos citados anteriormente apresentam elétrons π totalmente conjugados, quasi-unidimensional ou bidimensional, o que fornece propriedades eletrônicas excelentes aos materiais devido a atividade redox.

Figura 11 - Alótropos do carbono (adaptado).



Fonte: Oganov *et al.* (2013).

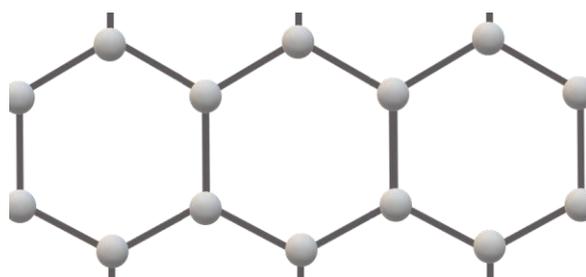
Devido a estrutura bidimensional 2D do grafeno, e este alótropo do carbono possuir excelentes propriedades mecânicas e térmica, ele tem despertado a atenção de cientistas para sua utilização no desenvolvimento de membranas.

2.2.2.1.1 Grafeno

A terminologia “grafeno” foi utilizada pela primeira vez em 1962 por Boehma *et al.* (1962), através da junção do termo grafite com a dupla ligação dos carbonos -eno. Até o início do século XXI, o grafeno era um material conhecido apenas teoricamente, e ninguém houvera obtido em sua forma isolada. Entretanto, em 2004, Novolesov e Geim conseguiram isolar o grafeno dispondo apenas do grafite de um lápis comum e fita adesiva sob ação de uma força magnética, através da técnica de esfoliação. Em virtude deste experimento os cientistas conseguiram o prêmio Nobel de 2010 (PERREAULT; DE FARIA; ELIMELECH, 2015).

O grafeno é definido como um material bidimensional alótropo do carbono e derivado do grafite, que possui ligações sp^2 , e assim, a estrutura dos seus átomos de carbono estão dispostas hexagonalmente como favos de mel (Figura 12). A espessura de uma única folha é do tamanho de um átomo de carbono ($\sim 0,34$ nm), sendo um material transparente que apresenta propriedades excepcionais como a alta resistência (~ 130 GPa), módulo de Young (~ 1 TPa), condutividade elétrica (2×10^4 S/cm), condutividade térmica ($5\ 000$ W/mK), possuindo também outras propriedades únicas que atraem a atenção de diversos pesquisadores que o definem como o material do futuro (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017; YOUNG, *et al.*, 2012). Os métodos de obtenção do material são feitos a partir de microesfoliação mecânica ou química, além de deposição química a vapor (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010).

Figura 12 - Distribuição hexagonal dos átomos de carbono na estrutura do grafeno.



Fonte: Autora (2021).

Atualmente o grafeno e outros de seus derivados são objetos de estudo de diversas áreas científicas, além de serem empregados em diversas áreas tecnológicas e ambientais na descontaminação ambiental, para tratamento de água, por exemplo, (PERREAULT; DE FARIA; ELIMELECH, 2015). Eventualmente, pela dificuldade de obtenção em larga escala, o grafeno de poucas camadas é utilizado apenas em aplicações específicas, como por exemplo, indústria de componentes eletrônicos (CHOI *et al.*, 2010) e sensores de diversos gêneros (HILL; VIJAYARAGAHVAN; NOVOSELOV, 2011). Para aplicações que não necessitem da utilização do grafeno em sua forma isolada, torna-se mais viável a síntese química do óxido de grafeno (OG).

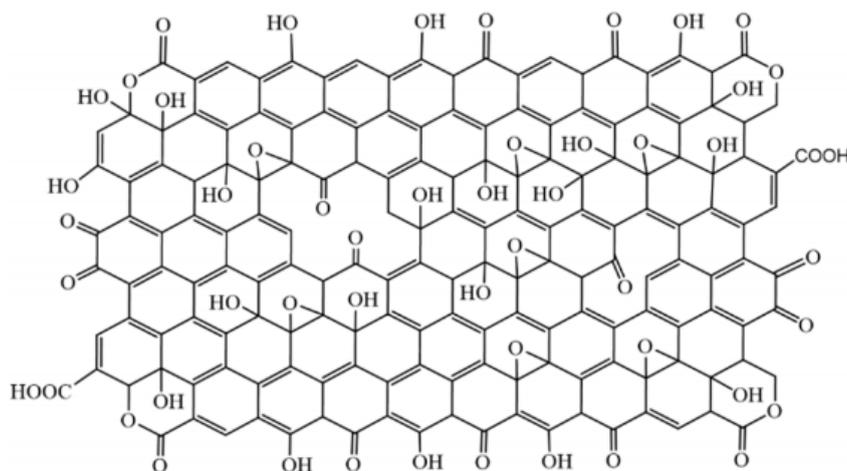
2.2.2.1.2 Óxido de Grafeno

O óxido de grafeno é um material obtido a partir da esfoliação do óxido de grafite, tendo bastante interesse devido a possibilidade de produção em larga escala e baixo custo. Existem diversas rotas das quais são possíveis a obtenção deste material oxidado, sendo as mais usuais feitas pelo método de Hummers convencional (HUMMERS; OFFEMAN, 1958) ou com modificações.

Após o processo oxidativo do grafite, a obtenção do material oxidado em 2D ocorre de modo que, a solução aquosa, ao ser colocada em um equipamento de ultrassom para exfoliação, haja a quebra das ligações secundárias entre as camadas do grafite, dando origem as folhas de óxido de grafeno. Estas, por sua vez, em contato com a água, se dispersam devido a existência de grupos funcionais de oxigênio ionizado presentes em seu plano basal (YEH, *et al.*, 2015).

Outra vantagem deste material está em suas propriedades estruturais, tais como a presença de grupos funcionais hidrogenados e epóxi em seu plano basal, carboxila e carbonila nas bordas (Figura 13) (SUK *et al.*, 2010). Também é relatado como um material hidrofílico, aniônico e com grande área superficial, sendo bastante utilizado por pesquisadores nas mais diversas aplicações (LI; ZHU; ZHU, 2019).

Figura 13 - Grupos funcionais na estrutura do óxido de grafeno.



Fonte: Aliyev *et al.* (2019).

Sendo assim, a aplicação óxido de grafeno como material compósito de membranas se mostra promissora, para a retenção de corantes de efluentes têxteis e retenção de sais de água salina. Morelos-Gomez *et al.* (2017) divulgaram em seus trabalhos a síntese de uma membrana de polisulfona preparada em solução de álcool polivinílico seguido da adição de óxido de grafeno e nanotubos de carbono, obtendo-se após a aplicação em filtração rejeições aproximadas de 85% e 96% para NaCl e corantes catiônicos, respectivamente.

Liu, Jin e Xu (2015), publicaram um artigo de revisão em que apresentam as vantagens do uso do óxido de grafeno em processos de separação por membranas através da pressão ou por pervaporação, além disto, o uso do grafeno apresenta melhoria na separação molecular em água e gases, no qual torna-se uma enorme vantagem o uso do material no desenvolvimento de membranas com camadas porosas, laminados e materiais compósitos a base de grafeno.

Membranas de polisulfona e poliamida modificadas com óxido de grafeno, utilizadas em sistemas de osmose direta, de modo que foram estudadas por Lin *et al.* (2020) na avaliação da rejeição e fluxo dos corantes Reativo Preto 5, Vermelho Ácido 114 e Vermelho Ácido 88, obtendo rejeições superiores a 96% para todos os poluentes, além de uma excelente recuperação de água ao ser comparada com a membrana primitiva.

A síntese de uma membrana aniônica a partir da reação de condensação entre o óxido de grafeno e 3-aminopropiltrimetoxissilano foi relada por Goel *et al.* (2021), onde os desempenhos de dessalinização foram avaliados e mostraram relação de remoção (RR_{NaCl}) de 47,23%, eficiência atual de 86% e consumo energético de $2,85 \text{ kWh.kg}^{-1}$ de NaCl.

Presumido *et al.* (2021), relataram a síntese de uma membrana de multicamadas e com grande área superficial (84 cm²) utilizando grafeno defeituoso, em sua aplicação final a membrana teve desempenho superior a 95% na remoção de NaCl e KCl na água salobra, além do fluxo permeado de 24,3 L/m².h.

Chen *et al.* (2021) sintetizaram membranas ultrafinas com poros subnanométricos por co-montagem de óxido de grafeno e polímero em substrato cerâmico, no qual apresentou fluxo de evaporação de até 472,3 ± 14,2 L/m².h e rejeição de 99,99% de NaCl entre as temperaturas de 20~70°C e pressão de 800 mbar.

2.2.3 Reticulação polimérica

A palavra polímero origina-se do grego, que significa “poli=muitos” e “meros=partes”. Os polímeros podem ser de origem orgânica, dos quais são derivados de hidrocarbonetos, ou de origem inorgânica. São compostos por macromoléculas com vários meros, que são a menor parte de um polímero (CALLISTER, 2000) e se ligam entre si por ligação covalente.

A classe dos polímeros é conhecida por possuir diversos integrantes, dando origem a variadas morfologias e microestruturas. Algumas das características intrínsecas relacionadas a estes materiais são as estruturas que ocorrem a partir de cadeias moleculares, de modo geral, as estruturas poliméricas podem ser do tipo linear, ramificada, com ligações cruzadas ou em rede (CALLISTER, 2000).

Um dos processos mais conhecidos realizados nos polímeros é a reticulação polimérica ou *crosslinking*. De acordo com Tillet, Boutevin e Ameduri (2010), os tipos de *crosslinkings* podem ser a reticulação covalente, ligações iônicas e reticulação física (Van der Waals), nos quais a reatividade e a taxa de reação são controladas por meio da temperatura, radiação, reagentes externos (gases) ou processamento.

Canevarolo Junior (2002), explica que o processo de reticulação covalente ocorre através da união entre duas ou mais cadeias poliméricas através da criação de uma ponte de átomos entre elas, todos ligados por ligação covalente, criando-se cadeias cruzadas ou em rede com alta massa molar, sendo na maioria das vezes um processo irreversível. Este método vem ganhando destaque pelo fato de criar termoestabilidade e aumento da resistência mecânica e outras características particulares no material (SONG; WANG, 2020).

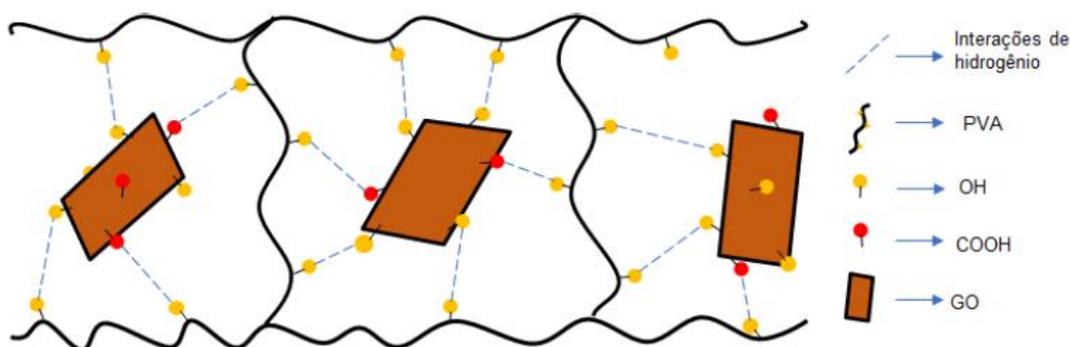
Um dos polímeros utilizados em reticulação é a resina chamada álcool polivinílico (PVA), que é um polímero sintético, termoplástico e biodegradável, sendo ele solúvel em

água devido à presença de grupos de hidroxila na matriz polimérica (JAIN; SINGH; CHAUHAN, 2017), possuindo resistência térmica e química, alta permeabilidade de água e com propriedades anti-incrustante devido a sua polaridade (BOLTO, *et al.*, 2009). Por ser de baixa toxicidade, o PVA é bastante utilizado em aplicações médicas, embalagens de alimentos, agrícolas (KHORAMABADI, *et al.*, 2020), industriais e materiais compósitos (JAIN; SINGH; CHAUHAN, 2017).

Atualmente alguns pesquisadores estudam o processo de reticulação do PVA com ácido cítrico (AC), que é um ácido orgânico muito importante, tendo produção global estimada em 1,4 milhões de toneladas em 2004 (SOCCOL, *et al.*, 2006). Além disto, pode ser produzido por reações enzimáticas (ciclo de Krebs) em humanos e animais, gerando energia através da oxidação de gorduras, proteínas e carboidratos (APELBLAT, 2014). Este ácido possui fórmula molecular $C_6H_8O_7$, com ampla aplicação em indústrias alimentícias, farmacêuticas, cosméticos e de higiene pessoal.

Como agente reticulante, o ácido cítrico pode ser bastante efetivo no processo de reticulação do PVA, promovendo uma reação com as cadeias de grupos de hidroxilas do polímero por meio de reações de esterificação, gerando um melhoramento nas propriedades mecânicas e estabilidade na água (JOSE; AL-HARTHI, 2017; DO NASCIMENTO, *et al.*, 2020). A figura 14 representa o processo de reticulação que acontece entre o PVA, ácido cítrico e o óxido de grafeno através de interações de hidrogênio, hidroxilas e carboxilas.

Figura 14 – Processo de reticulação PVA, ácido cítrico e óxido de grafeno.



Fonte: Silva (2019).

É notável que, na figura 14, os grupos COOH (carboxilas) na borda do OG interagem com o PVA também por reação de esterificação, o que possibilita a ancoragem a do polímero no material (SALAVAGIONE; GOMEZ; MARTINEZ, 2009). Esta singularidade apresentada pelos elementos citados anteriormente abre possibilidades para criação de novos materiais para aplicações tecnológicas e ambientais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão relatados todos os materiais e sínteses utilizados para a modificação e reticulação das membranas, bem como as técnicas de caracterizações que foram utilizadas na análise morfológica e avaliação do desempenho.

3.1 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO (OG)

3.1.1 Materiais utilizados

Os materiais utilizados para obter o óxido de grafeno foram 1,0g grafite (adquirido em Sigma Aldrich 282863 – 99,5% de pureza, tamanho da partícula 20 μ m), 25,0mL de ácido sulfúrico concentrado (adquirido em Nova Química 95,0 -98,0%), permanganato de potássio (KMnO₄ 100%, adquirido em Merck), água destilada, peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 30%, adquirido em Vetee), Ácido clorídrico (3%), Béquer de 500mL.

3.1.2 Procedimento experimental: Síntese do óxido de grafeno

O método de Hummers modificado foi realizado seguindo o mesmo procedimento feito por Nogueira (2019). Inicialmente foi adicionado 1,0g de grafite no béquer de 500 ml, em seguida 25,0 ml de ácido sulfúrico. Após a solução ter sido preparada, o béquer foi colocado em banho de gelo e deixado sob agitação para que atingisse a temperatura aproximada de 10°C. Ao alcançar a temperatura, adicionou-se 3,0g de permanganato de potássio vagarosamente de modo em que a temperatura não aumentasse drasticamente. Ao final da adição, o béquer foi retirado do banho de gelo e deixado em agitação por 24 horas em temperatura ambiente.

Após passado o tempo de agitação, adicionou-se lentamente 46 ml de água destilada, em seguida fez-se adição rápida de 140 ml de água destilada e 10 ml de peróxido de hidrogênio. A solução em suspensão tornou-se amarelada, com um material de cor marrom decantado no fundo.

Por último, foram colocados 30 ml de ácido clorídrico (3%) para remoção de impurezas presentes na solução. Ao final do procedimento, o material final foi colocado em tubos *falcon* e centrifugado (Modelo DTR-16000, potência de 800W) a 9000 rpm por 15 min. O material decantado remanescente nos tubos foi lavado com água deionizada e centrifugado várias vezes (9 a 10 vezes), até atingir entre pH 5-6. Para a exfoliação do óxido de grafite em óxido de

grafeno, a solução foi colocada no equipamento de banho de ultrassom (Elma - E 60 H, 500W de potência) por 1 hora e 30 minutos. A análise gravimétrica foi realizada com a pesagem de alíquotas de 10 ml da solução de OG tiradas da

superfície (A), do meio (B) e do fundo (C) do recipiente, vertidas em placas de Petri e em seguida colocadas na estufa secadora (Solab – Modelo SL 100) por 3h em uma temperatura média de 80°C. Após secas, as amostras foram pesadas novamente para obtenção da concentração média (g/l). Verificou-se que a solução de OG obtida inicialmente possuía concentração média aproximada de 2 g/l de OG, como mostrado na tabela 5. Esta concentração mostrou-se homogênea no volume e extremamente alta, o que explica a formação de um líquido viscoso.

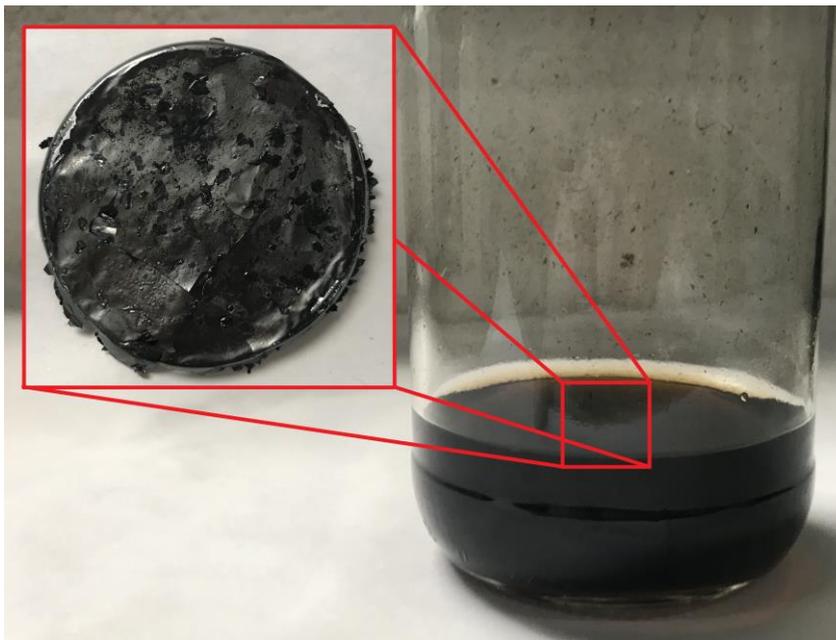
Tabela 5 - Análise gravimétrica para determinação da concentração do óxido de grafeno em solução aquosa.

	Vidraria (g)	Vidraria/OG seco (g)	OG (g)	Concentração (g/l)
A	13,333	13,352	0,019	1,9 ± 0,1
B	13,14	13,074	0,018	1,8 ± 0,1
C	12,594	12,612	0,018	1,8 ± 0,1

Fonte: Autora (2021).

Consequentemente, foi necessário a diluição de parte da solução para obtenção de uma concentração de 0,25 g/l, mais adequado a ser usado como solução padrão para a confecção das membranas (SUN, Jiawei et al., 2020). Em um béquer, a solução com 0,25 g/l de OG (Figura 15) foi levada para a exfoliação mecânica no banho de ultrassom (Nova – Modelo NI 1206, potência de 100W) por 1,5h. A ampliação na figura 15 é referente ao filme de óxido de grafeno obtido para análise em alguns equipamentos de caracterizações que não permitem a utilização de soluções em estado líquido, sendo assim, 10 ml de OG foram colocados em placas de Petri e levados para a estufa por 3h e 65h, obtendo-se assim o material no estado sólido.

Figura 15 - Óxido de grafeno em filme obtido a partir da solução líquida.



Fonte: Autora (2021).

3.2 OBTENÇÃO DA MEMBRANA

3.2.1 Materiais utilizados

Membrana comercial de ésteres de celulose mistos (MCE), com porosidade de $0,22\mu\text{m}$, e membrana comercial de poliamida (PA) com porosidade de $0,22\mu\text{m}$ (ambas adquiridas em Filtrilo), óxido de grafeno obtido anteriormente, Poli(Álcool Vinílico) PVA ($M_w \sim 30.000$), ácido cítrico (AC) ($0,05\text{g/l}$) (Adquirido em Merck) e água deionizada.

3.2.2 Procedimento experimental: Síntese da membrana/OG

A solução de óxido de grafeno diluída obtida que é relatada no tópico 3.1 foi utilizada para modificação das membranas de MCE e poliamida com concentração de 1 mg/L (MCE0,1OG) e (PA0,1OG/RET). Tais concentrações foram baseadas em estudos anteriores de Jiawei Sun et al. (2020). Cada solução (contendo 100 ml) foi exfoliada em beakers no equipamento de ultrassom (Nova – Modelo NI 1206, potência de 100W) por 30 minutos , e em seguida filtrada, através de um sistema de filtração à vácuo (QUIMIS – Modelo Q955P1, 160 W , com vácuo final de 584 mmHg), para a deposição do OG na membrana. O procedimento de modificação foi repetido para concentração $2,5\text{ mg/L}$ de óxido de grafeno (MCE0,25OG) e

(PA0,25OG), e também para uma membrana com concentração de OG de 5 mg/L (MCE0,5OG). A reticulação foi realizada a fim de se obter estabilidade mecânica no material modificado, de modo que o acréscimo dos polímeros PVA e o AC tornasse mais forte as interações entre OG e as membranas. Este método está ilustrado na figura 16.

Figura 16 - Fluxograma do procedimento experimental das membranas.

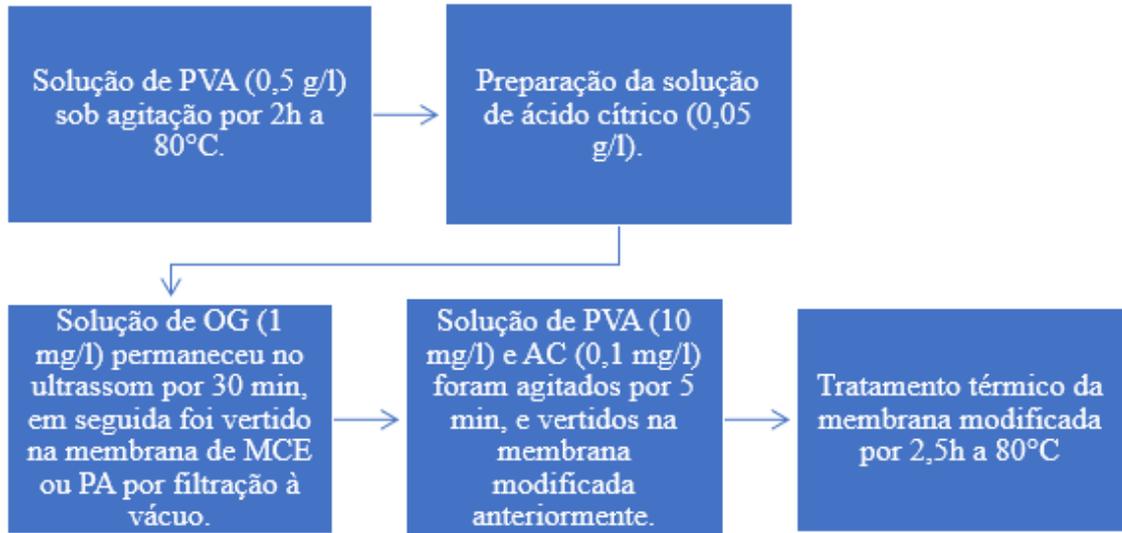


Fonte: Autora (2021).

3.3 SÍNTESE DA MEMBRANA RETICULADA

O PVA foi diluído em água deionizada para obtenção de uma solução padrão com concentração de 0,5 g/l, seguido de agitação mecânica por 2h a uma temperatura de aproximadamente 80°C. Também foi preparada uma solução padrão inicial de água deionizada com ácido cítrico (0,05 g/l). Uma solução de 50 ml de óxido de grafeno (1 mg/l) foi exfoliado no equipamento de ultrassom por 30 min e depositado na membrana de MCE ou PA. O segundo passo foi colocar sob agitação mecânica a solução de 50 ml de PVA (10 mg/l) e 50 ml de AC (1 mg/l) por 5 min. A solução agitada foi vertida na membrana já modificada com OG, utilizando-se o mesmo sistema de filtração à vácuo. Por fim a membrana permaneceu na estufa, para que ocorresse o processo de reticulação, por 2h30min a uma temperatura média de 80°C. Foram obtidas membranas reticuladas de MCE com 0,1mg de OG (MCE0,1OG/RET) e de poliamida com 0,1mg (PA0,1OG/RET). Este procedimento foi ilustrado na figura 17.

Figura 17 - Procedimento de reticulação da membrana de MCE ou PA.



Fonte: Autora (2021).

3.4 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

3.4.1 Corante azul de metileno (AM)

Uma solução “padrão” do corante azul de metileno foi preparada com concentração de 100 ppm, e posteriormente foram feitas diluições de 5, 10, 15 e 20 ppm (figura 18) para a construção da curva de calibração. Também foi realizado a análise do pico de absorção máxima do corante através do equipamento de UV-Vis (Even - EV-ESPECDF-BI), vide figura 19. O valor de absorção máxima do AM em 664 nm está de acordo com a literatura (CHANG, Ho et al., 2004).

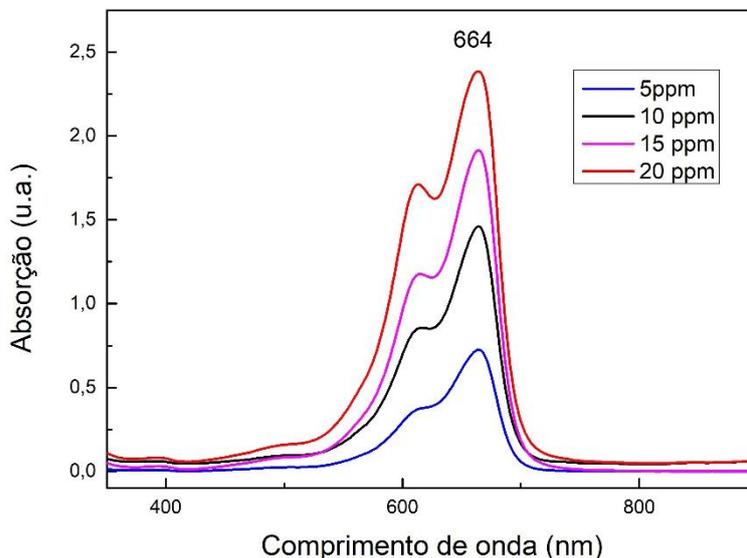
Figura 18 - Soluções diluídas de azul de metileno com 5ppm, 10ppm, 15ppm e 20ppm.



Fonte: Autora (2021).

Em todos os testes utilizou-se a solução do corante azul de metileno com concentração aproximada de 10 ppm, preparadas em balões de 50ml, com pH em torno de 6,4 (medidor de pH AKSO – Modelo AK151) e temperatura ambiente (25°C).

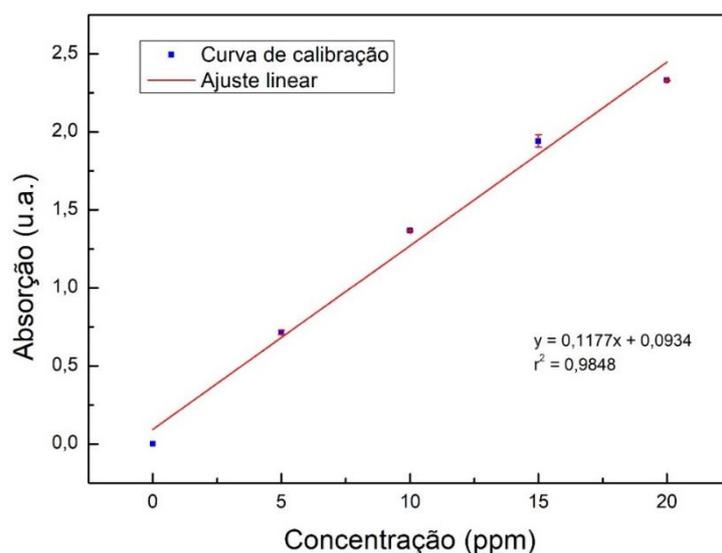
Figura 19 - Picos de absorção máxima do corante azul de metileno para diferentes concentrações.



Fonte: Autora (2021).

Através da curva de calibração (Figura 20) obtivemos a equação da reta que permitiu calcular a concentração das soluções utilizadas nos testes de retenção do corante AM antes e após a técnica de filtração direta.

Figura 20 - Curva de calibração do corante azul de metileno.



Fonte: Autora (2021).

3.4.2 Solução salina

As soluções para os testes de dessalinização foram preparadas com água deionizada (1 $\mu\text{S}/\text{cm}$) na concentração de 0,1 M para o Sulfato de Sódio (Na_2SO_4) (Química moderna) em balões volumétricos de 100 ml, como ilustrado na figura 21.

Figura 21 – Fluxograma do preparo da solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4).



Fonte: Autora (2021).

3.5 TESTE DE FILTRAÇÃO

Os testes de filtração ocorreram no mesmo equipamento de filtração à vácuo em que foram modificadas as membranas, dispondo de uma bomba de vácuo com potência de 160 W (QUIMIS – Modelo Q955P1, com vácuo final de 584 mmHg), vide figura 22.

Figura 22 - Equipamento de filtração a vácuo utilizado nos testes de rejeição e permeabilidade do corante azul de metileno e sais.



Fonte: Autora (2021).

O pico de absorção máxima das soluções do corante azul de metileno (AM) em 664 nm foi medido antes e após o processo de filtração, e os valores de concentração foram calculados através da curva de calibração. Estes valores foram utilizados para se obter o valor de retenção, através da equação 2.

$$(\%)R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

sendo (%) R é o percentual de corante retido pela membrana, C_i (ppm) é a concentração inicial do corante antes do processo de filtração e C_f (ppm) é a concentração final do corante após o processo de filtração (ZHAO; WANG, 2017).

Ainda na etapa de teste foi medido o tempo de filtração da solução para o cálculo do fluxo de permeação da membrana pura através da equação 3.

$$F = \frac{V}{A.t} \quad (3)$$

sendo F o fluxo de permeação dado em L/m².h, V é o volume do permeado coletado (l), A é a área efetiva da membrana (m²) e t é o tempo de filtração da solução (h) (ZHAO; WANG, 2017).

As equações 2 e 3 citadas anteriormente, também foram utilizadas para a obtenção dos parâmetros avaliativos da salinidade, porém a concentração da equação 2 é medida na unidade de PSU de acordo com a concentração da solução, sendo esta unidade descrita no tópico 2.1.3.

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.6.1 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectroscopia de UV-Vis foi utilizada para a obtenção dos picos de absorção máxima e curva de calibração do corante, bem como a análise da absorção do corante antes e depois do procedimento de filtração. A técnica também foi realizada para analisar o comprimento de onda e intensidade de absorção da dispersão do óxido de grafeno sintetizado.

O equipamento espectrômetro de UV-Vis (Even - EV-ESPECDF-BI) possui feixe duplo e fica localizado no laboratório de química da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA) da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), que tem faixa de detecção de absorção máxima de 190 a 1100nm e intensidade de -300 a 3000 u.a., as cubetas de quartzo ou vidro do equipamento possuem 1 mm de largura.

3.6.2 Difração de raios X (DRX)

A técnica de DRX é bastante utilizada para o estudo de cristalinidade, composição química, propriedades físicas, tamanho do grão e diversas outras informações sobre os materiais analisados (SHARMA, *et al.*, 2012).

A partir dos dados obtidos pelo equipamento, as distâncias interplanares (d) das amostras podem ser calculadas pela lei de Bragg (ELTON; JACKSON, 1966), representada pela equação abaixo:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4)$$

isolando o d na equação 4, e considerando $n=1$, obtemos:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (5)$$

d : a distância interplanar entre as camadas do material;

λ : o comprimento de onda da radiação incidente do raio-X de $\text{CuK}\alpha$;

θ : o ângulo de difração.

O equipamento de difração de raio-X (Bruker – D8 Advance) de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15418\text{nm}$) localizado na UACSA-UFRPE, foi utilizado para calcular a cristalinidade do grafite e óxido de grafeno, sendo operado com intervalo angular 2θ de 5 a 35° a uma taxa de 0,2°/s. Utilizou-se os mesmos parâmetros para obtenção dos difratogramas das membranas.

A amostra analisada do grafite precursor estava em forma de pó; o óxido de grafeno utilizado partiu da solução, que foi seca em estufa por 3h e 65h a 80°C em placa de *Petri*, e utilizado na forma de filme. Ambas as amostras foram mantidas em temperatura ambiente.

A base de fichas cristalográficas *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), disponibilizada pela CAPES, foi utilizada para comparação com os resultados.

3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Inicialmente os materiais óxido de grafeno (seco em estufa e analisado na forma de filmes compactados), as membranas puras e modificadas foram colocadas em *stubs* metálicos com fita de carbono e levados para a metalização com fina camada de ouro. A verificação da

morfologia da superfície do óxido de grafeno, e da superfície e seção transversal das membranas comerciais, foram analisadas no MEV (Tescan VEGA3) localizado na UACSA, utilizando-se tensões de aceleração de 5kV a 20kV.

3.6.4 Termogravimetria (TG)

A técnica térmica nomeada de termogravimetria é empregada através da variação da massa de uma amostra em função do tempo (com a temperatura constante), ou em função da temperatura.

O equipamento operado para obtenção das análises de TG está localizado no Departamento de Química Fundamental (DQF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), em Recife, modelo TGA-60/60H, em que foram utilizados porta-amostras de platina, taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de ar sintético e fluxo de gás de $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.6.5 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de FTIR é utilizada para diversas aplicações, no qual o espectro de absorção na região infravermelho é fornecido pelo espectrômetro, podendo ser analisado desde pequenas moléculas até células ou tecidos (BERTHOMIEU; HIENERWADEL, 2009).

Ainda segundo Berthomieu e Hienerwadel (2009), principal necessidade de busca por esta técnica é a análise das vibrações moleculares, no qual os grupos funcionais podem ser associados a bandas de absorção infravermelha características.

A preparação das amostras para análise ocorreu através do maceramento de cada membrana com o KBr (Brometo de potássio) apropriado para espectroscopia, de maneira a serem formadas pastilhas com as misturas. A obtenção do espectro no infravermelho se deu através do equipamento de FTIR (SHIMADZU - IRTracer-100) localizado Laboratório de Polímeros Não Convencionais (PCN) do Departamento de Física (DF) da UFPE, em Recife, no qual a faixa de obtenção dos espectros variaram de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.6.6 Teste de estabilidade

Segundo Parsamehr *et al.* (2019), o teste de estabilidade pode ser executado de modo simples e eficaz e tende a verificar o quão duradouro é a modificação realizada nas membranas.

O experimento foi realizado de modo que as membranas apenas com óxido de grafeno e com óxido de grafeno reticulada, foram submersas em beakers distintos, ambos contendo 20 ml de água deionizada, e colocadas no ultrassom (Elma - E 60 H, frequência ultrassônica de 37 kHz, 400W de potência). O equipamento permaneceu ligado por 2 minutos para a verificação da estabilidade e degradação das membranas de MCE e PA.

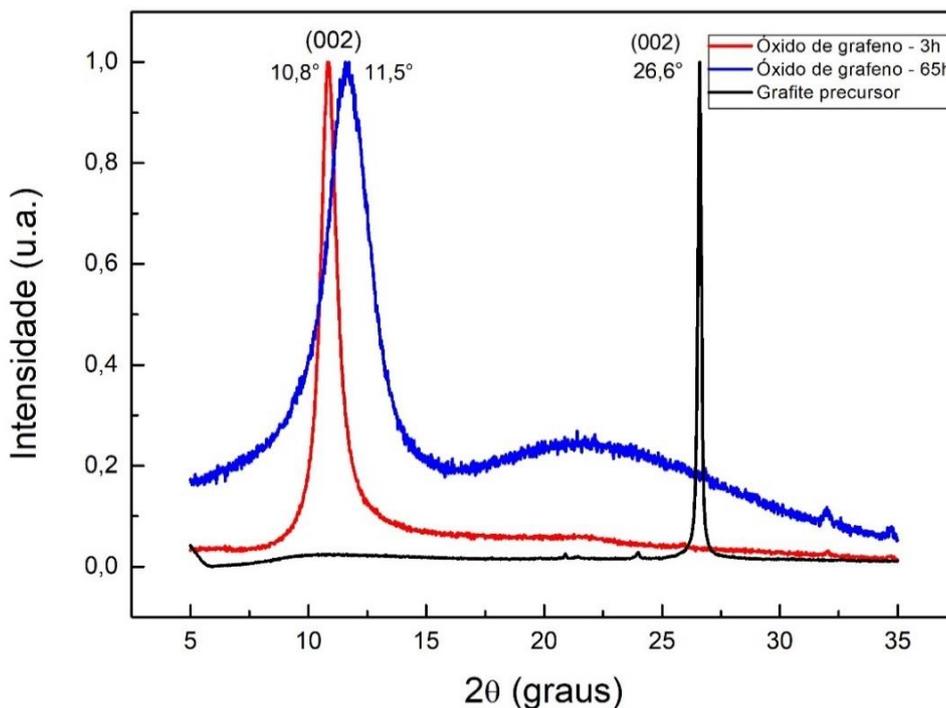
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

A análise de DRX (Figura 23) do grafite precursor (em preto) apresenta pico de intensidade de difração em $2\theta = 26,6^\circ$, no qual o espaçamento interplanar das camadas do material (d_{002}), calculado através da lei de Bragg é de 0,34 nm. O material apresenta ficha cristalográfica na base de dados correspondente a ICSD-193439.

Para os materiais oxidados a partir do precursor pode ser observado que o primeiro pico (em vermelho), referente ao óxido de grafeno que permaneceu por cerca de 3h na estufa, apresentou difração em $2\theta = 10,8^\circ$ e espaçamento interplanar (d_{002}) de 0,82 nm. A amostra de óxido de grafeno, deixada por mais tempo na estufa (65h), representada pelo pico de difração em azul, apresenta maior intensidade em $2\theta = 11,5^\circ$, e espaçamento interplanar (d_{002}) de 0,77 nm.

Figura 23 - DRX das amostras de óxido de grafeno e grafite.

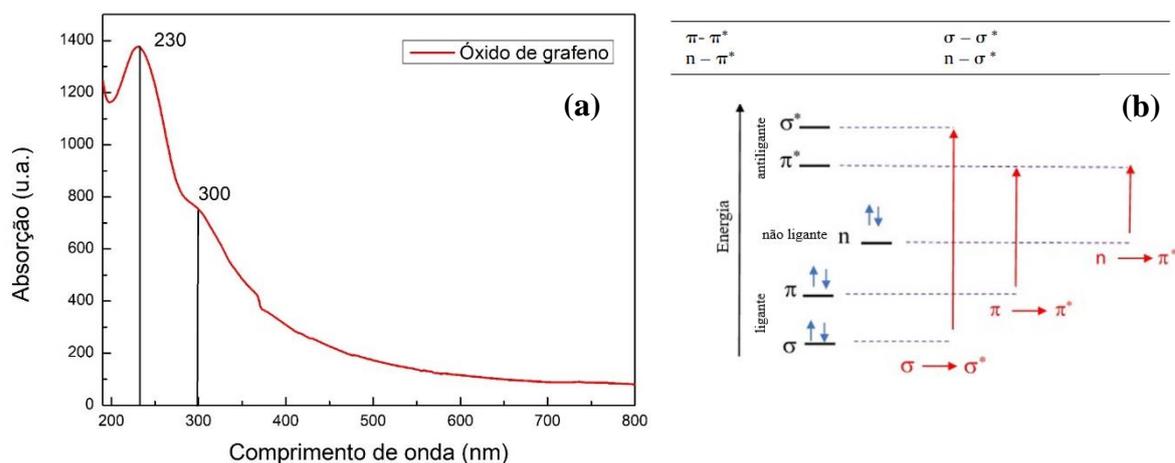


Fonte: Autora (2021).

Para as amostras de óxido de grafite/grafeno, é possível notar que o pico de difração do material precursor se deslocou de $26,6^\circ$ para $10,8^\circ$ e $11,5^\circ$, em decorrência do aumento do espaçamento interplanar do grafite de 0,34nm para 0,82nm e 0,77nm, respectivamente, nos

materiais oxidados. Segundo Huh (2011) e O'Neill, Bakirtzis e Dixon (2014) este aumento entre as camadas dos OGs ocorre por causa da inserção de moléculas de H₂O e grupos oxigenados na estrutura do material, também sendo interpretado por Paulchamy. Arthi e Ligneshi (2015) que o material está completamente oxidado após o processo de oxidação química e esfoliação. Para o OG (65h), o espaçamento interplanar diminuiu devido ao tratamento térmico realizado, o que fez com que houvesse um início de redução dos grupos oxigenados presentes na sua estrutura. É importante salientar que o OG utilizado neste trabalho para preparação das amostras foi mantido em solução aquosa e depositado diretamente nas membranas poliméricas, não havendo, portanto, secagem ou tratamento térmico do material. Os demais picos exibidos na Figura 23 não foram procurados na literatura.

Figura 24 – (a) Análise de UV-Vis do óxido de grafeno, (b) diagrama de energia do óxido de grafeno (Traduzido).



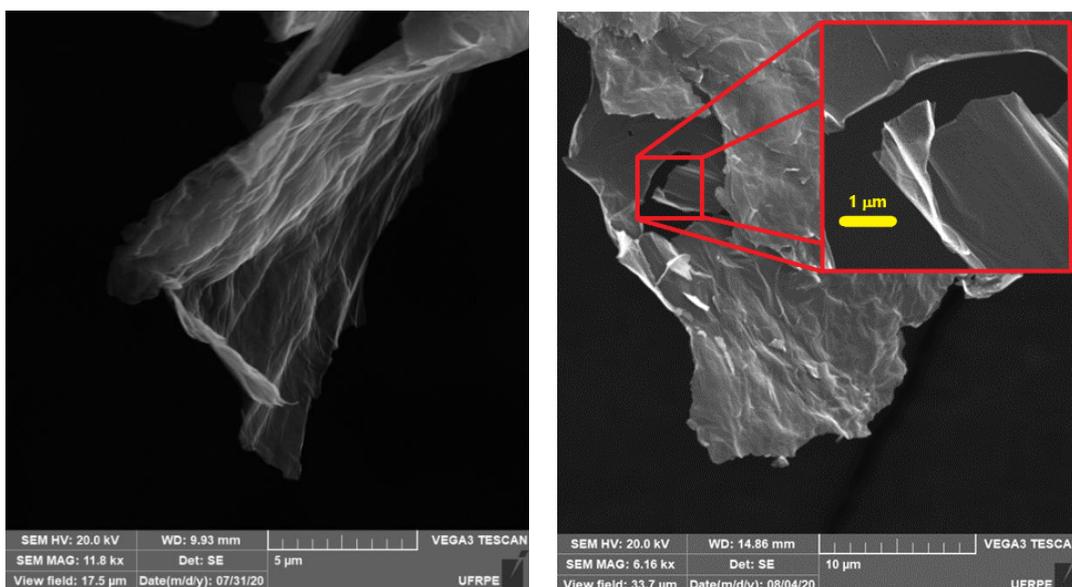
Fonte: Autora (2021); Gupta *et al.* (2017).

A figura 24 (a) mostra o gráfico de espectroscopia de UV-Vis do OG, no qual é possível observar um pico de absorção máxima do material em 230nm, que é referente a interação π - π^* das ligações C=C do material (LAI, *et al.*, 2012). Já a leve acentuação da curva que ocorre em aproximadamente 300nm é referente a interação n - π^* , causada pela presença dos grupos epóxidos (C-O-C) e peróxido (R-O-O-R) (SAXENA, *et al.*, 2011), também sendo relatado por Aliyev *et al.* (2019) que este pico indica a presença de carboxila, carbonila e hidroxila.

As possíveis transições eletrônicas do óxido de grafeno que ocorrem na faixa do ultravioleta (190-380nm) foram ilustradas por Vaishali Gupta *et al.* (2017) na figura 24 (b). Ao incidir luz ultravioleta-visível na cubeta ocorre absorção desta radiação, causando a excitação dos elétrons de valência, presentes nas moléculas da solução de OG, em estados de menor

energia para níveis mais energéticos. Estas transições eletrônicas são explicadas pela presença dos grupos cromóforos, sendo também uma propriedade característica dos grupos funcionais insaturados. Este processo é tido como quantizado, devido as transições dos elétrons de uma molécula irem para outros estados de energia com a absorção de radiação específica (PAVIA, *et al.*, 2010).

Figura 25 – Imagens de MEV do óxido de grafeno.



Fonte: Autora (2021).

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura do OG (Figura 25) apresentam regiões de compactação de material, com rugosidade e empilhamento de camadas a nível microscópico. Foram analisadas, em contrapartida, a existência de regiões periféricas nos aglomerados, com camadas aparentemente mais finas (leve transparência nessas regiões), exibindo folhas onduladas de alguns microns de área lateral média.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

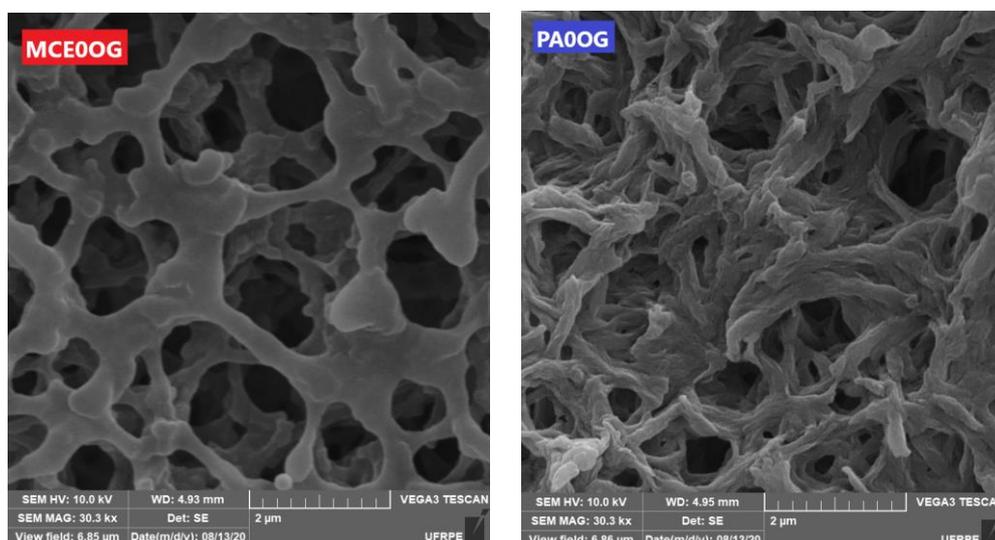
4.2.1 Membranas primitivas

Inicialmente foram pesadas 10 membranas de cada tipo, membranas puras de ésteres de celulose mistos (MCE) e poliamida (PA), e obtido o valor médio de massa de $(0,057 \pm 0,004)$ g para as membranas de MCE e $(0,1007 \pm 0,0003)$ g para as de PA. Foi perceptível que as

membranas de poliamida possuem maior densidade quando comparadas as membranas de ésteres.

É relatado pelo fabricante que ambas as membranas possuem $0,22\ \mu\text{m}$ de diâmetro de porosidade. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 26) mostram uma área da superfície das membranas puras. Percebe-se, para a membrana de MCE, que a porosidade superficial aparentemente apresenta formatos circulares e ovais, com tamanhos diversos, visualmente maiores que o relatado pelo fabricante. Fang e Shi (2005) relataram em seus estudos sobre a mesma adversidade na porosidade das membranas de ésteres de celulose mistos que foi observado este trabalho, no qual suas membranas apresentaram porosidade superior a $0,5\ \mu\text{m}$.

Figura 26 – Imagens de MEV das membranas de ésteres de celulose mistos (MCE0OG) e poliamida (PA0OG) puras.



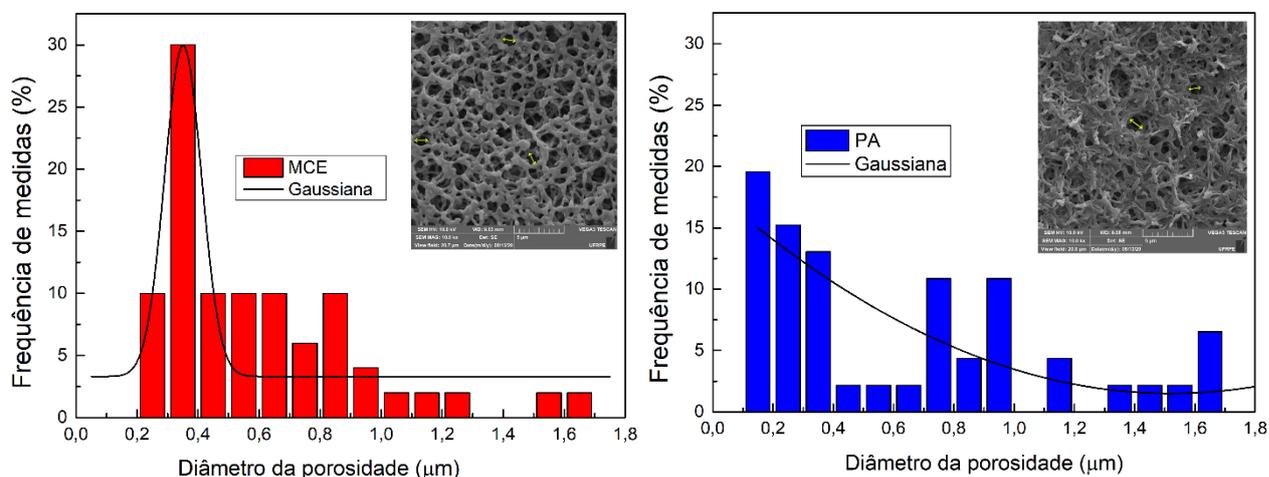
Fonte: Autora (2021).

As imagens de MEV (Figura 26) feitas para a membrana de poliamida mostram que os poros são menos definidos, exibindo formatos irregulares e oclusão em algumas áreas, quando analisados em sua estrutura superficial. Assim como observado para as membranas de MCE, nota-se na PA a não uniformidade nos tamanhos dos poros, apesar de ambas as membranas serem vendidas com porosidade de $0,22\ \mu\text{m}$, é notável a existência de uma variação geométrica não uniforme nos poros superficiais das amostras.

Devido a diversificação no tamanho da porosidade, decidiu-se elaborar histogramas (Figura 27) com mais de 50 medidas manuais de diâmetro dos poros para os dois tipos de membranas, utilizando-se do *software ImageJ*. A técnica foi baseada nos trabalhos anteriores

feitos por Schneider, Rasband e Eliceiri (2012) para a averiguação das frequências percentuais nas distribuições da porosidade.

Figura 27 - Histograma referente a variação de diâmetro da porosidade das membranas primitivas de ésteres de celulose mistos (vermelho) e poliamida (azul).



Fonte: Autora (2021).

Os histogramas (Figura 27) evidenciam que a maior frequência dos poros da membrana primitiva de MCE ocorre em tamanhos médios em torno de 0,3 μm e superiores, o que pode ser confirmado nas imagens da figura 26. As membranas primitivas de PA mostram uma maior frequência de porosidade entre 0,1 e 0,4 μm , apresentando também uma dispersão maior, com mais de 5% de poros com diâmetro superior a 1,6 μm .

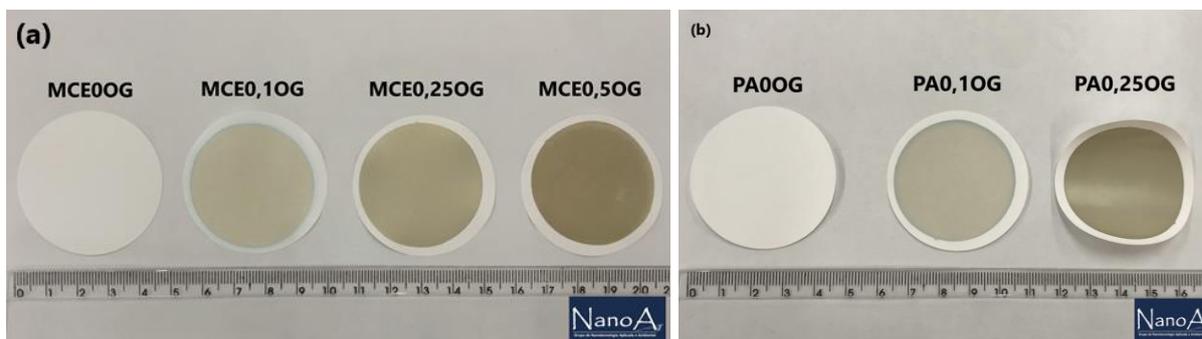
4.2.2 Membranas modificadas com óxido de grafeno

A modificação das membranas foi feita, inicialmente, vertendo-se e filtrando-se a solução de óxido de grafeno na superfície das membranas puras, como descrito na seção 3.2.2 deste trabalho. A membrana de ésteres de celulose mistos (MCE) sofreu deposições com 0,1 mg, 0,25 mg e 0,5 mg de OG (Figura 28 a). O mesmo procedimento não foi realizado para as membranas de poliamida, no qual a modificação ocorreu apenas com 0,1 mg e 0,25 mg (Figura 28 b). A membranas de PA de com 0,5 mg de OG foram inviabilizadas devido ao tempo necessário para produção ter sido superior a 24h.

Um aspecto observado, e esperado, no processo de modificação foi de que quanto maior a concentração de óxido de grafeno para a modificação da membrana, mais lento se torna o processo de filtração da solução vertida, sendo inviável a síntese de membranas com quantidade

≥ 5 mg, através do sistema de vácuo utilizado, a obtenção de membranas com concentração superior a 0,5 mg/l por filtração direta. Habert, Borges e Nobrega (2006) explica em seu livro que as taxas de fluxo em ultrafiltração podem ser 10% menores para algumas soluções quando comparadas a água pura, sendo este valor ainda menor em aplicações de microfiltração.

Figura 28 - Membrana de (a) ésteres de celulose mistos e (b) poliamida puras e modificadas.



Fonte: Autora (2021).

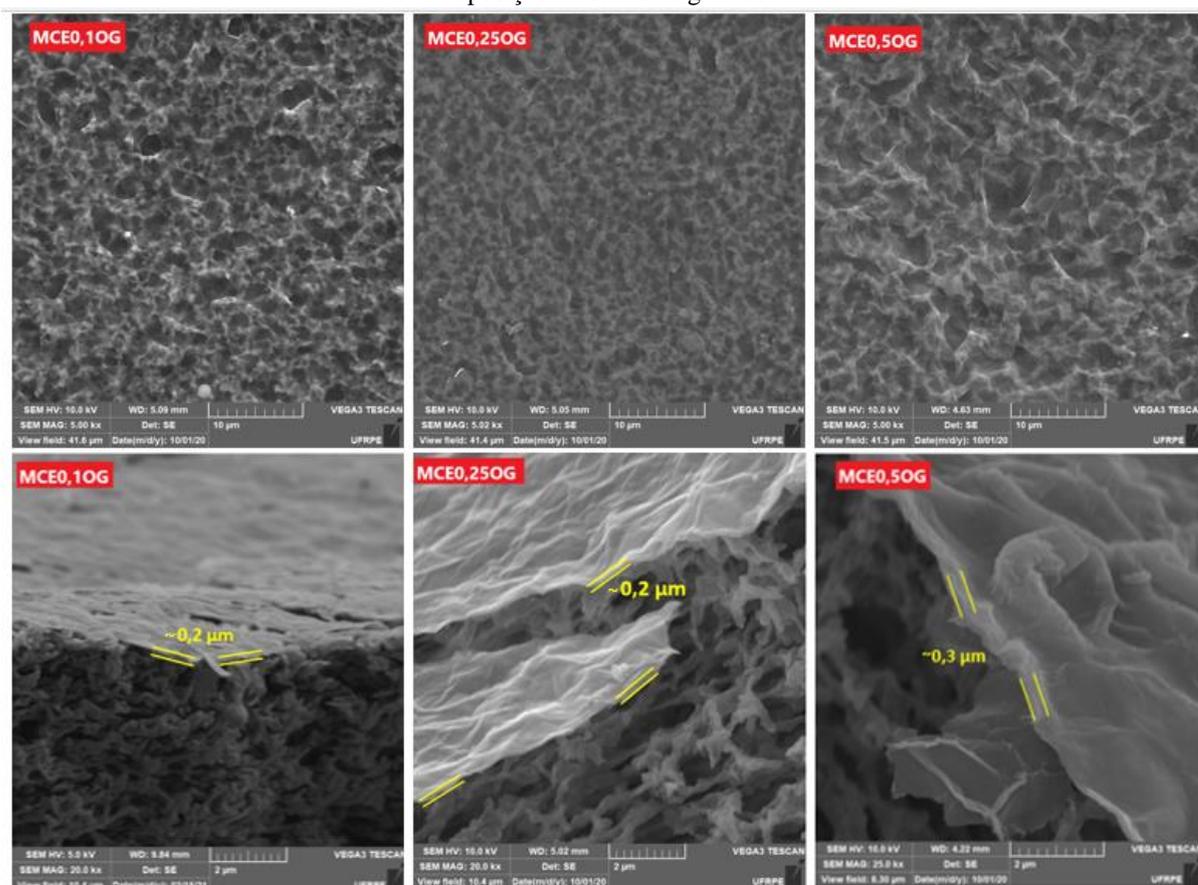
O escopo da modificação das membranas foi a avaliação da interação do material base (ésteres de celulose e poliamida) com os agentes modificadores e sua aplicação final no processo de filtração direta.

Nota-se que o aumento da concentração do OG é diretamente proporcional a acentuação de coloração marrom na superfície modificada da membrana, vide figura 28, o que evidencia que houve deposição do material a base de grafeno, independentemente do tipo de polímero usado como suporte para a modificação.

As análises de MEV das membranas de MCE (figura 29) asseguram que, durante o processo de deposição de óxido de grafeno, houve uma alteração superficial do material, de modo que se evidenciam regiões com poros parcialmente (MCE0,1OG) ou totalmente fechadas (MCE0,25OG e MCE0,5OG). Tais imagens corroboram a percepção visual de que realmente houve a deposição de uma fina camada de OG, pois não é possível visualizar sinais claros da membrana primitiva (MCE0OG).

As imagens e medidas da seção transversal das membranas modificadas foram obtidas baseando-se nos estudos de Hou *et al.* (2018), em que foi medido a espessura da camada de recobrimento do óxido de grafeno sobre as membranas. Neste trabalho, os recobrimentos foram medidos através do *software Image J*. É possível verificar, a partir de uma medição aproximada com linhas paralelas, que as espessuras aparentam ser menores que $\sim 0,2\mu\text{m}$ para as membranas MCE0,1OG e MCE0,25OG, e por fim, menor que $\sim 0,3\mu\text{m}$ para MCE0,5OG (veja figura 29).

Figura 29 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das membranas de ésteres de celulose mistos após a deposição de óxido de grafeno.

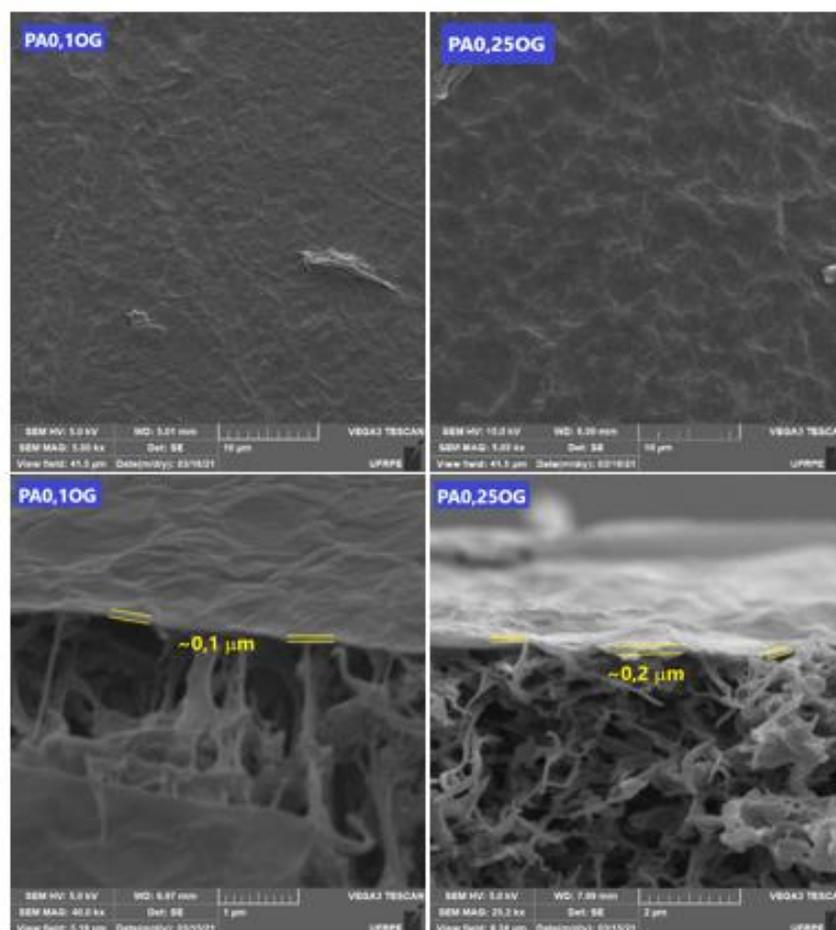


Fonte: Autora (2021).

Ao serem analisadas as imagens de MEV das membranas de poliamida PA0,1OG e PA0,25OG, vide figura 30, nota-se que, após a modificação, não há porosidade superficial evidente em escalas micrométricas, podendo-se afirmar que o óxido de grafeno foi capaz de fechar completamente toda a porosidade observada anteriormente na membrana de poliamida pura (PA0OG).

O mesmo processo de medida da espessura da camada de recobrimento, através das imagens da seção transversal, foi realizado pelo *ImageJ* para a membrana de PA0,25OG, obtendo-se novamente valores aparentes menores que $\sim 0,2\mu\text{m}$ de camada de óxido de grafeno depositada na superfície (vide figura 30). Através de uma análise ainda mais criteriosa para a amostra PA0,1OG, com uma magnificação de 40 kx, pode-se estimar, em algumas regiões específicas, uma espessura aparente inferior a $\sim 0,1\mu\text{m}$.

Figura 30 - Análise de Microscopia eletrônica de varredura das membranas de poliamida após a deposição de óxido de grafeno.



Fonte: Autora (2021).

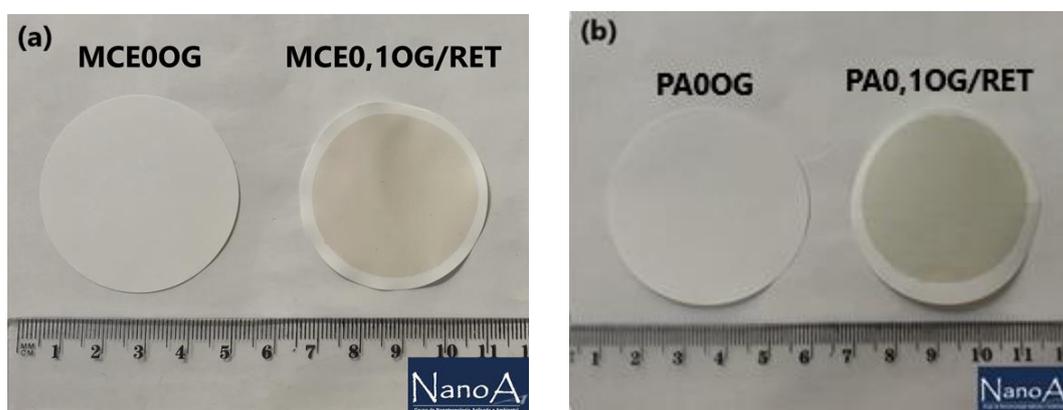
De fato, o aumento da concentração de óxido de grafeno vertido contribuiu de maneira direta na quantidade de material depositado nas membranas, o que já se era esperado durante o processo de obtenção das membranas modificadas. Nota-se também que o relevo das membranas de PA aparenta ser mais uniforme, e com menos regiões com depressões superficiais, resultante dos poros anteriores, quando comparadas as membranas de MCE.

Para a melhoria da estabilidade do OG nas membranas poliméricas, e devido ao fato de que o material de modificação é eliminado facilmente quando em contato com outros materiais, pensou-se na realização do procedimento de reticulação polimérica, de modo que um polímero e ácido criassem uma ancoragem através das interações dos grupos funcionais presentes em todos os materiais modificadores, óxido de grafeno e nas membranas.

4.2.3 Membranas reticuladas

A reticulação para ambos os tipos de membrana (Figuras 31 (a) e (b)) foram realizadas para aumentar na estabilidade mecânica do material depositado junto ao material de suporte. O *crosslinker* foi realizado através da mistura do polímero PVA e ácido AC, os quais foram vertidos sobre a membrana modificada com OG e filtrados à vácuo. Nota-se que, após o tratamento térmico, realizado posteriormente, para que houvesse a cura do polímero na membrana, ambos os tipos de membranas apresentaram coloração característica acinzentada.

Figura 31 - Membrana de (a) ésteres de celulose mistos pura e (b) poliamida puras reticuladas.



Fonte: Autora (2021).

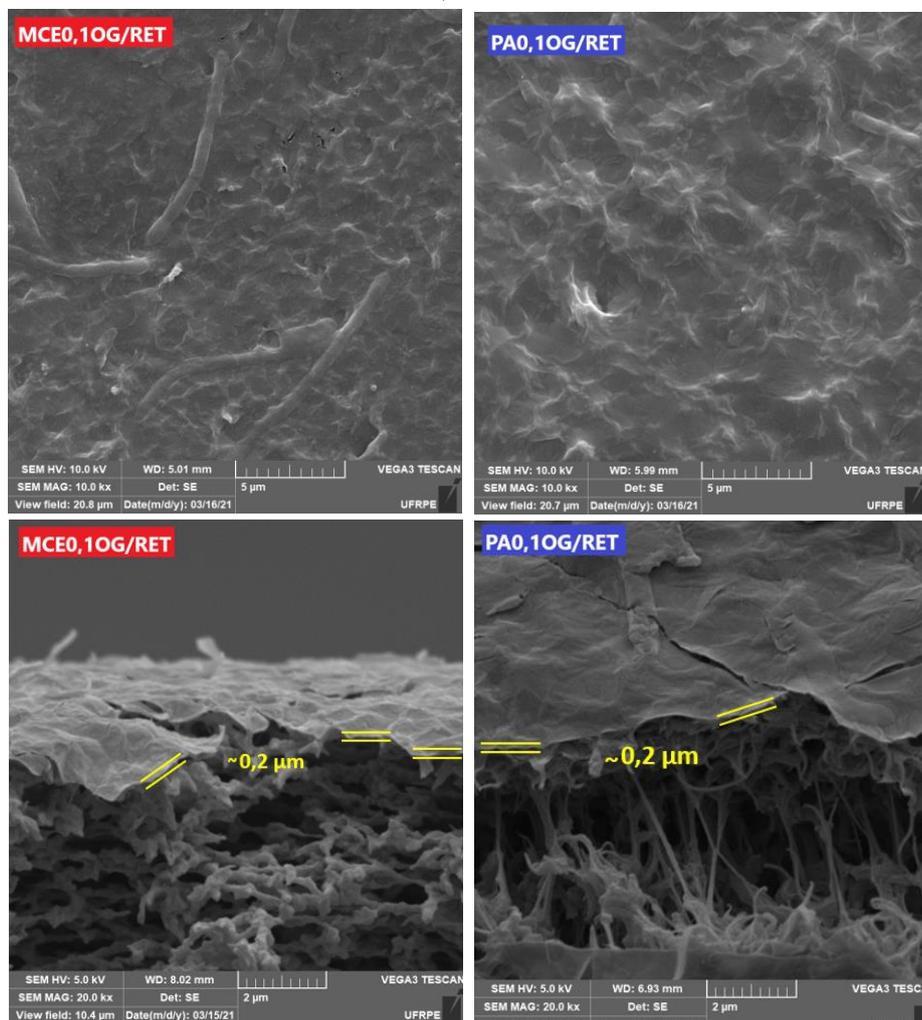
Na figura 32 nota-se que o relevo superficial das membranas após a reticulação se tornou diferente, quando comparado aos anteriores, apenas com OG em sua superfície. Verificou-se a presença de regiões com material aglomerado mais pastoso, com formatos cilíndricos mais longos, similares a bastões, indicando a hipótese de que são regiões em que há a presença de polímero PVA reticulado. Novamente, a medição da espessura das camadas indicou valores aparentes menores que $\sim 0,2\mu\text{m}$.

A figura 33 mostra o espectro de transmissão de infravermelho por transformada de Fourier, em que são exibidos os espectros para as membranas de OG, MCE0OG, MCE0,1OG, MCE0,1OG/RET, além de uma membrana MCE0,1OG após o teste de filtração com corante azul de metileno, sendo nomeada no gráfico como MCE0,1OG/AM.

O espectro de transmissão na região do infravermelho ocorre quando as moléculas apresentam vibrações de estiramento e dobramento das ligações covalentes para estados de maior energia, em frequências específicas, em decorrência da incidência de radiação eletromagnética na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Este tipo de radiação que é absorvida pela

molécula causa aumento das bandas (amplitudes), não sendo possível ser detectado momentos de dipolos que não mudam com o tempo (PAVIA, *et al.*, 2010).

Figura 32 – Análise de microscopia eletrônica de varredura das membranas reticuladas MCE0,1OG/RET e PA0,1OG/RET.

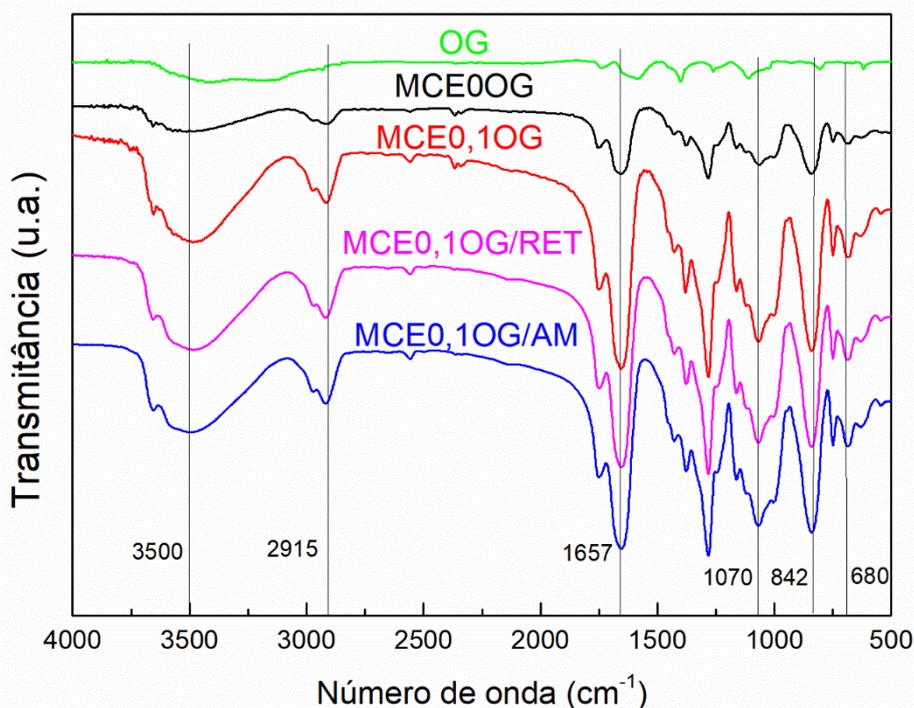


Fonte: Autora (2021).

Através da análise de IFTR notou-se que as mesmas bandas aparecem nos espectros obtidos para as diferentes amostras, sendo em $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ a banda relacionada aos grupos hidroxilas, ~ 2915 representa as vibrações de alongamento simétrico e antissimétrico de CH_2 (SHAHRIARY; ATHAWALE, 2014), $\sim 1657\text{ cm}^{-1}$ ao estiramento das ligações -C=O , referente a presença de grupos carboxila, amida e tio-éster, $\sim 1070\text{ cm}^{-1}$ éteres e/ou epóxis (BAGRI, *et al.*, 2010), $\sim 842\text{ cm}^{-1}$ está relacionado a vibração de C-O (GHOLIZADEH; MALEKZADEH; POURARIAN, 2018) e $\sim 680\text{ cm}^{-1}$ é relatado como a banda referente aos alcenos insaturados (R-C-H) (DUBEY, *et al.*, 2014). O óxido de grafeno (OG) apresenta em sua maioria bandas idênticas aos das membranas modificadas, porém com menor intensidade de transmitância,

estando relacionadas a presença de grupos funcionais hidroxilas, carboxilas, e carbonilas, como confirmado por Rattana *et al.* (2012). É possível que, após as modificações das membranas puras, tenha havido um aumento na quantidade destes grupos funcionais presentes tanto no OG quanto na MCE0OG, gerando bandas com maiores intensidades; já que todas as análises seguiram exatamente a mesma preparação e parâmetros.

Figura 33 – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier do óxido de grafeno, das membranas MCE0OG, MCE0,1OG, MCE0,1OG/RET e MCE0,1OG/AM.



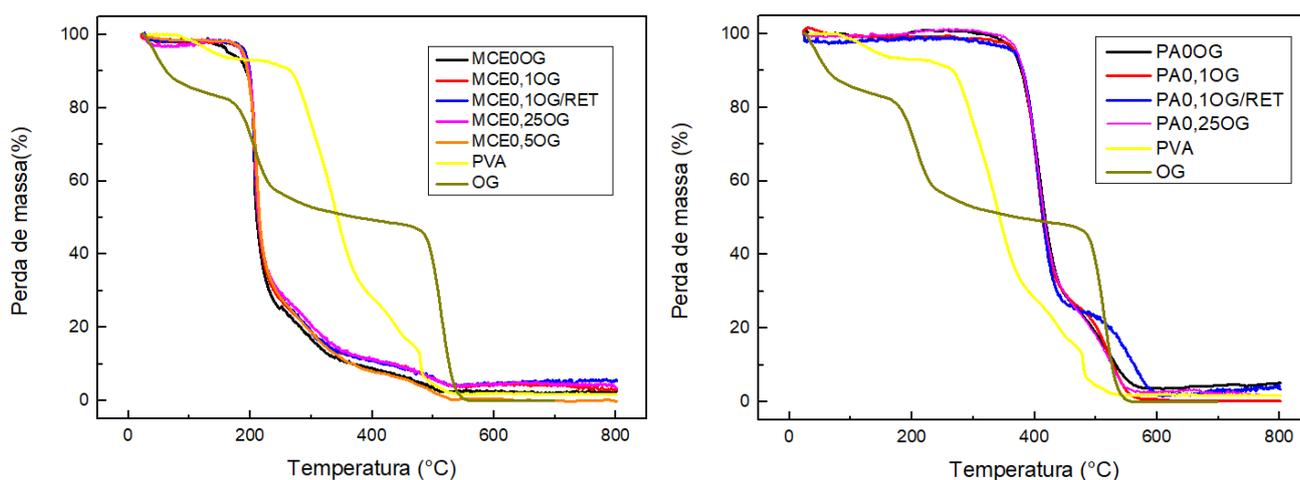
Fonte: Autora (2021).

Os resultados das análises termogravimétrica elucidados na figura 34 mostram que todas as membranas de MCE apresentam uma significativa perda de massa, de cerca de 80%, a partir de 200°C, diferentemente das membranas de PA, nas quais a perda significativa de massa acontece a partir de 400°C. Estas perdas estão relacionadas a temperatura de degradação polimérica desses materiais; sabe-se que a poliamida possui maior resistência térmica do que os ésteres de celulose mistos. É relevante esclarecer que a pouca massa de OG vertida nas membranas de poliamida compreendem apenas 0,1% (1 mg/L depositados) ou 0,25% (2,5 mg/L depositados) da massa total com compósito, já para as membranas de ésteres de celulose essa quantidade de OG corresponde a 0,17% (1 mg/L depositados), 0,44% (2,5 mg/L depositados) ou 0,87% (5 mg/L depositados) de massa da membrana. Em todos os casos, a massa relativa depositada é extremamente baixa, sendo dificilmente perceptíveis de forma clara nas técnicas de TG e FTIR, conforme verificado nos gráficos. Para o PVA utilizado na reticulação, a sua massa corresponde a 1% da massa da membrana modificada de poliamida e 1,75% para MCE,

e este valor percentual de massa torna-se ainda mais irrelevante quando calculado somente para o ácido cítrico. A única diferença perceptível foi verificada na membrana de PA reticulada, em que se verificou uma maior resistência térmica após 500°C, quando comparada as outras membranas. Tal fato ainda precisa ser mais especificamente averiguado, mas pode indicar uma modificação do compósito, com interações fortes entre o OG e o polímero reticulado, gerando um aumento de resistência térmica a altas temperaturas.

O óxido de grafeno apresenta uma perda de massa inicial (<100°C), referente a redução da umidade (-OH). Em cerca de 200°C a perda é referente a decomposição da carboxílico e liberação de gás CO₂ (NAJAFI; RAJABI, 2015) além da perda dos grupos funcionais oxigenados (hidroxila, carboxila e epóxi) até 300°C, e em 500°C está relacionada a pirolise dos grupos funcionais que contém oxigênio (SONG, *et al.*, 2012). Já o PVA apresenta degradação a partir de 300°C até 500°C.

Figura 34 – Análise de termogravimetria do óxido de grafeno, álcool polivinílico e membranas de ésteres de celulose mistos e poliamida puras e com modificações.

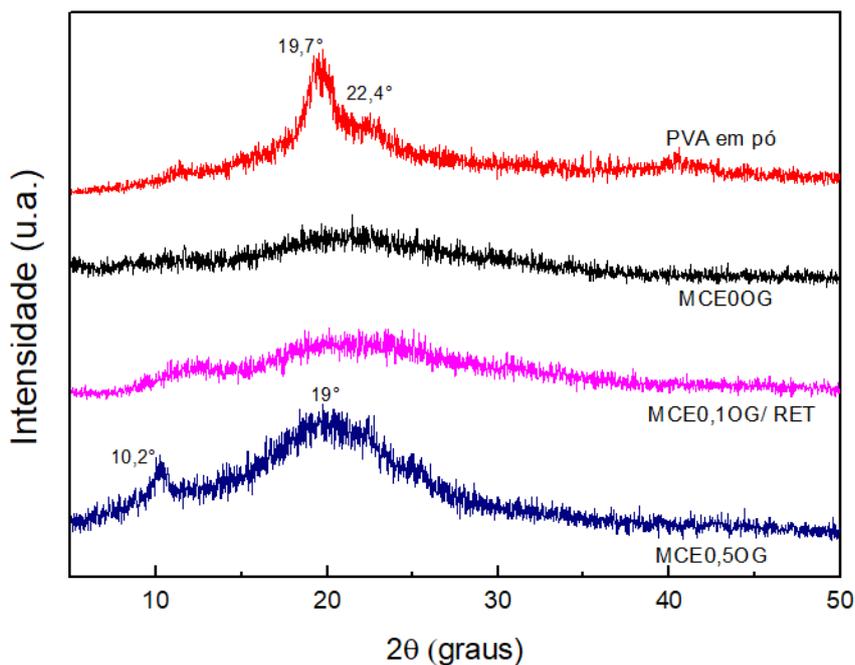


Fonte: Autora (2021).

As análises de DRX, na figura 35, mostram inicialmente picos de pequenas amplitudes (traços) em 19,7° e 22,4° para o PVA, porém na maior parte do espectro nota-se a presença de ruídos intensos, indicando características amorfas do polímero.

Ao varreduras de difração para MCE0OG e MCE0,1OG/RET exibem também características amorfas, o que pode ser explicado pela pouca quantidade de material OG vertido na superfície da membrana. Por último, a membrana MCE0,5OG exibiu picos difratados em $2\theta=10,2^\circ$ e em torno de 19° , indicando a presença de OG, conforme descrito na seção 4.1.

Figura 35 – Difração de raio-X do PVA e das membranas MCE0OG, MCE0,1OG/RET e MCE0,5OG.



Fonte: Autora (2021).

4.3 TESTES DE FILTRAÇÃO COM CORANTE

Os testes foram realizados em sistema de filtração padrão (Vidrolabor). Para se criar um padrão é necessário utilizar o mesmo copo de filtração, pois ao utilizar copos de filtração com diâmetro levemente diferentes gera membranas com diferentes diâmetros de preenchimento de OG, podendo ocorrer diferenças nos valores de rejeição dos solutos e fluxo de permeação. A utilização de bombas com diferentes pressões também pode causar variações. Tendo em vista este problema, foram fixados o valor do diâmetro preenchido pela membrana em 38,5 mm e o valor do vácuo em 584 mmHg.

O teste inicial, feito aparato de filtração sem a acomodação de quaisquer membranas no suporte de vidro poroso, foi executado cinco vezes, com solução do corante azul de metileno (AM), para a verificação de possível retenção do próprio sistema de filtração. Os valores da retenção da vidraria são apresentados na tabela 6, com uma média de retenção de $(12 \pm 2)\%$. O fluxo permeado não foi calculado devido a filtração ocorrer de forma praticamente instantânea ($< 3s$).

Tabela 6 - Dados de rejeição de corante e fluxo permeado da vidraria utilizada nos testes de filtração.

VIDRARIA (SISTEMA DE FILTRAÇÃO)					
Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Rejeição (%)	Desvio (\pm)	Tempo (horas)	Fluxo permeado (L/m².h)
10,91	9,87	9,5	2	Instantâneo	Instantâneo
10,76	9,42	12,4	0,3	Instantâneo	Instantâneo
10,92	9,67	11,4	0,4	Instantâneo	Instantâneo
10,43	9,1	12,8	0,6	Instantâneo	Instantâneo
10,71	9,25	13,6	1	Instantâneo	Instantâneo
MÉDIA		Rejeição: (12\pm2)%		Fluxo: Instantâneo	

Fonte: Autora (2021).

Após a obtenção dos resultados de retenção do corante AM na vidraria, foi realizado o teste de retenção para as membranas de MCE e PA puras (sem adição do óxido de grafeno ou reticulação) para obter-se o valor de referência, e em seguida, começaram a ser feitos os testes nas membranas modificadas com 0,1, 0,25 e 0,5 mg de OG. As filtrações das membranas puras tiveram a permeação de corante quase instantânea (< 2 min), sendo calculado um valor aproximado dos fluxos de permeação. Os dados obtidos para as membranas MCE com deposição de OG são apresentados no Tabela 7.

Nota-se que o valor da rejeição de corante aumentou a medida em que houve também o aumento da concentração de OG nas membranas, sendo visualizado que a menor rejeição de corante ocorreu para a membrana pura (20 \pm 2)%, seguido da membrana com 0,1mg de OG (42 \pm 2)%, 0,25 mg de OG (59 \pm 6)% e a maior rejeição para a membrana com 0,5 mg de OG (91 \pm 5)%. O acréscimo de OG na superfície nas membranas tende a ser proporcional ao percentual de rejeição de poluentes, provavelmente por causa da interação com o OG e da diminuição da porosidade após a modificação, o que dificulta a passagem das moléculas do AM pelos poros.

Tabela 7 - Dados da rejeição de corante e fluxo permeado das membranas de ésteres de celulose mistos (MCE) modificadas com óxido de grafeno.

TESTE FILTRAÇÃO MEMBRANAS MCE/OG						
Tipo de membrana	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Rejeição (%)	Desvio (±)	Tempo (h)	Fluxo permeado (L/m².h)
MCE0OG	10,99	8,67	21,1	0,7	~0,03	1447
	10,83	8,62	20,4	0,3	~0,03	1447
	10,8	8,9	16,9	2	~0,03	1447
	10,54	8,3	21,4	1	~0,03	1447
	10,64	8,5	20	0	~0,03	1447
	MÉDIA MCE0G →		Rejeição: (20±2)%		Fluxo: ~1447 L/m ² .h	
MCE0,1OG	10,76	6,28	41,6	0,3	1	43
	10,98	6,68	39,2	2	~0,5	87
	10,33	6,2	40,1	1	~0,75	58
	10,36	5,9	42,8	0,6	~0,55	78
	10,8	6,03	44,1	1	~0,5	87
	MÉDIA MCE0,1OG →		Rejeição: (42±2)%		Fluxo: ~70 L/m ² .h	
MCE0,25OG	10,71	3,75	64,9	4	2	22
	10,74	4,77	55,6	2	1,5	30
	10,71	4,5	58,4	0,4	1	43
	10,5	5,05	52	5	1	43
	10,4	3,7	64,5	4	6	7
	MÉDIA MCE0,25OG →		Rejeição: (59±6)%		Fluxo: ~29 L/m ² .h	
MCE0,5OG	10,76	1	90,7	0,2	4	11
	10,65	0,37	96,5	4	8	5,5
	10,41	1,46	86	4	7,5	6
	MÉDIA MCE05OG →		Rejeição: (91±5)%		Fluxo: ~7,5 L/m ² .h	

Fonte: Autora (2021).

De modo inverso, o fluxo permeado cai drasticamente com o aumento da concentração de OG, sendo possível notar que neste tipo de filtração ocorre uma variação muito grande nos valores dos fluxos. Por isso, serão relatos apenas tendências de permeação, com valores

aproximados para a MCE0OG é de ~ 1447 L/m².h, MCE0,1OG ~ 70 L/m².h, MCE0,25OG ~ 29 L/m².h e MCE0,5OG $\sim 7,5$ L/m².h.

O corante AM apresenta características catiônicas e o OG aniônicas, o que faz com que ocorra a interação atrativa entre os dois, o que deve auxiliar no processo de rejeição do poluente em questão. Isto ocorre devido à presença de grupos funcionais, como hidroxilas, carboxilas, epóxis e oxigenados, no OG fazer com que haja interações eletrostáticas com moléculas carregadas positivamente nos corantes (YANG, *et al.*, 2011). Ainda segundo Yang *et al.* (2011), foi observado que o OG é um bom adsorvente de AM, com remoção superior a 99%, devido a interações π - π , além das interações eletrostáticas já relatadas. Nosso grupo de pesquisa na UACSA também possui diversos estudos de adsorção OG/corantes, variando-se parâmetros como pH e concentração. Os mecanismos de adsorção são propostos com base nas fortes interações entre o óxido de grafeno (devido ao seu alto grau de funcionalização com grupos hidroxila e carboxílicos) e os grupos funcionais ativos dos corantes (de acordo com sua cor) que, em geral, superam as forças eletrostáticas mais fracas entre água/grafeno reduzido/corante. Em complemento, De Assis *et al.* (2020) relatam que este mecanismo de adsorção pode ser de natureza física e ocorre entre os orbitais π presentes no corante e no plano basal do OG (moléculas adsorventes).

Os dados obtidos com os testes de rejeição de corante azul de metileno e fluxo de permeação para as membranas de PA modificadas são descritos no tabela 8; as medições ocorreram de forma similar ao teste feito com as membranas de MCE. Os resultados dos testes de filtração para as membranas de poliamida pura apresentaram rejeição de corante de $(19\pm 2)\%$, com fluxo de permeação ~ 1447 L/m².h (< 2 min). O material modificado com 0,1 mg de OG obteve rejeição de $(35\pm 4)\%$ e fluxo de ~ 31 L/m².h, e por último, a membrana com deposição de 0,25 mg de OG, alcançou uma média de rejeição de $(49\pm 3)\%$ e fluxo de ~ 5 L/m².h. A síntese de membranas de poliamida com 0,5 mg de OG não foi realizada devido ao baixo fluxo (longo tempo de filtração) apresentado em testes iniciais, inviabilizando a produção de membranas com concentrações maiores, como relatado anteriormente, o tempo de filtração foi superior a 24h.

Tabela 8 - Dados da rejeição de corante e fluxo permeado das membranas poliamida modificadas com óxido de grafeno.

TESTE FILTRAÇÃO MEMBRANAS PA/OG						
Tipo de membrana	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Rejeição (%)	Desvio (±)	Tempo (h)	Fluxo permeado (L/m².h)
PA0OG	10,42	8,53	18,2	0,6	~0,03	1447
	10,76	8,89	17,4	1	~0,03	1447
	10,75	8,54	20,5	1	~0,03	1447
	10,55	8,43	20	0,7	~0,03	1447
	10,53	8,3	21,3	2	~0,03	1447
	MÉDIA PA0OG →		Rejeição: (19±2)%		Fluxo: ~1147 L/m ² .h	
PA0,1OG	10,92	6,61	39,4	3	2	22
	10,57	7,01	33,7	1	3	14
	10,4	6,5	37,4	2	2,2	20
	10,35	7,1	31,4	2	1,5	29
	10,7	7,31	31,6	2	0,6	72
	MÉDIA PA0,1OG →		Rejeição: (35±4)%		~31 L/m ² .h	
PA0,25OG	11,06	5,91	46,5	2	8	5,5
	10,75	5,51	48,7	0,2	8,7	4,9
	10,12	4,76	53	3	9	4,8
	MÉDIA PA0,25OG →		Rejeição: (49±3)%		~5 L/m ² .h	

Fonte: Autora (2021)

Assim como ocorreu com as membranas de MCE, o aumento da concentração de OG na superfície das membranas de poliamida também foi diretamente proporcional ao aumento rejeição de corante, e de modo inverso verificou-se a diminuição do fluxo da solução de corante.

A tabela 9 mostra os valores obtidos nos testes de filtração para as membranas reticuladas, com valores médios de rejeição da solução de corante AM para a membrana MCE

0,1OG/RET de $(44 \pm 4)\%$ e fluxo permeado de $\sim 15 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$, e para membrana PA 0,1OG/RET de $\sim 55\%$ e fluxo permeado de $2 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$. Não foram realizados mais testes com a membrana PA 0,1OG/RET, ou testes com maior concentração de OG para membranas reticuladas, devido ao baixo fluxo de permeação, que estava tornando o longo tempo de filtração (superior a 48h) inviável para uma aplicação real.

Tabela 9 - Dados da rejeição de corante e fluxo permeado das membranas de ésteres de celulose mistos e poliamida reticuladas.

TESTE FILTRAÇÃO MEMBRANAS RETICULADAS/OG						
Tipo de membrana	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Rejeição (%)	Desvio (\pm)	Tempo (horas)	Fluxo permeado ($\text{L/m}^2\cdot\text{h}$)
MCE0,1OG/RET	10,41	5,42	47,8	3	1,3	35
	10,83	6,13	43,4	0,4	8	5,5
	10,87	6,54	39,8	3	20	2
	MÉDIA MCE0,1OG/RET \rightarrow			Rejeição: $(44 \pm 4)\%$	Fluxo: $15 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$	
PA0,1OG/RET	10,71	4,84	54,7	-	20	2

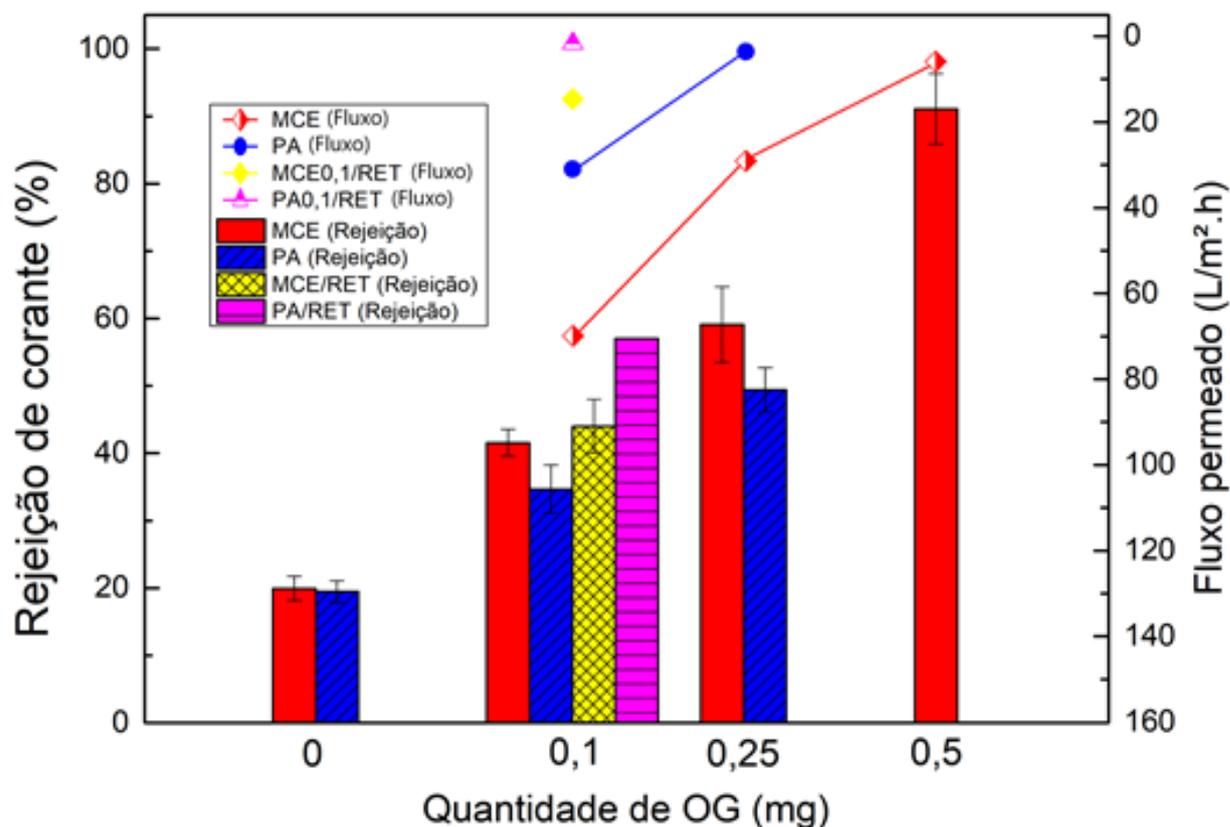
Fonte: Autora (2021).

Para ambos os tipos de membranas reticuladas foram observados aumentos de rejeição do corante e reduções de fluxo de permeação (além de uma irregularidade maior neste fluxo), quando comparadas as membranas modificadas apenas com óxido de grafeno. Isto pode ocorrer devido ao material de reticulação poli (vinil álcool) e ácido cítrico causarem uma diminuição na porosidade, ou hidrofobicidade nas membranas, como foi analisado nas imagens de MEV do material. Outro fator importante, que deve ser investigado posteriormente, é a homogeneidade na cobertura do material reticulado, ou seja, o efeito da dispersão da carga sobre a matriz polimérica para o aprimoramento da filtração dos poluentes. Para tanto, variações nos parâmetros, como concentração de PVA e AC, e variação no tempo de cura, devem ser estudados.

Os resultados comparativos de rejeições das membranas podem ser observados na figura 36. Nota-se que, para ambas as membranas puras, a rejeição é aproximadamente igual, já para

as membranas modificadas com 0,1g e 0,25g de OG as rejeições foram mais altas para o tipo MCE. De modo inverso, a reticulada de PA apresentou maior rejeição do que a MCE reticulada.

Figura 36 – Média dos resultados dos testes de permeação e fluxo para as membranas de ésteres de celulose mistos e poliamida.



Fonte: Autora (2021).

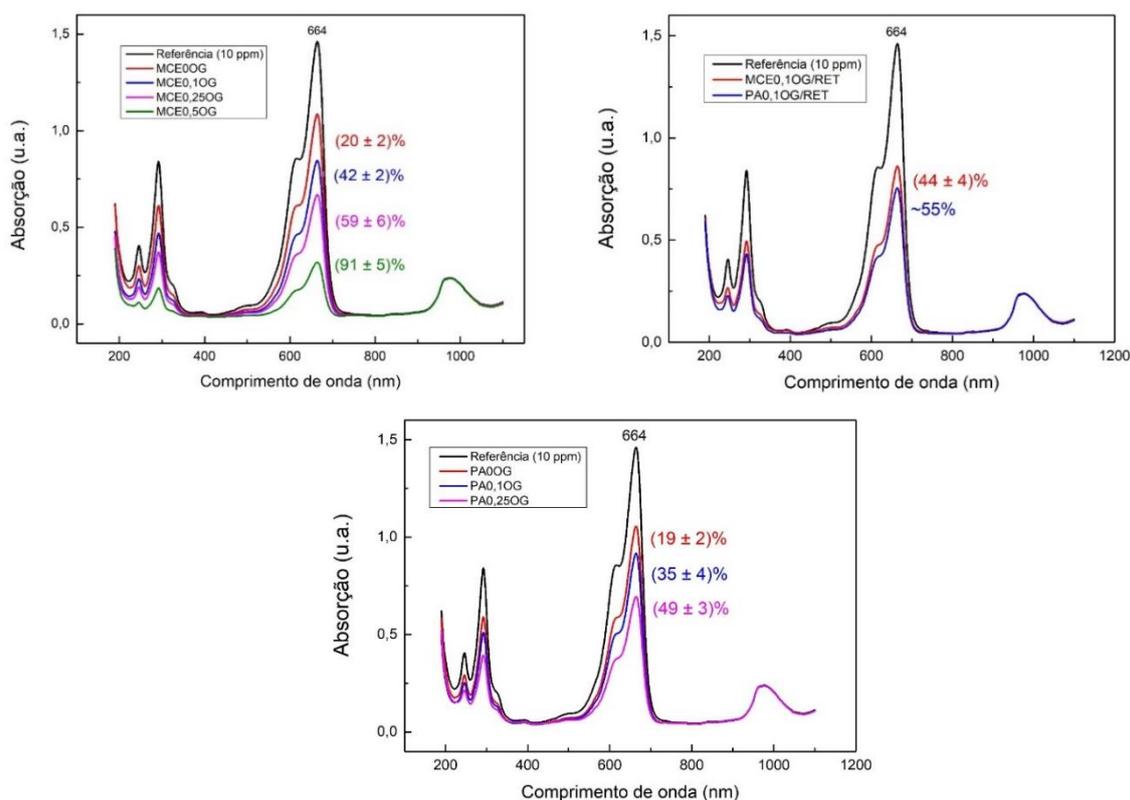
An *et al.* (2011) explicam em seu trabalho que o desempenho das membranas depende da estrutura química e do modo de preparação; caso o PVA tenha sido introduzido apenas por métodos físicos, pode ser removido gradualmente durante o processo de filtração. Como o método de reticulação é um processo químico e as estruturas moleculares das duas membranas são diferentes, é possível que o PVA apresente melhor aderência a camada de PA do que MCE, tomando como exemplo as reduções dos grupos hidroxilas livres e fornecendo os locais para reticulação, como explicado por Song *et al.* (2018) em seus estudos sobre a reticulação de filmes de PVA com nanotubos de carbono. É explicado por Jose e Al-Harhi (2017) que o ácido cítrico reage com as cadeias poliméricas que contêm hidroxilas no processo de reticulação e fornece aumento na propriedade mecânica e estabilidade na água, além de fornecer ligações de hidrogênio. Este assunto será explorado no item 4.5.

Por fim, a membrana de MCE com 0,5g de OG apresentou rejeição média superior a 90%. Nesta concentração, a membrana PA não foi avaliada devido ao seu baixo fluxo de permeação.

Os espectros completos de absorção na faixa do ultravioleta-visível (figura 37) obtidos após os testes de filtrações das membranas, comparados com a solução de azul de metileno preparada antes do teste de rejeição. É possível notar que quanto maior é a rejeição de corante, menor é o valor da absorção, isto é explicado por causa da retenção das moléculas de AM na superfície da membrana diminuindo a concentração do poluente no efluente filtrado, causando então esta diminuição no pico.

Nota-se também que o pico de absorção máxima do corante permaneceu em 664 nm mesmo após as filtrações, podendo-se afirmar que os parâmetros e modificações adotados não foram capazes de alterar a estrutura do AM.

Figura 37 – Comparação dos espectros completos de absorção das membranas ésteres mistos de celulose e poliamida puras, modificadas e reticuladas após a filtração do corante azul de metileno. reticuladas após a filtração do corante azul de metileno.



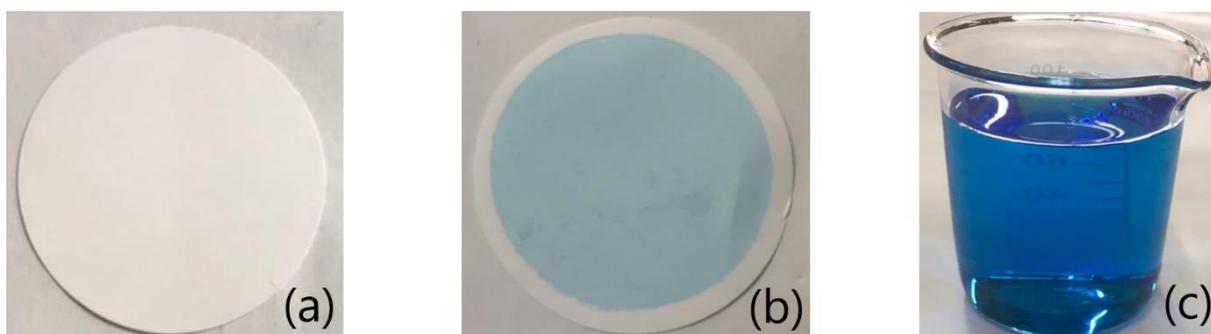
Fonte: Autora (2021).

A figura 38 representa as etapas do processo de filtração direta do corante para as membranas puras, sendo possível notar que a tonalidade da membrana se alterou de branco (antes de filtrar) para azul claro (após a filtração), cor característica da solução de corante

utilizada. A figura 38 (c) mostra o fluido permeado por filtração; observa-se que após o processo de rejeição o efluente ainda exibe cor azulada semelhante a solução inicial, confirmando visualmente os resultados obtidos para as membranas puras.

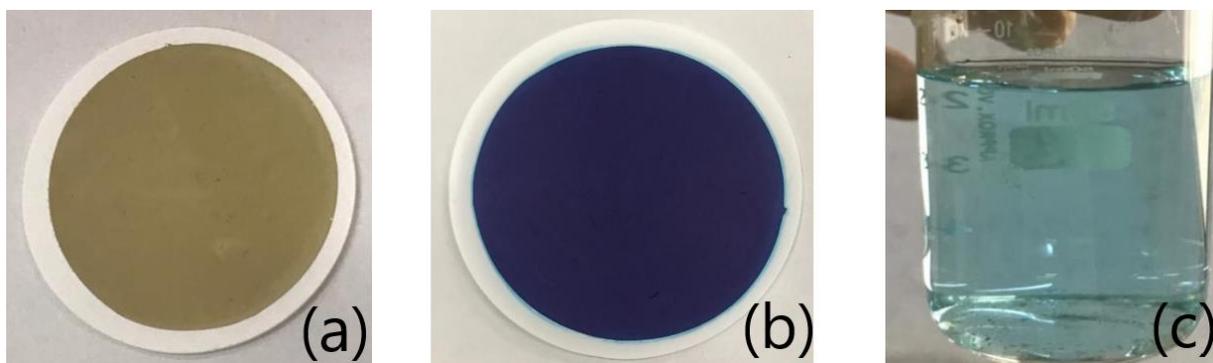
A ilustração mostrada na figura 39 para a membrana MCE0,5OG, que obteve a maior rejeição neste trabalho, mostra que inicialmente a membrana apresenta uma coloração marrom escuro (a), e após a filtração do corante exibe um tom azul escuro (b). A solução filtrada pela membrana é apresentada (c) e mostra uma coloração azul claro, caracterizando visualmente que a maior parte das moléculas ficou retida na membrana.

Figura 38 – Membrana pura (a) antes e (b) após o processo de filtração seguido da (c) solução permeada.



Fonte: Autora (2021).

Figura 39 – Membrana MCE0,5OG (a) antes e (b) após o processo de filtração seguido da (c) solução permeada.



Fonte: Autora (2021).

A tabela 10 exibe a comparação de outros trabalhos que utilizaram membranas sintetizadas com outros materiais para filtração do corante azul de metileno. É perceptível que este trabalho apresenta pior desempenho do que a maioria dos trabalhos citados na tabela; ainda assim relatamos uma rejeição superior a 90% do corante azul de metileno, em alguns casos.

O método de filtração utilizado nos testes de rejeição do AM, associado a baixa pressão exercida pela bomba, pode ter influência direta nos resultados obtidos. Já é confirmado, por diversos pesquisadores da área, que o uso da filtração *dead-end* pode gerar um aumento

significativo de incrustações, e juntamente com a utilização de uma baixa pressão, pode consequentemente ocasionar o entupimento dos poros das membranas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Com isso, o fluxo permeado extremamente baixo pode se relacionar a taxa de crescimento de incrustações na membrana (TIJING, *et al.*, 2015). Ainda é possível notar que, na tabela 10, alguns trabalhos utilizam métodos de filtrações integrados a outro, ou o aperfeiçoamento de algum tipo de processo já existente, o que pode aprimorar a taxa percentual de rejeição de corante.

Sun *et al.* (2020) revela que a espessura da camada de OG afeta diretamente na seletividade e permeabilidade das membranas, devendo-se otimizar a espessura ideal em busca da alta rejeição e fluxo permeado.

O teste de reutilização das membranas modificadas foi realizado de modo que cada membrana filtrasse cinco soluções de corante AM com 50 ml. Em todos os testes as membranas não tiveram o desempenho esperado, o percentual ao fim dos ciclos foi baixo (menor que 5%).

Tabela 10 – Comparativo de membranas sintetizadas para retenção do corante azul metileno.

Tipo de Membrana	Aplicação	Efluente	Rejeição	Fluxo Permeado	Referência
Polipropileno, alginato de sódio e hidroxetilcelulose.	Adsorção	Azul de metileno e rodamina B	> 98%	x	Shenvi <i>et al.</i> (2015).
Polietersulfona, carvão ativado, poliestireno e ortossilicato de tetraetila.	Ultrafiltração micelar e destilação	Azul de metileno	> 99%	> 30 kg/m ² .h	Parakala, Moulik e Sridhar (2019).
Fluoreto de polivinileno, óxido de zinco e óxido de grafeno.	Fotocatálise	Azul de metileno	> 86%	100 min	Zhang <i>et al.</i> (2019)
Fibra oca de polisulfona e dodecilsulfato de sódio.	Ultrafiltração micelar (fluxo cruzado)	Azul de metileno	> 99%	> 3.10 ⁻⁶ m ³ /m ² . s	Huang <i>et al.</i> (2010)
Membrana de nanopartícula de titânia.	Filtração direta, floculação e coagulação.	Azul de metileno	99%	> 6.10 ⁻² L/m ² .h	Doke e Yadav (2014)
Ésteres de celulose mistos e óxido de grafeno.	Filtração direta	Azul de metileno	(91 ± 5)%	7,5 L/m ² .h	Este trabalho
Poliamida e óxido de grafeno.	Filtração direta	Azul de metileno	(49 ± 3)%	5 L/m ² .h	Este trabalho
Ésteres de celulose mistos, óxido de grafeno, PVA e ácido cítrico.	Filtração direta	Azul de metileno	(44 ± 4)%	15 L/m ² .h	Este trabalho
Poliamida, óxido de grafeno, PVA e ácido cítrico.	Filtração direta	Azul de metileno	> 54%	2 L/m ² .h	Este trabalho

Fonte: Autora (2021).

4.4 TESTE SALINIDADE

Os testes de salinidade foram realizados em triplicata, e temperatura ambiente, para as membranas MCE0OG, PA0OG, MCE0,25OG, PA0,25OG, MCE0,1OG/RET e PA0,1OG/RET. Todas as soluções de Na₂SO₄ foram preparadas em água deionizada com pH neutro.

As membranas puras e de MCE modificadas com OG apresentaram rejeição de sais abaixo de 1% e permeação de até 3 minutos. Diferentemente, as membranas de PA modificadas apresentaram permeação em tempos de filtrações superiores a 1 hora. Apesar das membranas serem efetivas na rejeição do corante, não se obteve um bom resultado para aplicações na retenção do sulfato de sódio. Isto pode estar diretamente ligado ao tamanho dos poros das membranas, uma vez que as primitivas tinham diâmetros na ordem de microns (MF), é provável que, após a modificação, atingiu-se uma porosidade para aplicações em ultrafiltração (UF). No entanto, a porosidade ideal para dessalinização está em escalas nanométricas. Aliyu e Rathilal (2018) informam que as características e morfologia das membranas afetam o desempenho de rejeição, fluxo e estabilidade. Ainda segundo o autor, as membranas de MF e UF são utilizadas em processos de pré-tratamento de dessalinização, para a retenção de coloides e suspensões de tamanho molecular moderadas, sendo utilizadas simultaneamente com membrana de OR, o que gera um custo mais baixo no tratamento de água salgada. O autor ainda informa que em geral, membranas de MF e UF apresentam baixa rejeição de sais, devendo ser usadas em conjunto com a OR para este tipo de aplicação.

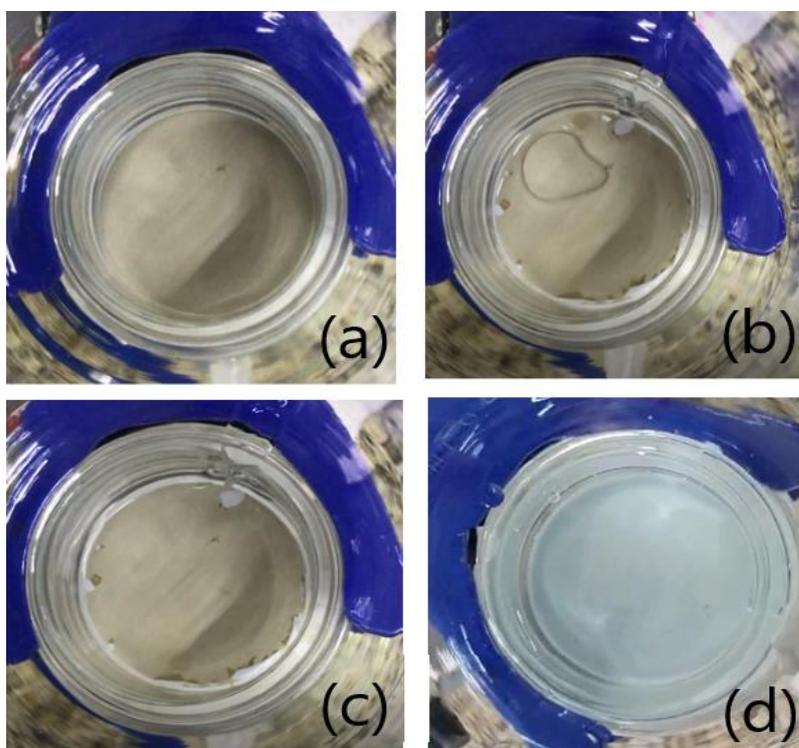
Sun *et al.* (2020) utilizaram as membranas em um processo de pervaporação, diferente do utilizado neste trabalho, e obtiveram rejeições de NaCl superiores a 99% e fluxo permeado de 98 kg/m².h. A concentração de OG utilizada por Sun *et al.* foi replicada neste trabalho. Consequentemente, o método de filtração de pervaporação pode ser mais eficiente em aplicações de dessalinização. Infelizmente não tínhamos disponibilidade deste sistema em nosso laboratório e gostaríamos de testar um processo direto mais simples, como a filtração direta.

Outra característica no processo de dessalinização ocorreu nos testes realizados nas membranas de MCE0,25OG, que em contato com a solução salina, tiveram sua superfície modificada, com parte da camada de recobrimento de OG sendo removida pela solução (vide figura 40 (a-c)). Especula-se que existe uma interação eletrostática entre o óxido de grafeno e o sulfato de sódio. Comparativamente, a figura 40 (d) é referente a membrana

MCE0,1OG/RET; nela nota-se que não houve remoção da camada modificada, inferindo que a reticulação conferiu estabilidade química, e a camada permaneceu aderida a membrana.

O efeito eletrostático entre o OG e os sais foram estudados por Liu *et al.* (2016). Verificou-se que o aumento da concentração de sais diminuiu consideravelmente os valores de rejeição. Esta diminuição é explicada pelo princípio de exclusão de Donnan, em que as moléculas negativas presentes na solução salina e o óxido de grafeno (também com carga negativa) diminuem a interação eletrostática entre si devido ao aumento considerável na concentração de íons, conseqüentemente ocorrendo a redução no percentual de rejeição.

Figura 40 – Membrana de MCE0,25OG (a) antes, (b) durante, (c) após a inserção da solução salina para o teste de filtração e (d) MEC0,1OG/RET durante o processo de filtração.

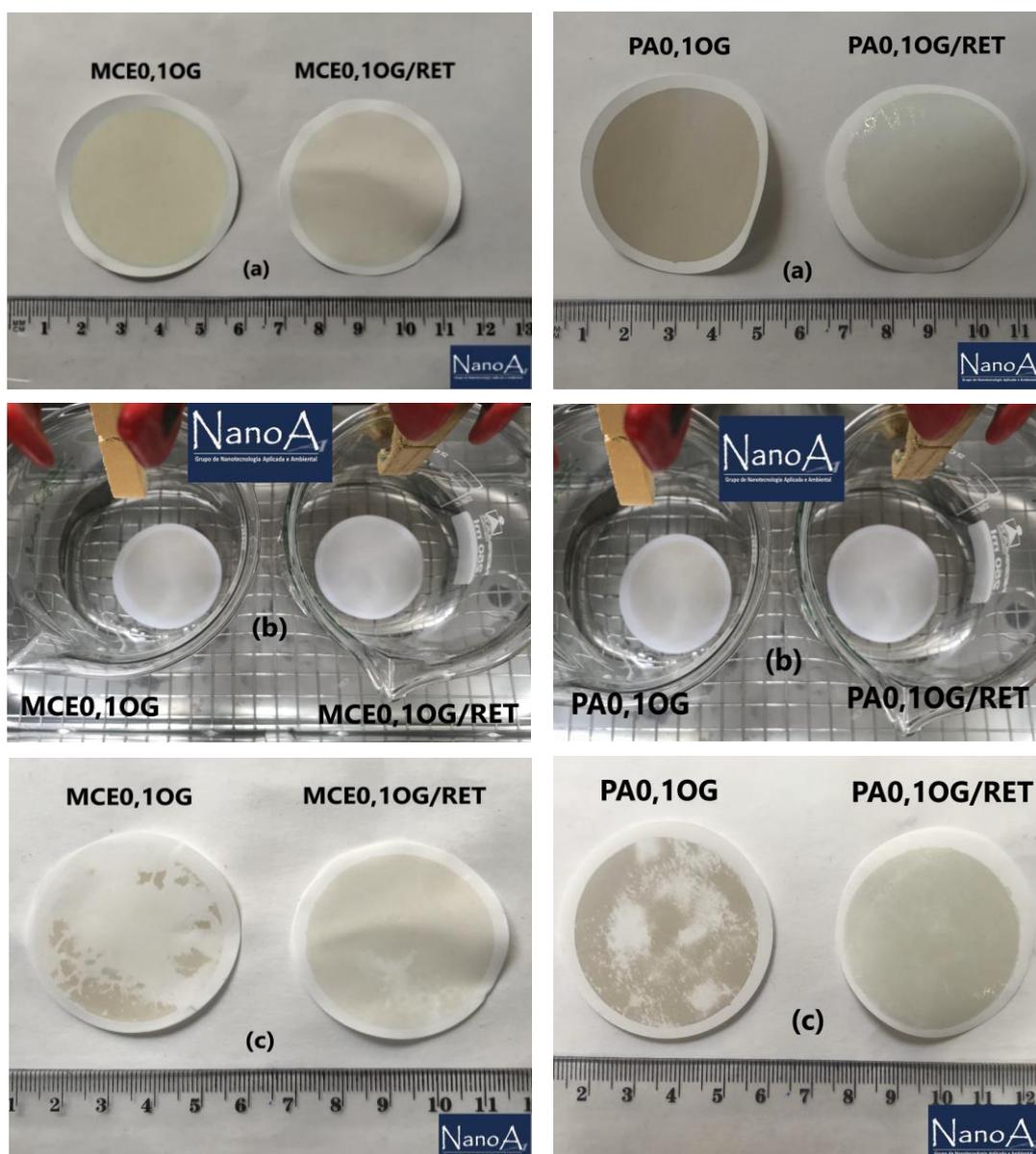


Fonte: Autora (2021).

4.5 TESTE DE ESTABILIDADE

Apesar das modificações das membranas sem reticulação apresentarem resultados satisfatórios nos testes de filtração do corante azul de metileno, especulava-se o problema na questão da adesão entre os polímeros que compõem as membranas e o óxido de grafeno, que garantiria estabilidade mecânica ao material. Realizou-se uma busca bibliográfica por um teste que pudesse ser realizado de forma simples e efetiva para avaliação da estabilidade dos materiais. O teste baseou-se em Parsamehr *et al.* (2019), que também utilizaram um equipamento de banho de ultrassom com membranas modificadas.

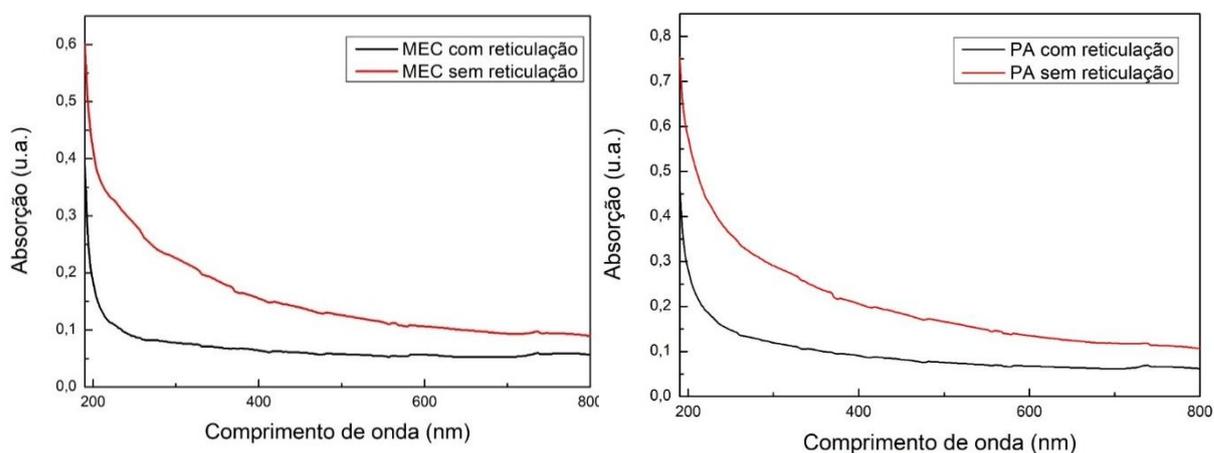
Figura 41 - Teste de estabilidade com as membranas de ésteres de celulose mistos e poliamida (a) antes, (b) durante e (c) após o procedimento.



Fonte: Autora (2021).

A primeira avaliação foi realizada nas membranas de ésteres de celulose mistos (MCE). Notou-se, quase de imediato, que o óxido de grafeno na membrana sem reticulação foi disperso na solução de água deionizada presente no béquer. É possível observar que na figura 41 (c) a membrana MCE0,1OG/RET permaneceu com maior parte de sua camada de recobrimento inalterada, ocorrendo o oposto para a membrana sem reticulação MCE0,1OG. A figura 41 mostra o procedimento do teste de estabilidade realizado também nas membranas de poliamida 0,1OG e 0,1OG/RET, com o mesmo período de duração (2 min). Ao ser comparado com as membranas anteriores percebe-se que houve uma menor quantidade de material (óxido de grafeno) diluído durante a análise, mesmo no material PA0,1G, que não sofreu reticulação. Isto pode ser um indicativo de que as interações entre a PA e o OG são mais fortes que as interações entre o MCE e o OG. Analisando-se a estrutura química destes materiais, a presença de cadeias mais lineares na PA, quando comparada a estrutura da celulose (MCE), aliada a uma menor porosidade microscópica, podem facilitar a interação dos grupos funcionais oxigenados, que estão presentes nas duas estruturas, com o OG. Obviamente os nitratos, presentes nas membranas MCE, podem reagir mais facilmente em soluções aquosas carregadas ou que contenham traços de sais, desprendendo mais facilmente fragmentos de GO que estavam depositados na superfície da membrana.

Figura 42 - Análise de UV-Vis membranas de ésteres de celulose mistos e poliamida modificadas após o teste de estabilidade.



Fonte: Autora (2021).

As soluções, nas quais as membranas ficaram submersas no teste, foram posteriormente analisadas através do espectrômetro de UV-Vis. Verifica-se, através da figura 42, uma inclinação mais acentuada para a MCE0,1OG, quando comparada a MCE0,1OG/RET. O resultado é esperado, indicando que uma maior quantidade de óxido de grafeno, que modificava

a membrana, foi disperso em água durante o teste. Confirma-se assim, a análise visual mostrada na figura 42.

As análises de UV-Vis (figura 42), também realizada nas soluções após o teste de estabilidade, revelam que a membrana PA0,1OG perdeu mais óxido de grafeno do que a membrana PA0,1OG/RET, o que também era esperado. Apesar de ambos os tipos de membranas (MCE e PA) terem sido modificados pelo mesmo procedimento, verifica-se uma melhor aderência, ou ancoramento polimérico, para a membrana de poliamida.

5 CONCLUSÕES

As técnicas de caracterização realizadas para o óxido de grafeno, obtido pelo método de Hummers modificado, mostraram que o material apresenta diversos grupos funcionais oxigenados em sua estrutura, como grupos epóxis, peróxidos, carbonilas, carboxilas, hidroxilas, além da ligação C=C. O espaçamento interplanar, calculado pela lei de Bragg, através dos dados obtidos com a análise de DRX, corresponde a 0,34 nm para a amostra de OG que permaneceu 3h na estufa, o que está de acordo com a literatura. As imagens de MEV, dos filmes analisados após secagem das soluções, revelam o empilhamento de camadas com grande quantidade de material compactado, sendo observado também folhas onduladas, com enrugados, e uma leve transparência visual, indicando um menor empacotamento de camadas de OG.

A análise de MEV das membranas comerciais exibiu tamanhos de porosidade diversos. A partir dos histogramas conclui-se que a maior frequência de medidas de porosidade era superior ao indicado pelo fornecedor (0,22 μm), com valores médios de $\sim 0,3 \mu\text{m}$ para as membranas de MCE, e variações de 0,1 a 0,4 μm para as me membranas de PA. Confirmou-se também que a superfície das membranas foi realmente modificada com uma cobertura de OG. As espessuras específicas destas camadas de cobertura puderem ser especuladas, de acordo com cada quantidade de material que foi depositado.

Os espectros de FTIR, obtidos para as membranas de MCE pura e OG, indicaram bandas, características das diversas interações carbono/oxigênio, em números de onda bastante próximos. Após análise dos espectros das membranas modificadas com óxido de grafeno e reticuladas, constatou-se uma intensificação dessas bandas.

A técnica de termogravimetria exibiu, para as membranas de MCE, uma temperatura de degradação bem menor, quando comparada as obtidas para as membranas de PA. Já o OG apresenta degradação em diferentes patamares de temperaturas, sendo cada um referente a perda de grupos funcionais característicos. Por fim, o PVA apresenta degradação total de sua massa entre as temperaturas de 300°C e 500°C.

As análises de DRX não mostraram diferenças entre as amostras de MCE0OG e MCE0,1OG/RET, apresentando uma característica amorfa em todo o difratograma. Tal fato pode estar relacionado com a pouca quantidade de material depositado na superfície das membranas. Para a membrana MCE0,5OG notou-se dois picos difratados, característicos do plano grafítico 002, provavelmente decorrentes da maior quantidade de OG depositado na camada de recobrimento.

Nos testes de desempenho das membranas foram obtidas rejeições superiores a 90% para as membranas modificadas MCE0,5OG. Porém, um fator que acompanha esta alta rejeição é o baixo fluxo apresentado, de modo que o aumento de material depositado (óxido de grafeno) foi inversamente proporcional ao fluxo da solução de corante (cerca de 2 L/m².h). Os testes para as membranas de poliamida apresentaram média de rejeições de (49 ± 3)% e fluxo de permeação de 5 L/m².h.

Os testes iniciais de dessalinização, utilizando solução de Na₂SO₄, foram inviabilizados, devido a uma provável reação imediata entre o OG e os sais contido na água, e consequente remoção de parte da cobertura da membrana. A posterior reticulação inibiu esta remoção inicial, mas os resultados de ambos os testes não indicaram um percentual aceitável e esperado de rejeição salina.

Os resultados de estabilidade, através do teste comparativo de exposição ao ultrassom, mostraram que as membranas reticuladas possuem maior resistência mecânica e aderência, provavelmente devido a eficiência de reticulação entre PVA, AC e OG.

Os resultados demonstram um potencial de utilização das membranas modificadas em processos de filtração direta para descontaminação de soluções contendo corantes. Estudos posteriores de otimização e escalabilidade podem viabilizar uma aplicação prática, com custo acessível, destas membranas para solução deste problema ambiental crônico.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O tipo de filtração utilizado (direta) e o valor do vácuo final exercido pela bomba (584 mmHg) podem influenciar diretamente os resultados obtidos, sendo sugerido para trabalhos futuros a utilização de outros métodos de filtração, como o fluxo cruzado ou pervaporação, além do uso de bombas mais sofisticadas. Este aumento de pressão de filtração poderia permitir um aumento da quantidade de óxido de grafeno depositado nas membranas reticuladas, aumentando o valor médio de rejeição.

Uma otimização dos parâmetros utilizados para reticulação polimérica também é sugerido, através de estudos que utilizem PVA com maior peso molecular, além de um aumento da quantidade de PVA e AC. Estes estudos poderiam viabilizar testes satisfatórios de dessalinização, utilizando Na₂SO₄ e NaCl.

REFERÊNCIAS

ABID, Mohammad Fadhil; ZABLOUK, Mumtaz Abdulahad; ABID-ALAMEER, Abeer Muhssen. Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, 2012, v. 9, n. 1, p. 1-9. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1186/1735-2746-9-17.pdf>. Acesso em: 05 de novembro de 2020.

AL SALEM, S. S.; ABOUZAID, H. Wastewater reuse for agriculture: regional health perspective. **EMHJ-Eastern Mediterranean Health Journal**, 2006, v. 12 (3-4), p. 446-458. ISSN 1020-3397. Disponível em: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/117107/12_3-4_2006_446_458.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 17 de julho de 2020.

ALIYEV, Elvin *et al.* Structural Characterization of Graphene Oxide: surface functional groups and fractionated oxidative debris. **Nanomaterials**, 2019, v. 9, n. 8, p. 1180. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/9/8/1180>. Acesso em: 13 agosto 2020.

ALIYU, Usman Mohammed; RATHILAL, Sudesh; ISA, Yusuf Makarfi. Membrane desalination technologies in water treatment: a review. **Water Practice And Technology**, 2018, v. 13, n. 4, p. 738-752. Disponível em: <https://iwaponline.com/wpt/article/13/4/738/65108/Membrane-desalination-technologies-in-water>. Acesso em: 07 dezembro 2019.

AN, Quanfu; LI, Feng; JI, Yanli; CHEN, Huanlin. Influence of polyvinyl alcohol on the surface morphology, separation and anti-fouling performance of the composite polyamide nanofiltration membranes. **Journal Of Membrane Science**, 2011, v. 367, n. 1-2, p. 158-165. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738810008434>. Acesso em: 20 nov. 2020.

ANADÃO, Priscila. Ciência e tecnologia de membranas. **Artliber Editora Ltda. São Paulo**, 2010. ISBN 8588098504. Acesso em 04 de julho de 2019.

APELBLAT, Alexander. **Citric Acid**. Springer, 2014. 356 p. Disponível em: <https://www.springer.com/gp/book/9783319112329>. Acesso em: 03 setembro 2019.

BAGRI, Akbar *et al.* Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. **Nature Chemistry**, 2010, v. 2, n. 7, p. 581-587. Disponível em: https://www.nature.com/articles/nchem.686?message-global=remove&hilite_compound=true. Acesso em: 24 setembro 2019.

BARROS, Fernanda Gene Nunes; AMIN, Mário M. Água: um bem econômico de valor para o Brasil e o mundo. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional**, 2008, v. 4, n. 1. Disponível em: <https://rbgdr.net/revista/index.php/rbgdr/article/view/116>. Acesso em: 17 de junho de 2019.

BERNARDES, Andréa Moura; RODRIGUES, Marco A. S. Electrodialysis in Water Treatment. **Electrodialysis And Water Reuse**, 2013, p. 63-75. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687512002750>. Acesso em: 20 outubro 2020.

BERTHOMIEU, Catherine; HIENERWADEL, Rainer. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynthesis research**, 2009, v. 101, n. 2, p. 157-170. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11120-009-9439-x>. Acesso em: 30 de outubro de 2020.

BEZERRA, Nizomar Falcão. Água no Semiárido Nordeste Experiências e Desafios. In: SEMINÁRIO ÁGUA E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL NO SEMIÁRIDO, 2002, Fortaleza. **Anais[...]**. Fortaleza: Fundação Konrad Audenauer, 2002. p. 35-52. (Debates, 24). ISBN 85-7504-036-7. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Jose-Nilson-Campos/publication/296196021_Agua_sociedade_e_natureza_desenvolvimento_cientifico_e_gestao_de_aguas/links/56d3431908ae059e376124f4/Agua-sociedade-e-natureza-desenvolvimento-cientifico-e-gestao-de-aguas.pdf#page=35. Acesso em: 15 de junho de 2019.

BOEHM, H. P *et al.*. Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien. **Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie**, 1962, v. 316, n. 3-4, p. 119-127. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zaac.19623160303>. Acesso em: 15 outubro 2020.

BOLTO, Brian *et al.* Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. **Progress In Polymer Science**, 2009, v. 34, n. 9, p. 969-981. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009000549>. Acesso em: 19 novembro 2019.

BRASIL. Nº, RESOLUÇÃO CONAMA. 357, de 17 de março de 2005. **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE**. v. 12, 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama/>. Acesso em: 14 de outubro de 2019.

BRASIL Nº, RESOLUÇÃO CONAMA. 430, de 13 de maio de 2011. **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE**. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 15 de outubro de 2019.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento – SNS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: **24º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos** – 2018. Brasília: SNS/MDR, 2019. Disponível em: <http://www.snis.gov.br/diagnostico-anual-agua-e-esgotos/diagnostico-dos-servicos-de-agua-e-esgotos-2018>. Acesso em: 03 de janeiro de 2010.

BRÜSCHKE, H. E. A. State-of-the-art of pervaporation processes in the chemical industry. **Membrane Technology in the Chemical Industry**. Wiley-VCH Weinheim, 2006, p. 151-203. ISBN: 9783527608782. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/3527608788#page=158>. Acesso em: 09 de dezembro de 2020.

CALLISTER, William. **Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Grupo Gen-LTC, 2000. ISBN-10: 8521612885. Acesso em: 06 de setembro de 2019.

CANEVAROLO JR, S.V. **Ciência dos polímeros**. Artiliber editora, São Paulo, 2002, p. 224., ISBN-13: 978-8588098107. Disponível em:

https://www.artliber.com.br/amostra/ciencia_dos_polimeros.pdf. Acesso em: 18 de setembro de 2019.

CHANG, Ho *et al.* Photodecomposition and surface adsorption of methylene blue on TiO₂ nanofluid prepared by ASNSS. **Materials transactions**, 2004, v. 45, n. 12, p. 3334-3337. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/45/12/45_12_3334/_article/-char/ja/. Acesso em: 05 de outubro de 2020.

CHEN, Xiaofang *et al.* Ultrafast water evaporation through graphene membranes with subnanometer pores for desalination. **Journal of Membrane Science**, 2020, v. 621, p. 118934. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738820315088>. Acesso em: 16 de janeiro de 2021.

CHEQUER, FM Drumond *et al.* Textile dyes: dyeing process and environmental impact. **Eco-friendly textile dyeing and finishing**, 2013, v. 6, n. 6, p. 151-176. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/eco-friendly-textile-dyeing-and-finishing/textile-dyes-dyeing-process-and-environmental-impact>. Acesso em: 04 de agosto de 2019.

CHOI, Wonbong *et al.* Synthesis of graphene and its applications: a review. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, 2010, v. 35, n. 1, p. 52-71. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408430903505036>. Acesso em: 18 de junho de 2019.

CREMASCO, Marco Aurélio. **Difusão mássica**. Editora Blucher, 2019. ISBN 978-85-212-1390-1. Acesso em: 20 de fevereiro de 2021.

CURTO, Domenico; FRANZITTA, Vincenzo; GUERCIO, Andrea. A Review of the Water Desalination Technologies. **Applied Sciences**, 2021, v. 11, n. 2, p. 670. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/11/2/670>. Acesso em: 14 de abril de 2021.

DA SILVEIRA, Ana Paula Pereira *et al.* **Dessalinização de águas**. Oficina de Textos, 2015. ISBN 978-85-7975-194-3. Disponível em: <http://ofitexto.arquivos.s3.amazonaws.com/Dessalinizacao-de-aguas-DEG.pdf>. Acesso em: 12 de janeiro de 2021.

DARRE, Natasha C.; TOOR, Guralp S. Desalination of water: a review. **Current Pollution Reports**, 2018, v. 4, n. 2, p. 104-111. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40726-018-0085-9>. Acesso em: 23 de janeiro de 2020.

DE ASSIS, Lilian K. *et al.* Adsorption capacity comparison between graphene oxide and graphene nanoplatelets for the removal of coloured textile dyes from wastewater. **Environmental technology**, 2020, v. 41, n. 18, p. 2360-2371. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/10.1080/09593330.2019.1567603>. Acesso em: 25 de janeiro de 2021.

DE GISI, Sabino *et al.* Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. **Sustainable Materials and Technologies**, 2016, v. 9, p. 10-40. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214993715300221>. Acesso em: 17 de março de 2020.

DEOPURA, B. L. *et al.* **Polyesters and polyamides**. Elsevier, 2008. ISBN 987-1-84569-298-8. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/polyesters-and-polyamides/deopura/978-1-84569-298-8>. Acesso em: 08 de novembro de 2020.

DEOPURA, B. L.; PADAKI, N. V. Synthetic textile fibres: polyamide, polyester and aramid fibres. **Textiles and Fashion**. Woodhead Publishing, 2015. p. 97-114. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845699314000052> Acesso em: 04 de outubro de 2020.

DO NASCIMENTO, Fabiana Campos *et al.* Formulation and characterization of crosslinked polyvinyl alcohol (PVA) membranes: effects of the crosslinking agents. **Polymer Bulletin**, 2020, p. 1-13. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-020-03142-2>. Acesso em: 05 de janeiro de 2021.

DOKE, Suresh M.; YADAV, Ganapati D. Novelty of combustion synthesized titania ultrafiltration membrane in efficient removal of methylene blue dye from aqueous effluent. **Chemosphere**, 2014, v. 117, p. 760-765. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653514012132> . Acesso em: 06 de fevereiro de 2021.

DUBEY, Pawan Kumar *et al.* Synthesis of reduced graphene oxide–TiO₂ nanoparticle composite systems and its application in hydrogen production. **International journal of hydrogen energy**, 2014, v. 39, n. 29, p. 16282-16292. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914007617>. Acesso em: 09 de outubro de 2020.

EDGAR, Kevin J. *et al.* Advances in cellulose ester performance and application. **Progress in polymer science**, 2001, v. 26, n. 9, p. 1605-1688. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670001000272>. Acesso em: 18 de março de 2021

ELTON, L. R. B.; JACKSON, Daphne F. X-ray diffraction and the Bragg law. **American Journal of Physics**, 1966, v. 34, n. 11, p. 1036-1038. Disponível em: <https://aapt.scitation.org/doi/abs/10.1119/1.1972439?journalCode=ajp>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2021.

ERIKSSON, P.-A. *et al.* Effect of thermal-oxidative aging on mechanical, chemical, and thermal properties of recycled polyamide 66. **Journal of Applied Polymer Science**, 1997, v. 65, n. 8, p. 1619-1630. Disponível em <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/%28SICI%291097-4628%2819970822%2965%3A8%3C1619%3A%3AAID-APP18%3E3.0.CO%3B2-Q>. Acesso em: 20 de dezembro de 2020.

FANG, Herbert H. P.; SHI, Xinlong. Pore fouling of microfiltration membranes by activated sludge. **Journal of membrane science**, 2005, v. 264, n. 1-2, p. 161-166. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738805003479>. Acesso em: 14 de janeiro de 2021.

FERREIRA, Daniela Colevati. **Ésteres mistos de celulose: síntese em meio homogêneo, caracterização e moldagem**. 2018. 263 f. *In*: Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. Disponível em:

<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-24082018-113636/en.php>. Acesso em: 19 jun. 2020.

GAO, Lu *et al.* An economic assessment of the global potential for seawater desalination to 2050. **Water**, 2017, v. 9, n. 10, p. 763. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4441/9/10/763>. Acesso em: 31 de outubro de 2019.

GHOLIZADEH, Ahmad; MALEKZADEH, Azim; POURARIAN, Faiz. Rapid and efficient synthesis of reduced graphene oxide nano-sheets using CO ambient atmosphere as a reducing agent. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2018, v. 29, n. 22, p. 19402-19412. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-018-0069-y>. Acesso em: 13 de janeiro de 2020.

GLEICK, Peter H. **Water in crisis**. Pacific Institute for Studies in Dev., Environment & Security. Stockholm Env. Institute, Oxford Univ. Press. 1993, 473p, v. 9. ISBN 0-19-507627.3. Disponível em: http://www.ibiologia.unam.mx/pdf/directorio/z/introduccion/world_watershed_re.pdf. Acesso em: 15 de fevereiro de 2020.

GOEL, Priya *et al.* Temperature resistant cross-linked brominated poly phenylene oxide-functionalized graphene oxide nanocomposite anion exchange membrane for desalination. **Separation and Purification Technology**, 2021, v. 255, p. 117730. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586620322048>. Acesso em: 23 de março de 2021.

GUPTA, Vaishali *et al.* Higher oxidation level in graphene oxide. **Optik**, 2017, v. 143, p. 115-124. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402617306472>. Acesso em: 04 de setembro de 2020.

HABERT, Alberto Cláudio; BORGES, Cristiano Piacsek; NOBREGA, Ronaldo. **Processos de separação por membranas**. Editora E-papers, 2006. ISBN 85-7650-085-X. Acesso em: 18 de julho de 2019.

HAI, Faisal Ibney; YAMAMOTO, Kazuo; FUKUSHI, Kensuke. Hybrid treatment systems for dye wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 2007, v. 37, n. 4, p. 315-377. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643380601174723>. Acesso em: 21 de janeiro de 2021.

HILL, Ernie W.; VIJAYARAGHAVAN, Aravind; NOVOSELOV, Kostya. Graphene sensors. **Sensors Journal, IEEE**, 2011, v. 11, n. 12, p. 3161-3170. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=6016205>. Acesso em: 10 de janeiro de 2021.

HIRSCH, Andreas. The era of carbon allotropes. **Nature materials**, 2010, v. 9, n. 11, p. 868-871. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nmat2885>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2020.

HO, Winston; SIRKAR, Kamalesh. **Membrane handbook**. Springer Science & Business Media, 1992. Disponível em: <https://www.springer.com/gp/book/9780412988714>. Acesso em: 05 de setembro de 2019.

HOU, Jingke *et al.* Graphene oxide membranes for ion separation: Detailed studies on the effects of fabricating conditions. **Applied Surface Science**, 2018, v. 459, p. 185-193. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433218321044>. Acesso em: 28 de maio de 2020.

HUANG, Jin-Hui *et al.* Micellar-enhanced ultrafiltration of methylene blue from dye wastewater via a polysulfone hollow fiber membrane. **Journal of Membrane Science**, 2010, v. 365, n. 1-2, p. 138-144. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738810006976>. Acesso em: 21 de janeiro de 2021.

HUBE, Selina *et al.* Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review. **Science of The Total Environment**, 2020, v. 710, p. 136375. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719363715>. Acesso em: 31 de janeiro de 2021.

HUH, Seung Hun. **Thermal reduction of graphene oxide**. Physics and Applications of Graphene-Experiments, 2011, p. 73-90. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/physics-and-applications-of-graphene-experiments/thermal-reduction-of-graphene-oxide>. Acesso em: 19 de março de 2020.

HUMMERS JR, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the american chemical society**, 1958, v. 80, n. 6, p. 1339-1339. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01539a017?casa_token=Gv_UoEcnqNAAAAA:S6LNqkq8zMbT1I1QKKDRsQ4Y1otZe_w7TZ8p7QEAWLHfg0cCc-qK3cZgq-ptB8Xd87ggHEJbDeXjNQ7rkw. Acesso em: 30 de junho de 2019.

IMRON, Muhammad Fauzul *et al.* Phytoremediation of methylene blue using duckweed (*Lemna minor*). **Heliyon**, 2019, v. 5, n. 8, p. e02206. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844019358669>. Acesso em: 21 de janeiro de 2021.

JAIN, Naman; SINGH, Vinay Kumar; CHAUHAN, Sakshi. A review on mechanical and water absorption properties of polyvinyl alcohol based composites/films. **Journal of the Mechanical Behavior of Materials**, 2017, v. 26, n. 5-6, p. 213-222. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/jmbm-2017-0027/html>. Acesso em: 23 de novembro de 2020.

JOSE, Jobin; AL-HARTHI, Mamdouh A. Citric acid crosslinking of poly (vinyl alcohol)/starch/graphene nanocomposites for superior properties. **Iranian Polymer Journal**, 2017, v. 26, n. 8, p. 579-587. Disponível em <https://link.springer.com/article/10.1007/s13726-017-0542-0>. Acesso em: 15 de março de 2020.

JOSHI, R. K. *et al.* Graphene oxide: the new membrane material. **Applied Materials Today**, 2015, v. 1, n. 1, p. 1-12. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352940715000037>. Acesso em: 19 de janeiro de 2020.

KHORAMABADI, Hiva N. *et al.* A review of Polyvinyl alcohol/Carboxymethyl cellulose (PVA/CMC) composites for various applications. **Journal of Composites and Compounds**, 2020, v. 2, n. 3, p. 69-76. Disponível

em: <http://jourcc.com/index.php/jourcc/article/view/jcc222>. Acesso em: 23 de fevereiro de 2021.

KINOSHITA, Yukio. An investigation of the structures of polyamide series. **Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics**, 1959, v. 33, n. 1, p. 1-20. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/macp.1959.020330101>. Acesso em: 28 de março de 2020.

KROTO, Harold W. *et al.* C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, 1985, v. 318, n. 6042, p. 162-163. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/318162a0>. Acesso em: 15 de maio de 2020.

LAI, Qi *et al.* Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. **Aip Advances**, 2012, v. 2, n. 3, p. 032146. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.4747817>. Acesso em: 04 de novembro de 2020.

LAPOLLI, Flávio R. *et al.* Tratamento de águas residuárias através de membranas. *In: XXI CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL*. 1998, **Anais [...]**. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Flavio-Lapolli/publication/266295256_TRATAMENTO_DE_AGUAS_RESIDUARIAS_ATRAVES_DE_MEMBRANAS/links/54da09040cf2464758202fb6/TRATAMENTO-DE-AGUAS-RESIDUARIAS-ATRAVES-DE-MEMBRANAS.pdf. Acesso em: 07 de março de 2020.

LI, Xiuqiang; ZHU, Bin; ZHU, Jia. Graphene oxide based materials for desalination. **Carbon**, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622319301204>. Acesso em: 30 de agosto de 2020.

LIN, Ching-Shih *et al.* Fabrication and modification of forward osmosis membranes by using graphene oxide for dye rejection and sludge concentration. **Process Safety and Environmental Protection**, 2020, v. 144, p. 225-235. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582020316086>. Acesso em: 09 de março de 2021.

LIU, Gonggang *et al.* Graphene oxide for high-efficiency separation membranes: Role of electrostatic interactions. **Carbon**, 2016, v. 110, p. 56-61. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622316307564>. Acesso em: 07 de novembro de 2019.

LIU, Gongping; JIN, Wanqin; XU, Nanping. Graphene-based membranes. **Chemical Society Reviews**, 2015, v. 44, n. 15, p. 5016-5030. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/cs/c4cs00423j>. Acesso em: 07 de agosto de 2020.

LIU, Ning *et al.* Removal of organics from produced water by reverse osmosis using MFI-type zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, 2008, v. 325, n. 1, p. 357-361. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738808007333>. Acesso em: 23 de janeiro de 2020.

MARENGO, Jose A. Vulnerabilidade, impactos e adaptação à mudança do clima no semi-árido do Brasil. **Parcerias estratégicas**, 2010, v. 13, n. 27, p. 149-176. Disponível em: http://seer.cgee.org.br/index.php/parcerias_estrategicas/article/view/329. Acesso em: 19 de novembro de 2019.

MIERZWA, José Carlos; HESPANHOL, Ivanildo. **Água na indústria: uso racional e reuso**. Oficina de Textos, 2005. ISBN 978-85-86238-41-3. Acesso em: 27 de março de 2020.

MILLERO, Frank J. *et al.* The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, 2008, v. 55, n. 1, p. 50-72. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0967063707002282>. Acesso em: 30 de setembro de 2020.

MORELOS-GOMEZ, Aaron *et al.* Effective NaCl and dye rejection of hybrid graphene oxide/graphene layered membranes. **Nature nanotechnology**, 2017, v. 12, n. 11, p. 1083. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nnano.2017.160>. Acesso em: 21 de janeiro de 2021.

NAJAFI, F.; RAJABI, M. Thermal gravity analysis for the study of stability of graphene oxide–glycine nanocomposites. **International Nano Letters**, 2015, v. 5, n. 4, p. 187-190. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40089-015-0154-7>. Acesso em: 15 de março de 2020.

NATIONAL systems to support drinking-water, sanitation and hygiene: global status report 2019. UN-Water global analysis and assessment of sanitation and drinking-water (GLAAS) 2019 report. Geneva: World Health Organization, 2019. Disponível em: <https://www.unwater.org/publications/un-water-glaas-2019-national-systems-to-support-drinking-water-sanitation-and-hygiene-global-status-report-2019/>. Acesso em: 20 de novembro de 2019.

NOGUEIRA, Nathália Maria Barbosa. **Síntese de nanomateriais de grafeno para utilização em nanocompósitos poliméricos**. 2019. 23 p. *In:* Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho, Pernambuco, Brasil. Disponível em: <https://repository.ufrpe.br/handle/123456789/1379>. Acesso em: 04 de outubro de 2020.

NOVOSELOV, Kostya S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, 2004, v. 306, n. 5696, p. 666-669. Disponível em: <https://science.sciencemag.org/content/306/5696/666.abstract>. Acesso em: 07 de agosto de 2020.

OGANOV, Artem R. *et al.* Structure, bonding, and mineralogy of carbon at extreme conditions. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, 2013, v. 75, n. 1, p. 47-77. Disponível em: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/rimg/article-standard/75/1/47/140923/Structure-Bonding-and-Mineralogy-of-Carbon-at>. Acesso em: 14 de dezembro de 2020.

O'NEILL, Aidan; BAKIRTZIS, Dimitri; DIXON, Dorian. Polyamide 6/Graphene composites: The effect of in situ polymerisation on the structure and properties of graphene oxide and reduced graphene oxide. **European Polymer Journal**, 2014, v. 59, p. 353-362. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305714002626>. Acesso em: 27 de novembro de 2020.

PAPAGEORGIU, Dimitrios G.; KINLOCH, Ian A.; YOUNG, Robert J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**,

2017, v. 90, p. 75-127. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642517300968>. Acesso em: 07 de outubro de 2020.

PARAKALA, Sowmya; MOULIK, Siddhartha; SRIDHAR, S. Effective separation of methylene blue dye from aqueous solutions by integration of micellar enhanced ultrafiltration with vacuum membrane distillation. **Chemical Engineering Journal**, 2019, v. 375, p. 122015. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719314093>. Acesso em: 30 de agosto de 2020.

PARSAMEHR, Parisa Sadat *et al.* Preparation of novel cross-linked graphene oxide membrane for desalination applications using (EDC and NHS)-activated graphene oxide and PEI. **Desalination**, 2019, v. 468, p. 114079. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916418323683>. Acesso em: 14 de janeiro de 2020.

PAULCHAMY, B.; ARTHI, G.; LIGNESH, B. D. A simple approach to stepwise synthesis of graphene oxide nanomaterial. **J Nanomed Nanotechnol**, 2015, v. 6, n. 1, p. 1. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/276698196_A_Simple_Approach_to_Stepwise_Synthesis_of_Graphene_Oxide_Nanomaterial. Acesso em: 09 de março de 2020.

PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010. ISBN: 8522107084. Acesso em: 13 de novembro de 2020.

PEIXOTO, Fabia Pinho; MARINHO, Gloria; RODRIGUES, Kelly. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, 2013, v. 5, p. 98-106. Disponível em:

<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1239/729>. Acesso em: 07 de outubro de 2019.

PERREAULT, François; DE FARIA, Andreia Fonseca; ELIMELECH, Menachem. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, 2015, v. 44, n. 16, p. 5861-5896. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/cs/c5cs00021a>. Acesso em: 04 de agosto de 2020.

PRESUMIDO, Pedro H. *et al.* Large area continuous multilayer graphene membrane for water desalination. **Chemical Engineering Journal**, 2021, v. 413, p. 127510. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894720336329>. Acesso em: 05 de abril de 2021.

RATTANA, T. *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. **Procedia Engineering**, 2012, v. 32, p. 759-764. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705812014336>. Acesso em: 09 de dezembro de 2019.

RUIZ-GARCÍA, Alejandro; MELIÁN-MARTEL, Noemi; NUEZ, Ignacio. Short review on predicting fouling in RO desalination. **Membranes**, 2017, v. 7, n. 4, p. 62. Disponível em:

<https://www.mdpi.com/2077-0375/7/4/62>. Acesso em: 23 de outubro de 2020.

SALAVAGIONE, Horacio J.; GOMEZ, Marian A.; MARTINEZ, Gerardo. Polymeric modification of graphene through esterification of graphite oxide and poly (vinyl

alcohol). **Macromolecules**, 2009, v. 42, n. 17, p. 6331-6334. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma900845w>. Acesso em: 27 de agosto de 2019.

SAMSAMI, Shakiba *et al.* Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process safety and environmental protection**, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582020305711>. Acesso em: 17 de fevereiro de 2021.

SANTOS, V. L. *et al.* Avaliação do processo Fenton solar no tratamento de efluente gerado por lavanderia de jeans de Pernambuco *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 19., 2012, Búzios. **Anais [...]**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2012. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/handle/doc/949812>. Acesso em: 07 de março de 2021.

SAUNDERS, C. W.; TAYLOR, L. T. A review of the synthesis, chemistry and analysis of nitrocellulose. **Journal of Energetic Materials**, 1990, v. 8, n. 3, p. 149-203. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/07370659008012572>. Acesso em: 04 de janeiro de 2020.

SAXENA, Sumit *et al.* Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide. **Applied Physics Letters**, 2011, v. 99, n. 1, p. 013104. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3607305>. Acesso em: 05 de outubro de 2020.

SCHNEIDER, Caroline A.; RASBAND, Wayne S.; ELICEIRI, Kevin W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature methods**, 2012, v. 9, n. 7, p. 671-675. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nmeth.2089?report=reader>. Acesso em: 23 de dezembro de 2020.

SHAHRIARY, Leila; ATHAWALE, Anjali A. Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. **Int. J. Renew. Energy Environ. Eng**, 2014, v. 2, n. 01, p. 58-63. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/303044105_Graphene_oxide_synthesized_by_using_modified_Hummers_approach. Acesso em: 09 de novembro de 2020.

SHAPOSHNIK, V. A.; KESORE, K. An early history of electro dialysis with permselective membranes. **Journal of Membrane Science**, 1997, v. 136, n. 1-2, p. 35-39. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S037673889700149X>. Acesso em: 04 de agosto de 2020.

SHARMA, Ravi *et al.* X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials. **Recent Research in Science and Technology**, 2012. Disponível em: <https://updatepublishing.com/journal/index.php/trst/article/view/933>. Acesso em: 31 de outubro de 2020.

SHARMA, Sapna; SAXENA, Renu; GAUR, Ghanesh. Study of removal techniques for azo dyes by biosorption: a review. **Journal of Applied Chemistry**, 2014, v. 7, n. 10, p. 06-21. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/280724519_Study_of_Removal_Techniques_for_Azo_Dyes_by_Biosorption_A_Review. Acesso em: 27 de setembro de 2020.

SHEN, Junjie; SCHÄFER, Andrea. Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: a review. **Chemosphere**, 2014, v. 117, p. 679-691. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653514011679>. Acesso em: 27 de agosto de 2020.

SHENVI, Seema S. *et al.* Humic acid based biopolymeric membrane for effective removal of methylene blue and rhodamine B. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2015, v. 54, n. 18, p. 4965-4975. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.iecr.5b00761>. Acesso em: 24 de abril de 2020.

SILVA, Felipe de Andrade Oliveira. **Resistência mecânica e térmica de compósitos reticulados de PVA/óxido de grafeno**. 2019. 17 p. *In:* Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho, Pernambuco, Brasil. Disponível em: <https://repository.ufrpe.br/handle/123456789/2096>. Acesso em: 25 de março de 2020.

SOCCOL, Carlos R. *et al.* New perspectives for citric acid production and application. **Food Technology & Biotechnology**, 2006, v. 44, n. 2. ISSN 1330-9862. Disponível em: http://www.gidabilimi.com/images/fbfiles/files/44_141.pdf. Acesso em: 04 de janeiro de 2021.

SOLDANO, Caterina; MAHMOOD, Ather; DUJARDIN, Erik. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, 2010, v. 48, n. 8, p. 2127-2150. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622310000928>. Acesso em: 23 de novembro de 2020.

SONG, Meili *et al.* Chemical cross-linked polyvinyl alcohol/cellulose nanocrystal composite films with high structural stability by spraying Fenton reagent as initiator. **International journal of biological macromolecules**, 2018, v. 113, p. 171-178. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813018300618>. Acesso em: 30 de outubro de 2020.

SONG, Peng *et al.* Synthesis of graphene nanosheets via oxalic acid-induced chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Rsc Advances**, 2012, v. 2, n. 3, p. 1168-1173. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2012/ra/c1ra00934f>. Acesso em: 20 de abril de 2020.

SONG, Pingan; WANG, Hao. High-performance polymeric materials through hydrogen-bond cross-linking. **Advanced Materials**, 2020, v. 32, n. 18, p. 1901244. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/action/showCitFormats?doi=10.1002%2Fadma.201901244>. Acesso em: 18 de janeiro de 2021.

SUK, Ji Won *et al.* Mechanical properties of monolayer graphene oxide. **ACS nano**, 2010, v. 4, n. 11, p. 6557-6564. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/nn101781v>. Acesso em: 03 de janeiro de 2020.

SUN, Huijuan *et al.* Water reclamation and reuse. **Water Environment Research**, 2019, v. 91, n. 10, p. 1080-1090. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/wer.1199>. Acesso em: 09 de janeiro de 2020.

SUN, Jiawei *et al.* Tailoring the microstructure of poly (vinyl alcohol)-intercalated graphene oxide membranes for enhanced desalination performance of high-salinity water by

pervaporation. **Journal of Membrane Science**, 2020, v. 599, p. 117838. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738819335859>. Acesso em: 17 de junho de 2020.

TIJING, Leonard D. *et al.* Fouling and its control in membrane distillation—A review. **Journal of Membrane Science**, 2015, v. 475, p. 215-244. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814007443>. Acesso em: 16 de novembro de 2020.

TILLET, Guillaume; BOUTEVIN, Bernard; AMEDURI, Bruno. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature. **Progress in Polymer Science**, 2011, v. 36, n. 2, p. 191-217. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670010000912>. Acesso em: 21 de dezembro de 2020.

TU, Cong-Hui; WANG, Hong-Li; WANG, Xiao-Lin. Study on transmembrane electrical potential of nanofiltration membranes in KCl and MgCl₂ solutions. **Langmuir**, 2010, v. 26, n. 22, p. 17656-17664. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/la102363y>. Acesso em: 05 de março de 2020.

VELUSAMY, S. *et al.* A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment. **The Chemical Record**. 2021, v. 21, p. 1-42. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/tcr.202000153>. Acesso em: 15 de março de 2021.

VIEIRA, V. P. P. B. Sustentabilidade do semiárido brasileiro: desafios e perspectivas. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, 2002, v. 7, n. 4, p. 105-112. Disponível em: http://abrh.s3.amazonaws.com/Sumarios/101/b2d281243661d4d389f134963481cf4a_df321f83561058aade2883a93ca02a93.pdf. Acesso em: 07 de outubro de 2019.

WAGNER, Jørgen. **Membrane filtration handbook: Practical tips and hints**. Cambridge: Osmonics, 2001. Disponível em: <https://www.bigbrandwater.com/assets/library/ge/ge-membranefiltrationhandbook.pdf>. Acesso em: 30 de setembro de 2019.

WARSINGER, David M. *et al.* A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. **Progress in polymer science**, 2018, v. 81, p. 209-237. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670017300102>. Acesso em: 17 de agosto de 2020.

WILCOX, Jonathan *et al.* Urban water reuse: A triple bottom line assessment framework and review. **Sustainable cities and society**, 2016, v. 27, p. 448-456. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210670716301330>. Acesso em: 14 de agosto de 2019.

XIAO, Qi *et al.* Photocatalytic decolorization of methylene blue over Zn_{1-x}CoxO under visible light irradiation. **Materials Science and Engineering: B**, 2007, v. 142, n. 2-3, p. 121-125. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510707002802>. Acesso em: 23 de janeiro de 2021.

YALCINKAYA, Fatma *et al.* A review on membrane technology and chemical surface modification for the oily wastewater treatment. **Materials**, 2020, v. 13, n. 2, p. 493. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/2/493>. Acesso em: 02 de janeiro de 2021.

YANG, Sheng-Tao *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of colloid and interface science**, 2011, v. 359, n. 1, p. 24-29. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711002682>. Acesso em: 04 de março de 2021.

YEH, Che-Ning *et al.* On the origin of the stability of graphene oxide membranes in water. **Nature chemistry**, 2015, v. 7, n. 2, p. 166-170. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nchem.2145>. Acesso em: 23 de fevereiro de 2021.

YOUNG, Robert J. *et al.* The Mechanics of graphene nanocomposites: a review. **Composites Science and Technology**, 2012, v. 72, n. 12, p. 1459-1476. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353812001789>. Acesso em: 24 de fevereiro de 2021.

ZANONI, Maria VB; YAMANAKA, Hideko. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. Ed. Cultura Acadêmica, 2016. ISBN 978-85-7983-780-7. Acesso em: 30 de março de 2020.

ZENI, Mara *et al.* Morphologic analysis of porous polyamide 6, 6 membranes prepared by phase inversion. **Desalination**, 2008, v. 221, n. 1-3, p. 294-297. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916407007059>. Acesso em: 27 de março de 2020.

ZHANG, Dongdong *et al.* The photodegradation of methylene blue in water with PVDF/GO/ZnO composite membrane. **Materials Science and Engineering: C**, 2019, v. 96, p. 684-692. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092849311830242X>. Acesso em: 24 de fevereiro de 2021.

ZHAO, Shuang; WANG, Zhan. A loose nano-filtration membrane prepared by coating HPAN UF membrane with modified PEI for dye reuse and desalination. **Journal of membrane science**, 2017, v. 524, p. 214-224. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738816315216>. Acesso em: 13 de janeiro de 2020.