

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

GRACYELLY NUVES LEOCÁDIO

**Síntese e modificação de membranas poliméricas condutivas com polianilina e nanopartículas de argila**

São Paulo

2024

GRACYELLY NUVES LEOCÁDIO

**Síntese e modificação de membranas poliméricas condutivas com polianilina e nanopartículas de argila**

**Versão Corrigida**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção  
do título de Doutor em Ciências.

São Paulo

2024

GRACYELLY NUVES LEOCÁDIO

**Síntese e modificação de membranas poliméricas condutivas com polianilina e nanopartículas de argila**

**Versão Corrigida**

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Hidráulica e Ambiental

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Mierzwa

São Paulo

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 02 de fevereiro de 2024

Assinatura do autor:



Documento assinado digitalmente

GRACYELLY NUVES LEOCADIO

Data: 02/02/2024 08:40:13-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do orientador:

JOSE CARLOS

MIERZWA:04943059830

Assinado de forma digital por JOSE  
CARLOS MIERZWA:04943059830  
Dados: 2024.02.05 08:23:19 -03'00'

### Catálogo-na-publicação

Leocádio, Gracyelly Nuvés

Síntese e modificação de membranas poliméricas condutivas com polianilina e nanopartículas de argila / G. N. Leocádio – versão corr. - São Paulo, 2024 183 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental.

1. Síntese e caracterização de membranas poliméricas condutivas modificadas com nanopartículas de argila e polianilina 2. Aplicação da tecnologia de membranas no tratamento de água e esgoto.

Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental II.t.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da Universidade de São Paulo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Leocádio, Gracyelly Nuves. **Síntese e modificação de membranas poliméricas condutivas com polianilina e nanopartículas de argila** / G. N. Leocádio - São Paulo, 2024183 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental.

Aprovado em: 06/12/2023

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr.: José Carlo Mierzwa

---

Instituição: EP - USP

---

Julgamento: Aprovada

---

Prof. Dr.: Almir Oliveira Neto

---

Instituição: IPEN

---

Julgamento: Aprovada

---

Prof. Dr.: Elizabeth Grillo Fernandes

---

Instituição: EP - USP

---

Julgamento: Aprovada

---

Prof. Dr.: Juliana dos Santos de Souza Silva

---

Instituição: UFABC

---

Julgamento: Aprovada

---

Prof. Dr.: Francisco Rolando Valenzuela Diaz

---

Instituição: EP - USP

---

Julgamento: Aprovada

---

“Arte é uma coisa imprevisível, é descoberta, é uma invenção da vida. E quem diz que fazer poesia é um sofrimento está mentindo: é bom, mesmo quando se escreve sobre uma coisa sofrida. A poesia transfigura as coisas, mesmo quando você está no abismo. A arte existe porque a vida não basta”.

**Ferreira Gullar**

A vida é um Logaritmo.

**José Carlos Mierzwa**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. José Carlos Mierzwa, gostaria de expressar meus mais profundos agradecimentos por todo incentivo e apoio, em especialmente ao seu comprometimento enquanto orientador e educador, características que promoveram o meu engajamento nesse trabalho. Além disso, o Prof. sempre propôs perspectivas positivas na busca por soluções e melhorias no desenvolvimento da pesquisa. Ele me ensinou principalmente que a solução estará à disposição do empenho e profissionalismo.

Ao Prof. Ivanildo Hespanhol pela inspiração inquestionável sobre o que é praticar a pesquisa com consistência e seriedade.

Agradeço imensamente a Prof.<sup>a</sup> Juliana dos Santos de Sousa, da Universidade Federal do ABC - UFABC, pela parceria e colaboração na realização das análises de caracterização eletroquímica. Aos professores Antônio Carlos Silva Costa Teixeira, do Departamento de Engenharia Química, Prof. Francisco Rolando Valenzuela Diaz e Prof.<sup>a</sup> Elizabeth Grillo Fernandes do Departamento de Engenharia de Matérias – PMT, e ao Prof. Almir Oliveira Neto, pesquisador titular do da Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN/CNEN-SP), suas valiosas contribuições foram imprescindíveis para o avanço do conhecimento científico nesta área específica.

Agradeço todo incentivo e apoio da minha família e amigos, especialmente aos meus pais, Glaucia e Roldivan Leocádio, pela motivação e engajamento nas minhas conquistas e realizações. Além disso, dedico esse trabalho em memória de minha avó, Maria das Graças, que compartilhou essencialmente das minhas idealizações.

Aos colegas de laboratório do Centro Internacional de Referência em Reúso de Água – CIRRA, Raphael Rodrigues, Luana Di Beo, Karen Gonzaga, Thais Marangoni Mauricio Cabral, Marjorie Justino, Priscila Palharim, Ana C. Morihama e Izabela Major pelas infinitas e abrangentes discussões compartilhadas. À Escola Politécnica da USP e a CAPES por fomentar o apoio financeiro e de infraestrutura na realização da pesquisa. Agradeço também à Wandréa Dantas, secretária titular do PHA do Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC, por esclarecer as dúvidas pertinentes ao regimento da pós-graduação.

## RESUMO

A abordagem sobre a síntese e modificação de materiais apresentados nesse trabalho, foram utilizados com o objetivo de melhorar as propriedades físico/químicas nas membranas de poli(éter sulfona) (PES), modificadas com polianilina e nanopartículas de argila (PANI - PANI/CN). Desta forma, foram obtidas membranas condutivas capazes de realizar reações de oxirredução simultaneamente ao processo de separação física, e essas modificações resultaram em melhores condições de controle e monitoramento da ocorrência de depósito, “*fouling*”, nas membranas. A polianilina foi obtida a partir da polimerização da anilina em meio ácido, utilizando o persulfato de amônio como inicializado e as membranas compostas pela combinação de PES com quantidades de PANI e PANI/CN compreendidas entre 20 a 40%. Por meio de ensaios eletroquímicos, avaliados através de análises em microscópio eletroquímico (MEqV), potencial zeta, e impedância eletroquímica (EIE), as membranas com maior teor de PANI e PANI/CN apresentaram melhor estabilidade química. Além disso, os ensaios de oxidação eletroquímica com os corantes azul de metileno (MB) e vermelho congo (CR), permitiram obter eficiências de remoção de aproximadamente, 96,9% para o MB e 97,2% para o CR, ambas designadas à composição 40PANI/CN 1:1. A permeabilidade média das amostras com diferentes razões de PANI/CN foi aproximadamente seis vezes maior ao PES pristino, de 48,6 para 385,17 L.m<sup>-2</sup>. h<sup>-1</sup>. bar<sup>-1</sup>. A massa molecular de corte (*Molecular Weight Cut-Off*, MWCO) foi de aproximadamente 300.000 g/mol para as composições com PANI/CN e de 150.000 g/mol para PES, ou seja, essas membranas podem ser classificadas como de ultrafiltração (UF). Nas composições com 40% de modificadores PANI e PANI/CN, a resistividade elétrica reduziu significativamente de 1,67MΩ para 0,07 MΩ, e Pvalor<0.000, e esses resultados convergem com as impedâncias reais obtidas na análise de EIE. Todos os permeados das composições testadas foram aceitáveis de acordo os padrões estabelecidos na portaria de qualidade de água do Ministério da Saúde. Ou seja, os resultados gerais acima sugerem que as membranas com PANI/CN apresentaram melhor desempenho global, com maior capacidade para catalisar as reações de oxirredução em comparação as outras composições.

**Palavras-chave:** Membrana Condutiva, Poli(éter sulfona), Polianilina, Nanopartículas de Argila.



## ABSTRACT

*An approach regarding to the modification of physical/chemical properties of poly(ether sulfone) (PES) membranes, modified with polyaniline and clay nanoparticles (PANI - PANI/CN), have been used for the improvement of the prepared membranes. In this way, conductive membranes are designed to carry out oxidation-reduction reactions, simultaneously with the separation process. In other words, through these modifications, the membranes provided better control leading to monitoring conditions regarding fouling problems. Polyaniline was obtained from the polymerization of aniline in an acidic medium, using ammonium persulfate as an initializer. In general, the compositions with higher PANI and PANI/CN content presented better electrochemical behavior, displayed through electrochemical microscopy (MEqV), zeta potential, and impedance electrochemical (EIE). Furthermore, through oxidation tests with the dyes methylene blue (MB) and Congo red (CR), the highest oxidation values were recorded at 96.9% - MB, and 97.2% - CR, both attributed to the 40PANI/CN 1:1 composition. Regarding the average permeability, the compositions with PANI/CN in different ratios were 6 times higher compared to the control one, increasing from 48.6 to 308.2 L.m<sup>-2</sup>. h<sup>-1</sup>. bar<sup>-1</sup>. Concerning rejection, the average molecular weight cut-off (MWCO) at 90% were 300KDa for PANI/CN, while neat PES was 150KDa, that is, characterized as ultrafiltration (UF) membranes. About electrical resistivity, the values reduced significantly from the neat membrane compared to the ones with 40PANI, 40PANI/CN 1:1, and 40PANI/CN 1:2, from 1.67MΩ to 0.07 MΩ, respectively with a  $P_{value} < 0.000$ . These results converged with the real resistivity obtained in the EIE analysis. Furthermore, the results obtained with the treatment of natural water samples, showed that the quality parameters of all permeates in the tested compositions were acceptable according to the values presented in the Brazilian's regulation for potable water. In other words, the general results above suggest that the compositions with PANI/CN demonstrated better overall performance, and greater chemical and mechanical stability, with the capacity to catalyze redox reactions compared to both the neat PES and compositions with PANI only.*

**Keywords:** Conductive Membrane, Poly(ether sulfone), Polyaniline, Clay Nanoparticles.

## LISTA DE SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>
$\Delta G_m$	Energia livre da mistura
$\Delta H_m$	Entalpia da mistura
$\Delta S_m$	Entalpia da mistura do sistema
A	Ampère (unidade de medida)
ACT	<i>Acetaminophen</i>
Al	Alumínio (elemento químico)
ANOVA	Análise de Variância
AOPs	<i>Advanced Oxidation Processes</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BES	<i>Bio-electrochemical System</i>
Br	Bromo (elemento químico)
CH <sub>4</sub>	Metano (hidrocarboneto)
CIRRA	Centro Internacional de Referência em Reúso de Água
Cl	Cloro (elemento químico)
CN	<i>Clay Nanoparticles</i>
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa Em Energia e Materiais
CNTs	Nanotubos de Carbono
Da	Dalton (unidade de massa atômica)
DAD	Detector de Arranjo Diodo
DBSA	Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico
DC	Densidade de Corrente
DQO	Demanda Química de Oxigênio
Du	Ductilidade (%)

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>
E	Módulo de Young (MPa)
E	Potencial (unidade de medida)
E <sub>0</sub>	Potencial de Equilíbrio
EAOPs	<i>Electrochemical Advanced Oxidation Processes</i>
ECSEC	<i>Electrochemical Specific Energy Consumed</i>
EDS	Espectroscopia de Raio-X Por Energia Dispersiva
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EPS	<i>Extracellular Polymeric Substances</i>
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
HCl	Ácido Clorídrico
HPLC	<i>High-performance Liquid Chromatography</i>
HV	Tensão de Aceleração (unidade de medida)
Hz	Hertz (unidade de medida)
I	Iodo (elemento químico)
KCl	Cloreto de Potássio
KDa	Quilodalton
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
m <sub>1</sub>	Massa teórica(g)
m <sub>2</sub>	Massa efetiva (g)
mA	Miliampère
MBR	<i>Moving Bed Bioreactor</i>
MEqV	Microscópio Eletroquímico de Varredura
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>
MF	Microfiltração
Mg	Magnésio (elemento químico)
Micro-CT 3D	Microtomografia Assistida 3D
MMMs	<i>Mixed Matrix Membranes</i>
MnO <sub>2</sub>	Dióxido de Manganês
MON	Matéria Orgânica Natural
μA	Microampère
nA	Nanoampère
Na	Sódio (elemento químico)
NF	Nanofiltração
NMP	Números Mais Prováveis
NS	Não Solvente
O	Oxigênio (elemento químico)
OG	Óxido de Grafeno
OMS	Organização Mundial da Saúde
OR	Osmose Reversa
P	Polímero
P	Pressão
PANI	Polianilina
PC	Polarização por Concentração
PEM	<i>Proton-Exchange Membrane</i>
PES	Poli(éter sulfona)
PICs	Polímeros Intrinsecamente Condutores
PSA	Plano de Segurança da Água

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>
PTM	Pressão Transmembrana
Q	Vazão Volumétrica
R	Redução
RGB	<i>Red, Green and Blue</i>
S	Enxofre (elemento químico)
S	Solvente
SAA	Sistema de Abastecimento de Água
SAC	Solução Alternativa Coletiva de Abastecimento de Água
SDD	<i>Silicon Drift Detector</i>
SECM	<i>Scanning Electrochemical Microscopy</i>
T	Temperatura
THMs	Trihalometanos
TS	Resistência a Tração
Uf	Resiliência
UF	Ultrafiltração
UFABC	Universidade Federal do ABC
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
V	Volt (unidade de medida)
VC	Voltametria Cíclica
Y%	Rendimento de polimerização
$\xi_y$	Esforço de Escoamento
$\sigma_y$	Resistência ao Escoamento

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Publicações sobre as membranas condutivas. ....	29
Figura 2 - Interesse dos setores sobre o desenvolvimento de membranas condutivas. .....	30
Figura 3 - Representação do processo de separação por membrana. ....	33
Figura 4 - Principais morfologias das membranas poliméricas. ....	35
Figura 5 – Fluxograma simplificado dos processos destinados à remoção de corante. .....	39
Figura 6 - Mecanismo de oxidação eletroquímica direta. ....	41
Figura 7 - Mecanismo de oxidação indireta.....	42
Figura 8 - Etapas envolvidas na síntese via imersão por precipitação.....	45
Figura 9 - Diagrama ternário esquemático na região de miscibilidade.....	47
Figura 10 - Esquema dos principais polímeros intrinsecamente condutores. ....	48
Figura 11 - Representação das bandas de energia em metais, semicondutores e isolantes.....	49
Figura 12 - Condutividade elétrica dos materiais. ....	51
Figura 13 - Representação da estrutura da PANI em diversos estados de oxidação. .....	52
Figura 14 - Balanço estequiométrico da PANI.....	54
Figura 15 - Curva de polimerização da PANI em função do tempo e temperatura. ..	54
Figura 16 - Diagrama de Nyquist e seu circuito equivalente. ....	58
Figura 17 - Diagrama de Nyquist (I); diagrama de Bode (II).....	59
Figura 18 - Etapas envolvidas no procedimento de síntese da PANI e PANI/CN. ....	64
Figura 19 - Fluxograma da síntese das membranas. ....	66
Figura 20 - Célula de resistividade. ....	72

Figura 21 – Os componentes do sistema eletroquímico: eletrodo de Pt (a), eletrodo de Ag/AgCl (b), e eletrodo de trabalho/membrana (c).....	74
Figura 22 - Célula de permeabilidade e seus componentes: painel elétrico (a); alimentação (b); bomba (c), e célula de fluxo tangencial (d). ....	80
Figura 23 - Configuração do sistema eletroquímico: Etapa 1 (a), e Etapa 2 (b).....	85
Figura 24 – Polianilina.....	87
Figura 25 - Espectro de Raman da PANI e PANI/CN em proporções variadas. ....	89
Figura 26 - Membrana com 50% PES + 50% PANI. ....	91
Figura 27 - Imagens da seção transversal da composição PES: ampliação de 3000x (a), camada ativa (b), e camada inferior (c) com ampliações de 10000x. ....	92
Figura 28 - Imagens da seção transversal da composição 40PANI: ampliação de 3000x (a), camada ativa (b), e camada inferior (c) com ampliações de 10000x. ....	93
Figura 29 - Imagens da seção transversal da composição 40PANI/CN 1:1 ampliação de 3000x (a), camada ativa (b), e camada inferior (c) com 10000x. ....	94
Figura 30 - Imagens da seção transversal da composição 40PANI/CN 1:2: ampliação de 3000x (a), camada ativa (b), e camada inferior (c) com 10000x. ....	94
Figura 31 - Banho em não-solvente da composição 35PANI/CN 1:1: água (a), e solução de HCl 0.5M (b).....	96
Figura 32 - Análise de cor RGB das composições: 40PANI/CN 1:1 (a), e 40PANI/CN 1:2 (b).....	97
Figura 33 - Imagens da superfície das membranas. ....	98
Figura 34 – Espectro EDS das composições: PES (a), 40PANI (b), 40PANI/CN 1:1 (c), e 40PANI/CN 1:2.....	99
Figura 35 - Microtomografia da superfície e lateral das respectivas composições: PES (a - b), 40PANI 1:1(c - d), e 40PANI/CN 1:2 (e – f). ....	101
Figura 36 - Distribuição e volume de poro acumulado por faixa de espessura. ....	103
Figura 37 -- Curvas de tensão Vs. deformação (a), e a relação entre módulo de <i>Young</i> Vs. resistência ao escoamento de todas as composições. ....	104

Figura 38 - Relação entre algumas propriedades mecânicas das membranas: esforço de escoamento Vs. resistência à tração (a), e ductilidade Vs. resiliência (b). .....	107
Figura 39 - Ângulo de contato das membranas.....	108
Figura 40 - Relação entre espessura Vs. porosidade de todas as composições. ...	111
Figura 41 - Resistividade elétrica das membranas em diferentes tensões aplicadas: 100V (a), 500V (b), e 1000V (c). .....	113
Figura 42 - Voltamogramas das composições em diferentes concentrações: PANI (a), PANI/CN 1:1 (b), PANI/CN 1:2 (c), e todos com 40% de aditivo.....	115
Figura 43 – Espectro de Impedância Eletroquímica das composições com PANI/CN (a), e Diagrama Nyquist do modelo de resistência em serie (b).....	118
Figura 44 - Diagrama Nyquist ampliado na região de alta frequência.....	119
Figura 45 - MEqV e as perspectivas topológicas 3D das composições: PES (a - b), e 40PANI (c - d).....	121
Figura 46 - MEqV e as perspectivas topológicas 3D das composições: 40PANI/CN 1:1 (a - b), e 40PANI/CN 1:2 (c - d). .....	122
Figura 47 - Carga de superfície das composições: PANI (a), e PANI/CN (b).....	125
Figura 48 - Concentração de equilíbrio dos corantes MB e CR em pH 5 nas composições: PES (a), 40PANI (b), 40PANI/CN 1:1 (c), e 40PANI/CN 1:2 (d). .....	126
Figura 49 - Concentração de equilíbrio dos corantes MB e CR em pH 6.5 nas composições: PES (a), 40PANI (b), 40PANI/CN 1:1 (c), e 40PANI/CN 1:2 (d). .....	127
Figura 50 - Efeito do pH sobre a adsorção dos corantes nas membranas avaliadas: azul de metileno - MB (a), Vermelho Congo - CR (b).....	130
Figura 51 – Remoção do corante MB via de oxidação eletroquímica em três soluções eletrolíticas: cenário (a) H <sub>2</sub> O, KCl 0.1M (b), NaCl 0.2M (c), e o comportamento da densidade de corrente nos três cenários (d). .....	132
Figura 52 - Membrana após teste de oxidação com MB. ....	134
Figura 53 - Formação de bolhas de ar no permeado da célula de teste .....	136



Figura 54 - Remoção do MB (%) (a), comportamento da Q(L/h) no tempo (b), estudo cinético de pseudo-primeira ordem (c) e pseudo-segunda ordem (d) - (condições do ensaio MB: 10 mg/L, pH: 6.8, eletrólito: H <sub>2</sub> O e DC: 0.60 A/m <sup>2</sup> ). .....	137
Figura 55 - Remoção do MB (%) (a), comportamento da Q(L/h) no tempo (b), estudo cinético de pseudo-primeira ordem (c) e pseudo-segunda ordem (d) - (condições do ensaio MB: 10 mg/L, pH: 6.8, eletrólito: KCl 0.1M e DC: 0.60 A/m <sup>2</sup> ). .....	139
Figura 56 - Remoção do CR (%) (a), comportamento da Q(L/h) no tempo (b), estudo cinético de pseudo-primeira ordem (c) e pseudo-segunda ordem (d) - (condições do ensaio CR: 50 mg/L, pH: 6.8, eletrólito: H <sub>2</sub> O e DC: 0.60 A/m <sup>2</sup> ). .....	140
Figura 57 - Remoção do CR (%) (a), Comportamento da Q(L/h) no tempo (b), Estudo cinético de pseudo-primeira ordem (c) e pseudo-segunda ordem (d) - (condições do ensaio CR: 50 mg/L, pH: 6.8, eletrólito: KCl 0.1M e DC: 0.60 A/m <sup>2</sup> ). .....	141
Figura 58 - Desempenho de permeabilidade das membranas.....	145
Figura 59 - Desempenho de Massa Molar de Corte.....	146
Figura 60 – Rejeição e permeabilidade das membranas sob potencial aplicado de 0V, 10V e 30V, das composições: PES (a), 30PANI/CN 1:1 (b), 40PANI/CN 1:1 (c), 30PANI/CN1:2 (d), 40PANI/CN1:2 (e).....	148
Figura 61 - Eficiência de remoção: Cor (a), UV <sub>254</sub> (b), Turbidez (c), e DQO (d).....	151
Figura 62 - Remoção do Paracetamol por oxidação eletroquímica das composições: PES (a), 40PANI/CN 1:1 (b), 40PANI/CN 1;2 (c), e degradação na alimentação final Cf de todas as composições (d). .....	155
Figura 63 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, backscattered e EDS da Nanopartículas de argila (bentonita) .....	175

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais características dos processos de separação por membranas .	36
Tabela 2 - Desempenho para os diferentes processos com membranas condutivas	40
Tabela 3 - Algumas aplicações de polímeros condutores .....	51
Tabela 4 - Características atribuídas aos diferentes níveis de oxidação da PANI ....	53
Tabela 5 – Reagentes .....	61
Tabela 6 - Equipamentos utilizados .....	62
Tabela 7 - Equipamentos e instrumentação. ....	63
Tabela 8 - Composição das Membranas Sintetizadas .....	66
Tabela 9 - Características e componentes da célula eletroquímica. ....	84
Tabela 10 – Rendimento de polimerização da PANI e PANI/CN .....	86
Tabela 11 – Atribuição das bandas por Raman para PANI e PANI/CN .....	90
Tabela 12 - Características morfológicas das membranas .....	102
Tabela 13 - Dados de potencial Zeta das membranas poliméricas.....	124
Tabela 14 - Relação RL de Langmuir das composições avaliadas nos corantes MB e CR.....	129
Tabela 15 - Constante de velocidade da reação de oxidação dos corantes MB e CR em diferentes soluções eletrolíticas. ....	142
Tabela 16 - Remoção do corante MB e CR através de membranas modificadas ...	143
Tabela 17 - Parâmetros microbiológico de controle .....	150
Tabela 18 - Padrões de qualidade obtidos após o tratamento com as membranas. ....	153
Tabela 19 – Estudo e aplicação de tecnologias destinadas a remoção do paracetamol no tratamento de águas residuárias em escala laboratorial .....	157
Tabela 20 - Análise de ANOVA: Resistência mecânica das membranas.....	176
Tabela 21 – Análise de ANOVA: Ângulo de Contato das membranas.....	176

Tabela 22 - Análise de ANOVA: Espessura das membranas.....	177
Tabela 23 - Análise de ANOVA: Porosidade aparente das membranas. ....	177
Tabela 24 - Análise de ANOVA: Resistividade elétrica das membranas.....	178
Tabela 25 - Análise de ANOVA: Permeabilidade das membranas.....	178
Tabela 26 – Cinética da reação de adsorção dos corantes em pseudo-primeira ordem. .....	179
Tabela 27 - Cinética da reação de adsorção dos corantes em pseudo-segunda ordem .....	180
Tabela 28 - Parâmetros da isoterma de adsorção do corante MB nas composições com PANI e PANI/CN: Equações de Langmuir e Freundlich. ....	181
Tabela 29 - Parâmetros da isoterma de adsorção do corante CR nas composições com PANI e PANI/CN: Equações de Langmuir e Freundlich. ....	182
Tabela 30 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção do MB e CR nas composições com PANI e PANI/CN.....	183

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>23</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>27</b>
<b>3.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>28</b>
3.1	DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DAS MEMBRANAS .....	33
3.2	MEMBRANAS ELETRICAMENTE CONDUTIVAS .....	37
3.3	MÉTODOS DE SÍNTESE DE MEMBRANAS.....	43
3.4	TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE IMERSÃO POR PRECIPITAÇÃO .....	45
3.5	POLÍMEROS CONDUTIVOS.....	48
<b>3.5.1</b>	<b>Polianilina .....</b>	<b>52</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Síntese da PANI .....</b>	<b>53</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Funcionalização da PANI .....</b>	<b>55</b>
3.6	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	57
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>61</b>
4.1	MATERIAIS.....	61
4.2	EQUIPAMENTOS .....	62
4.3	METODOLOGIA .....	63
<b>4.3.1</b>	<b>Síntese da Polianilina - PANI .....</b>	<b>63</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Síntese PANI/CN .....</b>	<b>65</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Síntese de Membranas .....</b>	<b>65</b>
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA PANI, PANI/CN E MEMBRANAS.....	68
<b>4.4.1</b>	<b>Rendimento de Polimerização da PANI e PANI/CN.....</b>	<b>68</b>
<b>4.4.4</b>	<b>Análise de cor RGB .....</b>	<b>69</b>
<b>4.4.5</b>	<b>Microtomografia computadorizada (Micro-CT 3D).....</b>	<b>70</b>

4.4.6	Ângulo de Contato .....	70
4.4.7	Espessura e Porosidade .....	71
4.4.8	Resistividade Elétrica .....	72
4.4.9	Voltametria Cíclica .....	73
4.4.10	Espectroscopia De Impedância Eletroquímica - EIE .....	74
4.4.11	Microscópio eletroquímico - MEqV .....	75
4.4.12	Potencial Zeta.....	76
4.4.13	Determinação da Isotherma de Adsorção.....	76
4.4.14	Resistencia Mecânica .....	79
4.4.15	Permeabilidade .....	79
4.4.16	Massa Molar de Corte .....	81
4.4.17	Análise de Qualidade da Água.....	82
4.5	ENSAIOS DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	83
4.5.1	OXIDAÇÃO DO CORANTE: ETAPA 1 E ETAPA 2 .....	83
4.6	AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS.....	85
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>86</b>
5.1	SÍNTESE DA PANI E PANI/CN .....	86
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA PANI E PANI/CN POR TÉCNICA RAMAN RESSONANTE.....	88
5.3	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DA SEÇÃO TRANSVERSAL POR MEV .....	91
5.4	MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA (MICRO-CT 3D).....	100
5.5	RESISTÊNCIA MECÂNICA .....	103
5.6	ÂNGULO DE CONTATO .....	108
5.7	ESPESSURA - POROSIDADE E MICRO CT-3D .....	110
5.8	RESISTIVIDADE ELÉTRICA .....	112

5.9	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	114
5.10	IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA - EIE .....	117
5.11	MICROSCÓPIO ELETROQUÍMICO DE VARREDURA - (MEQV).....	120
5.12	POTENCIAL ZETA .....	123
5.13	ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	126
5.14	ENSAIOS DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (ETAPA1).....	131
5.15	ENSAIOS DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (ETAPA 2).....	137
5.16	PERMEABILIDADE .....	144
5.17	MASSA MOLAR DE CORTE .....	146
5.18	QUALIDADE DA ÁGUA.....	149
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>159</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>163</b>

### 1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e as práticas inadequadas de uso e ocupação de solo, em virtude da industrialização e expansão dos grandes centros urbanos resultaram na degradação e contaminação dos corpos hídricos. Este cenário tem gerado preocupações no âmbito ambiental e social, dando origem à elaboração de legislações ambientais mais rigorosas, como também, o incentivo pelo uso de tecnologias mais eficientes destinadas ao tratamento de água e efluentes.

Diante ao exposto, observou-se um notável aumento na adoção de práticas de conservação e reúso de água nos setores industriais, agrícola e doméstico, impulsionado pelos desafios enfrentados em meio à crise hídrica ao longo da última década (BORETTI; ROSA, 2019). Nesse cenário, a resposta aos desafios decorrentes da escassez de água e a promoção do desenvolvimento econômico e social demandam a inovação e implementação de novas tecnologias no setor do saneamento. Essa abordagem surge como uma solução viável, proporcionando água de elevada qualidade para sustentar as atividades mencionadas (A. ABDULLAH *et al.*, 2021; ALI *et al.*, 2015; SHOKROLLAHI; REZAKAZEMI; YOUNAS, 2020).

No Brasil, a busca por melhorias no sistema de saneamento encontra respaldo em medidas progressivas, através dos Decretos n.º 11.466 e 11.467 de 5 de abril de 2023. O Governo Federal, reconhecendo a importância do setor, anunciou iniciativas destinadas a impulsionar investimentos tanto públicos quanto privados e essas ações visam atender às demandas crescentes, estabelecendo diretrizes que propiciem as condições necessárias para a universalização dos serviços até o ano de 2033, representando um marco significativo na busca pela melhoria e expansão do saneamento no país. Da mesma forma, por meio dessas práticas, busca-se também promover a proteção e conservação dos mananciais utilizados como fonte de abastecimento.

Nesse contexto, a tecnologia de separação por membrana surge como protagonista para resolução de alguns dos desafios relacionados à escassez e contaminação da água, como evidenciado por estudos recentes (LIAO *et al.*, 2018; SHOKROLLAHI; REZAKAZEMI; YOUNAS, 2020), destacando-se por sua elevada seletividade, menor área de instalação por capacidade em volume tratado, e baixo consumo de energia.

Entretanto, apesar do reconhecido destaque da tecnologia de membranas no setor industrial, demonstrando viabilidade tanto técnica quanto econômica, sua aplicação no contexto brasileiro para o saneamento e abastecimento público demanda uma exploração mais aprofundada. Isso se deve, em parte, aos desafios legais que surgem na elaboração e implementação de diretrizes, as quais requerem uma abordagem contextualizada para se adaptar aos variados cenários de aplicação. Em outras palavras, o potencial dessa tecnologia está intrinsecamente ligado ao contexto regional, tornando essencial uma abordagem adaptativa e alinhada às particularidades do ambiente em que será aplicada.

Os processos de separação envolvendo os sistemas de Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Reversa (OR), tem exercido função significativa na produção de água e tratamento de efluentes como alternativa para a prática do reúso destinado às diversas atividades industriais, consolidadas no seguimento alimentício, biotecnológico e farmacêutico, entre outros. (JING; GUO; CHAPLIN, 2016).

Nesse cenário, embora a tecnologia de membrana tenha representado um desenvolvimento importante nas últimas décadas, sua aplicação em muitos casos ainda é desafiada pelo fenômeno da formação de depósitos, ou do inglês “*fouling*”, que é responsável pelo declínio significativo do fluxo durante um período de operação. Essa condição implica no aumento de pressão do sistema, custos envolvidos nas etapas de limpeza física e/ou química ou até mesmo na necessidade de substituição dos módulos de membrana antes mesmo de atingirem a vida útil do material (GU *et al.*, 2013; SANYAL *et al.*, 2016).

Considerando-se que a formação de depósitos é um dos maiores desafios para assegurar o desempenho dos sistemas de separação por membranas, diversos esforços são direcionados para mitigar a sua ocorrência e a grande maioria dessas ações são concentradas nas técnicas de modificação através do uso de aditivos na solução polimérica, durante a sua síntese. Isso resulta na alteração das características morfológicas da membrana e de suas propriedades físico-químicas (ZHAO *et al.*, 2013).



Mais recentemente, os pesquisadores têm explorado o campo elétrico como uma das alternativas para o controle efetivo sobre a ocorrência de depósitos, ou seja, a partir de conceitos eletroquímicos, pode-se presumir que a ação de campo elétrico contribui para a repulsão eletrostática dos compostos que dão origem ao depósito nas membranas (BDIRI *et al.*, 2019; RONEN; WALKER; JASSBY, 2016; ZHAO *et al.*, 2019).

Sobre o desenvolvimento e aplicação das membranas eletricamente ativas, alguns estudos demonstraram que a condutividade intrínseca das membranas facilita a degradação eletroquímica de contaminantes, como corantes, e outros poluentes na fase solúvel. Em muitos casos, as membranas condutivas são modificadas com compósitos condutores, como óxido de grafeno (GO), nanotubos de carbono (CNTs), e a própria polianilina (PANI) (FAN *et al.*, 2015; GUO *et al.*, 2018; NASSERI *et al.*, 2018). Nesse aspecto, os autores discorreram que, embora essas membranas tenham se mostrado promissoras sobre a capacidade de degradar contaminantes, a taxa de reação de degradação desses poluentes em sua superfície é lenta em comparação a outros processos oxidativos, sugerindo que a modelagem do processo aconteça simultânea ao do desenvolvimento da membrana.

Paralelamente, diversos estudos conduzidos pelo Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA) revelaram melhorias nas propriedades mecânicas, de fluxo e condutividade de membranas modificadas com nanoargila (MIERZWA *et al.*, 2013; MORIHAMA *et al.*, 2014; RODRIGUES *et al.*, 2018), e polianilina (PIAIA, 2017), quando ambos os aditivos foram incorporados separadamente. Diante desses benefícios observados pelos autores, surgiu a proposta de investigar a interação sinérgica da PANI/CN em membranas de poli(éter sulfona), (PES).

Na última década, o desenvolvimento de compósitos PANI/argila, visa fortalecer suas propriedades originais. Isso se deve a ampla área superficial do compósito, estabilidade química da PANI e a notável resistência mecânica da argila, além do baixo custo de monômero (DO NASCIMENTO *et al.*, 2016; WANG *et al.*,).

Em convergência ao que foi apresentado sobre a contribuição das membranas condutivas, esse trabalho se propôs a explorar o conjunto de medidas relativas ao desenvolvimento e validação dessas membranas. Como premissa, combinar os

efeitos sinérgicos entre os constituintes PANI e CN, bem como estabelecer alguns critérios para configurações do sistema eletroquímico utilizado.

### 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como proposta sintetizar e caracterizar membranas poliméricas condutivas de poli(éter sulfona) (PES), modificadas com polianilina (PANI) e nanopartículas de argila (*Clay Nanoparticles* - CN), obtidas pelo processo de inversão de fase com o método de imersão por precipitação, para a obtenção de uma barreira seletiva capaz de promover a separação física de partículas e sólidos em suspensão, e ao mesmo tempo realiza reações de oxirredução.

Como objetivos específicos, o trabalho também propõe atender os critérios:

- Sintetizar e caracterizar membranas de PES modificadas com PANI e PANI/CN em proporções variadas, bem como, avaliar as propriedades dos aditivos;
- Avaliar o desempenho das membranas sintetizadas sob aspectos operacionais e o seu potencial em promover a oxidação eletroquímica simultânea e separação física de sólidos em suspensão;
- Selecionar a melhor membrana sintetizada com base nos testes de desempenho.

**3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Nessa seção é apresentado de forma sucinta um panorama sobre o desenvolvimento de membranas condutivas e seus aspectos relativos aos procedimentos de síntese, modificação e suas aplicações.

Sobre o desenvolvimento das membranas condutivas, modificadas através da incorporação de nanomateriais, é de comum senso sua contribuição na melhoria das propriedades físicas e químicas do material. Dessa forma, as membranas são avaliadas em termos de produção de água com elevada qualidade. Além disso, a tecnologia propõe para os sistemas de separação a otimização de insumos ao atuar como barreira eletroquímica simultânea no tratamento.

Nesse contexto, as membranas condutivas devem promover a oxidação eletroquímica simultânea a remoção de sólidos em suspensão no sistema de separação. Assim, possibilitar vantagens pertinentes à operação de sistemas de tratamento, tais como: redução do consumo energético provenientes de menor frequência de limpeza química e/ou física, ou seja, menor consumo de reagentes químico. Além disso, é reportado dentre as suas principais vantagens a menor formação de depósito sobre a superfície da membrana (XU *et al.*, 2018, 2019; ZSIRAI *et al.*, 2012).

Sobre o desenvolvimento e aplicação das membranas condutivas, com base no levantamento de dados obtido na base de dados Science Direct® 2023 apresentado na Figura 1, o histórico de publicações dessas membranas expressa crescimento significativo entre os anos de 2015 e 2023. Além disso, foi identificado que o Óxido de Grafeno (OG), Polianilina (PANI), e Polipirrol (PPy) totalizam aproximadamente 48% do total das publicações. Ou seja, dentre os materiais citados a PANI é o segundo polímero mais explorado com 14% e o óxido de grafeno com 27%. Assim, estes dois aditivos representam juntos 41% dos materiais mais utilizados na síntese de membranas condutivas entre os anos de 1999 e 2023.

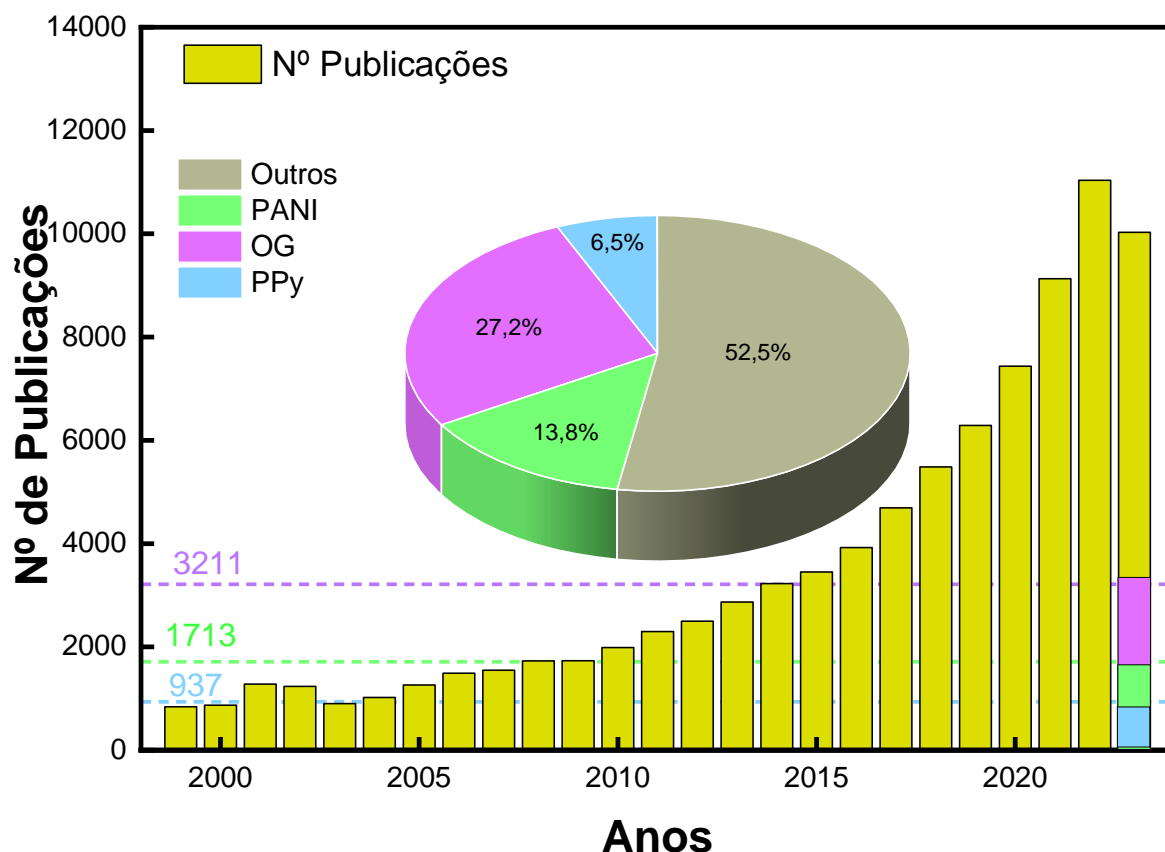


Figura 1 - Publicações sobre as membranas condutivas.  
Fonte: Adaptado de Science Direct® (2023).

O crescente interesse no uso do (OG) é justificado pelo fato deste material se destacar como um dos mais promissores à base de carbono, utilizado para a formulação de uma variedade de matérias como dispositivos e componentes eletrônicos, assim como no desenvolvimento de membranas de matriz mista (MMM). As excepcionais características do OG, como sua elevada área superficial, excelentes propriedades mecânicas e notável hidrofiliçidade, o tornam adequado para a modificação de membranas poliméricas, já que possui diversos grupos funcionais contendo oxigênio, tais como hidroxila, carbonila e carboxila, distribuídos em sua superfície (LIU *et al.*, 2017a; MAKHETHA; MOUTLOALI, 2018; NASSERI *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2020).

Esses grupos funcionais ativos não apenas favorecem uma dispersão eficaz do OG no substrato polimérico, mas também conferem propriedades hidrofílicas à membrana. Essas características, por sua vez, contribuem significativamente para o aumento do fluxo de permeado, bem como, para a mitigação eficaz de depósitos (MAKHETHA; MOUTLOALI, 2018).

No período entre 1999 e 2023, os estudos e aplicação dessas membranas condutivas destacaram-se como rota tecnológica ao possibilitar sua utilização em diversos setores estratégicos para o desenvolvimento econômico, conforme ilustrado na Figura 2. Dessa forma, as distintas áreas de aplicação contribuem para o contínuo aprimoramento dessa tecnologia, direcionando de maneira mais eficiente e específica o seu emprego.

Como identificado na Figura 2, os principais setores de interesse no desenvolvimento das membranas condutivas são: Ciência dos materiais, engenharia química e o setor energético, que totalizam 65.2% dos investimentos nessa área, ou seja, substancialmente, são os principais setores que conduzem essa abordagem tecnológica, que em suma está direcionada a otimização de processos em termos de eficiência energética.

No que se refere a ciência dos materiais, a tecnologia de membranas propõem a utilização de polímeros funcionalizados ou atualmente chamados de “*Mixed matrix membranes*” (MMMs), que são membranas de matriz mista em sua composição (WANG *et al.*, 2019b). No caso das membranas aplicadas para o tratamento de água e efluentes, busca-se que elas apresentem propriedades hidrofílicas, e para isso, elas são modificadas com materiais que lhes conferem essas características.

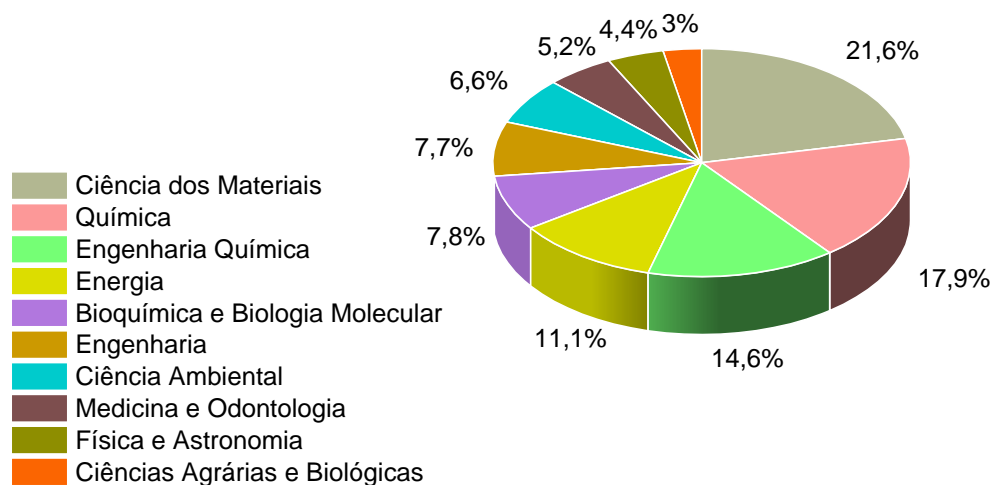


Figura 2 - Interesse dos setores sobre o desenvolvimento de membranas condutivas. Fonte: Adaptado de Science Direct® (2023).

Em virtude do que foi apresentado, surgiu a combinação de técnicas de síntese e caracterização associadas a modificação dessas membranas, todos destinados a melhorar suas propriedades e otimizar a sua funcionalidade nos processos. Assim, teve origem o desenvolvimento de Células Combustíveis, que desde 1990 têm atraído pesquisadores ao redor do mundo, sendo considerada como uma das tecnologias promissoras no âmbito da engenharia e suas vertentes tecnológicas (SLATE *et al.*, 2019).

As células a combustível microbianas (MFCS), por exemplo, consistem na combinação de processos eletroquímicos e biológicos, e são capazes de converter diretamente energia química em elétrica. Além disso, essa característica amplifica o uso das membranas ao integrar-se a outros processos, como o “*Moving Bed Membrane Bioreactor*” (MB-MBR) e/ou o E-Fenton, facilitando o uso local da eletricidade que pode ser gerada e recuperada no tratamento de efluentes (FENG *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2017).

Sobre os sistemas de MF e UF, geralmente utilizados na concepção de sistemas MBR no tratamento de efluentes, são empregados com o objetivo de remover micropartículas e macromoléculas, que comumente incluem as partículas inorgânicas e coloides, isto é, microrganismos e matéria orgânica dissolvida. (ZULARISAM; ISMAIL; SALIM, 2006a). No entanto, o uso de processos por membranas não elimina diretamente o problema da formação de subprodutos resultantes da reação de compostos orgânicos com o cloro, na etapa de desinfecção da água, como por exemplo, a formação dos Trihalometanos (THMs), ou seja, essa é uma das preocupações do setor de saneamento.

Os THMs são compostos químicos formados pela reação do cloro com o metano (CH<sub>4</sub>), e geralmente sua formação ocorre quando o cloro utilizado no tratamento da água, objetivando sua desinfecção, reage com a matéria orgânica natural (MON) presente em águas (ZULARISAM; ISMAIL; SALIM, 2006b). Relativo à sua composição, os THMs são formados pela substituição de três átomos de hidrogênio por três átomos de um halogênio (CH<sub>4</sub> → X<sub>3</sub>-CH), em que X é um halogênio, podendo ser cloro (Cl), bromo (Br), iodo (I), ou combinações a partir dos mesmos, e sua

presença nos sistemas de abastecimento podem ocasionar efeitos adversos à saúde humana (Leite 2009).

De maneira a se contemplar a variabilidade da problemática descrita, através da adoção de tecnologias que atribuam maior aderência aos padrões de qualidade estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde Nº 888 de 2021, a contextualização da membrana como barreira de tratamento no sistema de abastecimento de água, pode conferir maior nível de controle às ferramentas de avaliação e gerenciamento de riscos à saúde humana. Assim, a tecnologia pode beneficiar as etapas de implantação e monitoramento com base no princípio de múltiplas barreiras e boas práticas no gerenciamento de riscos da atividade, conforme inseridos na Portaria de Consolidação Nº 5, de 28 de Setembro de 2017 (BRASIL, 2017).

Além disso, uma das finalidades da Portaria Nº 888 é manifestar a necessidade do responsável pelo sistema ou pela solução alternativa de abastecimento de água para consumo humano, a importância em manter uma avaliação sistemática do processo, sob a perspectiva dos riscos à saúde pública com base na qualidade da água distribuída, conforme os princípios do Plano de Segurança da Água - PSA recomendados pela OMS, ou definidos nas diretrizes vigentes em cada País (BRASIL, 2017). Assim, a utilização de membranas pode propiciar maior nível de segurança através de automação e monitoramento nas estações.

Relativo as premissas vinculadas ao PSA como instrumento de gestão no setor de saneamento, a ferramenta atua na identificação de possíveis deficiências do sistema de abastecimento de água, organizando e estruturando os indicadores de qualidade de modo a orientar as ações e minimizar as possibilidades de incidentes. Ou seja, o PSA proporciona as opções tecnológicas uma atuação mais efetiva no monitoramento e controle das ETAs e ETEs.

Assim, de modo a contextualizar as tecnologias de separação por membranas no saneamento, com base na problemática discutida anteriormente serão apresentados nos próximos tópicos os aspectos relativos ao seu desenvolvimento e aplicação, e os novos desdobramentos das pesquisas nessa área.



### 3.1 Desenvolvimento e Aplicação das Membranas

De acordo com (MULDER, 1996), o desenvolvimento de membranas poliméricas datam o início dos anos de 1960, definindo uma membrana como uma barreira permeável e seletiva, que restringe a transferência de massa entre duas fases, permitindo a separação de solutos dissolvidos em correntes líquidas e a separação de misturas gasosas. A maioria destes processos ocorre através do escoamento tangencial “*Cross flow*”, onde uma parcela da alimentação atravessa a membrana obtendo uma corrente de permeado, e a outra retorna como corrente de recirculação e/ou rejeito de acordo com a Figura 3.

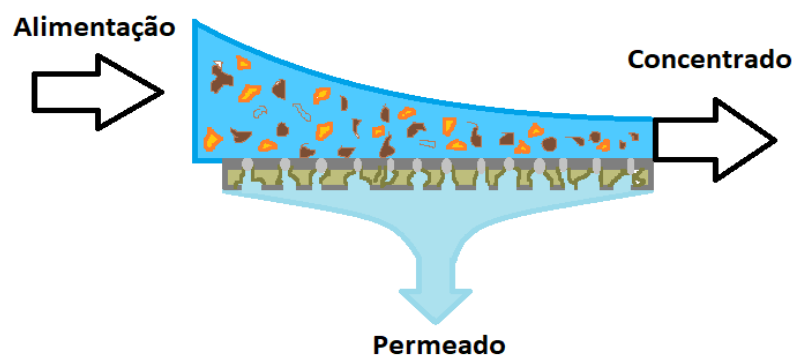


Figura 3 - Representação do Processo De Separação Por Membrana.

Fonte: Adaptado de MULDER (1996).

As membranas podem ser classificadas como: homogêneas ou heterogêneas de estrutura simétrica ou assimétrica, podem apresentar carga superficial positiva ou negativa, neutras ou bipolares, onde seu desempenho e sua eficiência são determinados por dois parâmetros: seletividade e fluxo. A seletividade é normalmente expressa pelo coeficiente de retenção “*R*” conforme exibido na Equação 1.

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (1)$$

Onde:

R= Coeficiente de Retenção;

C<sub>P</sub>= Concentração de Solute no Permeado;

$C_F$ = Concentração de Solute na Alimentação.

O modelo de resistências em série que procura fazer a previsão de fluxo é comumente utilizado para descrever os processos de UF e MF, bem como os efeitos do depósito. Este modelo baseia-se na Lei de Darcy, ou seja, o fluxo de água através de uma membrana é proporcional ao gradiente de pressão entre o meio e a permeabilidade de acordo com a Equação 2 (KENNEDY *et al.*, 2008).

$$J = \frac{dV}{A \cdot dt} = \frac{\Delta P_{tm}}{\mu_A \cdot R_t} = \frac{\Delta P_{tm}}{\mu_A (R_m + R_r + R_{irr})} \quad (2)$$

Onde:

J= Fluxo de Permeado;

V= Volume;

t= Tempo;

A= Área de Membrana;

$\Delta P_{tm}$ = Pressão Transmembrana;

$\mu_A$ = Viscosidade da Água;

$R_t$ = Resistência de Filtração Total;

$R_m$ = Resistência Intrínseca da Membrana;

$R_r$ = Resistência Reversível Devido à Formação da Camada de Polarização;

$R_{irr}$ = Resistência Irreversível Devido a Formação de Depósito.

De um modo geral, as membranas podem ser classificadas de acordo com a sua natureza e estrutura morfológica. Relativamente à sua natureza, as membranas dividem-se em biológicas (vivas ou não vivas) e sintéticas (orgânicas ou inorgânicas), as mesmas podem ser classificadas como: simétricas (porosas ou não porosas) e assimétricas. As simétricas geralmente apresentam uma espessura entre 100 e 200  $\mu m$  e as assimétricas são constituídas por uma camada homogênea, muito fina, e em que a espessura pode variar entre (0,1 a 0,5  $\mu m$ ), suportada por uma camada porosa com uma espessura entre (50 a 150  $\mu m$ ) conforme ilustrado na Figura 4 (MULDER, 1996 e BAKER, 2004).

Sobre as propriedades, as membranas podem apresentar a capacidade de transportar um componente mais prontamente do que outro, isso em virtude de suas propriedades físicas e químicas. Ou seja, o fenômeno de transporte de massa que irá predominar em cada processo é atribuído a sua morfologia (MULDER, 2003). Dessa forma, as membranas podem ser utilizadas para concentrar ou purificar uma solução, solvente-soluto, ou a separação de partículas, soluto-soluto (APTEL e BUCKLEY, 1996). Assim, o mecanismo de separação é classificado em função da força motriz; morfologia; carga de superfície e tamanho de poro das membranas, conforme apresentado Tabela 1.

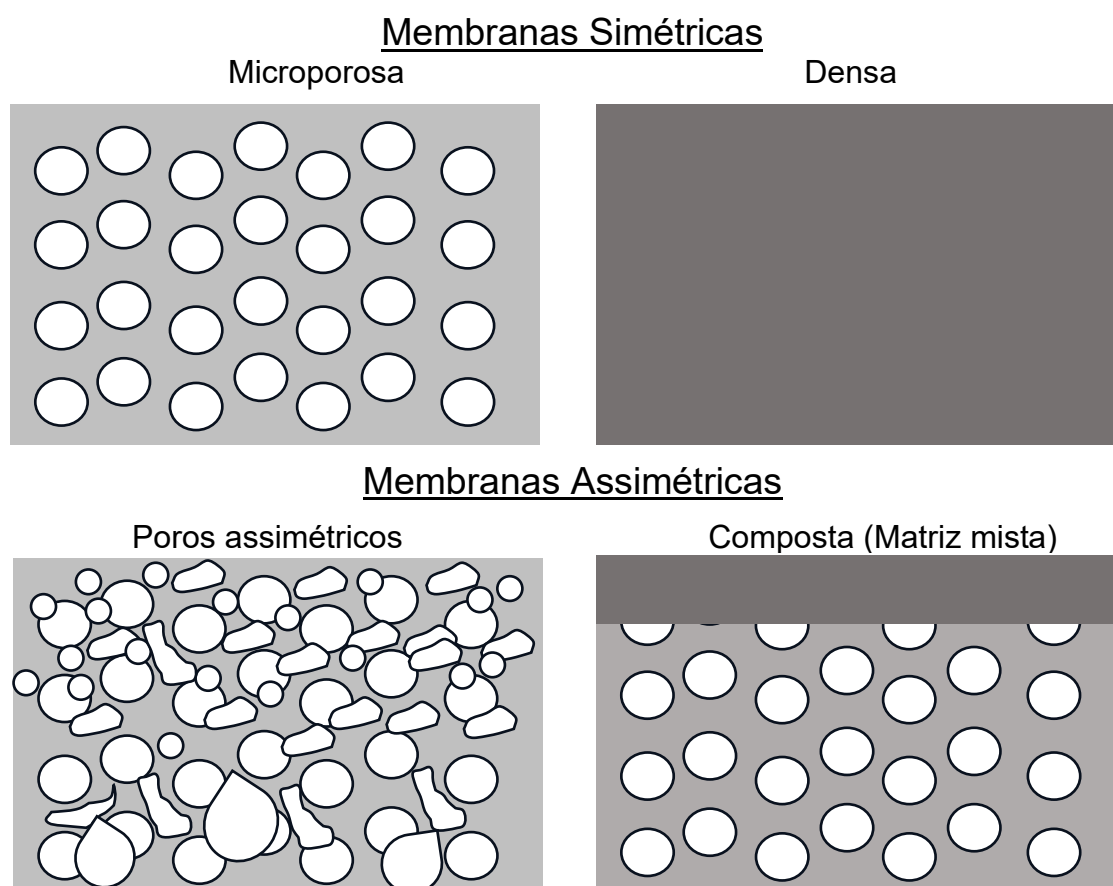


Figura 4 - Principais morfologias das membranas poliméricas.  
Fonte: Adaptado de MULDER (1996) e BAKER (2004).

O mecanismo de transporte de massa nas membranas, também pode ser controlado pela seleção de espécies iônicas em sistemas aquosos (WANG *et al.*, 2019a; ZHANG *et al.*, 2015). Os autores discorrem que nas membranas com atividade elétrica os regimes de convecção e difusão podem se alternar e não são bem compreendidos no

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### MEMBRANAS: ASPECTOS DE DESENVOLVIMENTO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

cenário de transição, uma vez que recebe a adição do efeito de migração (PILE; ZHANG; HILLIER, 2006).

Outro aspecto observado na literatura está associado à alteração na posição do agente dopante na matriz polimérica, ao aplicarem diferentes tensões entre 0,2V até 175V (FELDHEIM, 1992; WEIDLICH *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2009). Os autores identificaram que o comportamento da protonação/reprotonação do polímero em seu estado dopado, poderia adquirir diferentes conformações na estrutura morfológica da membrana sobre a ação de campo elétrico. Essa tendência, pôs em destaque alguns dos fatores que influenciam à seletividade das membranas de matriz mista, ou seja, a atividade eletroquímica característica do material sendo influenciada por esse aspecto. Ainda assim, reportaram a necessidade de se explorar um conjunto maior de caracterização para melhor compreensão do fenômeno observado por eles.

Tabela 1 - Principais características dos processos de separação por membranas

Processo	Força Motriz	Concentrado	Permeado	Mecanismo de Separação	Morfologia
<b>Microfiltração</b>	Pressão	Partículas	Solutos dissolvidos	Retenção	Porosa-Macroporosa
<b>Ultrafiltração</b>	Pressão	Moléculas de elevada massa molar	Moléculas de baixa massa molar e sais dissolvidos	Retenção	Porosa-Mesoporosa
<b>Nanofiltração</b>	Pressão	Íons bivalentes	íons monovalentes	Retenção + (solução/difusão/exclusão)	Microporosa
<b>Osmose Reversa</b>	Pressão	Todos os solutos	Água com baixa condutividade elétrica	(Solução/difusão/exclusão)	Densa
<b>Diálise</b>	Concentração	Moléculas de elevada massa molar	Moléculas de baixa massa molar	Difusão	Porosa Mesoporosa
<b>Eletrodiálise</b>	Corrente elétrica	Solutos iônicos	Solutos não iônicos	Troca iônica	Troca iônica
<b>Pervaporação</b>	Pressão	Depende da membrana	Depende da membrana	Adsorção/difusão	Densa
<b>Osmose</b>	Potencial químico	Solutos	Água	Adsorção/difusão	Densa

Fonte: Adaptado de CHERYAN (1998).

### 3.2 Membranas Eletricamente Condutivas

Nas últimas duas décadas, os estudos sobre o desenvolvimento e aplicação de membranas condutivas têm explorado os mecanismos de síntese e modificação de membranas com propriedades híbridas, visto que sua principal característica é melhorar a seletividade no transporte de espécies iônicas, geralmente associados à presença de grupos fixos em sua matriz polimérica que lhes conferem essa propriedade (BAKER, 2004).

As membranas condutivas ainda podem ser classificadas como catiônicas, quando se deseja a permeação de cátions, ou aniônicas, quando se deseja a permeação de ânions. As membranas catiônicas geralmente são compostas de grupos fixos negativos como  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}^-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$  etc., responsáveis pela repulsão de íons com a mesma carga (co-íons), e a permeação de íons de cargas opostas (contra-íons) (XU, 2005). Além disso, a funcionalização delas têm estrategicamente atraído atenção dos setores que atuam no desenvolvimento de células eletroquímicas, com a intenção de melhorar a atividade catalítica no processo redox.

A fim de melhorar a capacidade dessas membranas e suas propriedades físicas e químicas exploradas nesse trabalho, foram investigadas a combinação da polianilina (PANI) com nanopartículas de argila (CN), adicionadas a membranas poliméricas de poli(éter sulfona) (PES). Conforme relatado na literatura, a formação de compósitos entre PANI e argila tem como propósito obter propriedades sinérgicas entre seus constituintes originais em membranas de matriz mista (MMMs), e aumentar sua estabilidade elétrica, térmica e mecânica, bem como atribuir a característica anti-incrustante as membranas poliméricas (BALDISSERA; SOUZA; FERREIRA, 2013a; CARLOS MIERZWA *et al.*, 2012a; DO NASCIMENTO *et al.*, 2004; NARAYANAN *et al.*, 2010; RODRIGUES *et al.*, 2018; SOUNDARARAJAH; KARUNARATNE; RAJAPAKSE, 2009; WANG *et al.*, 2019b).

Por exemplo, este aprimoramento anti-incrustante abriu a possibilidade de alcançar maior controle e monitoramento acerca dos poluentes emergentes através da aplicação dessas membranas híbridas, que possui dentre as principais vantagens a

considerável ação da força de repulsão eletrostática, que melhora a seletividade do processo de separação (GAO; LIU; YANG, 2018; YU *et al.*, 2019; YUAN *et al.*, 2019).

Paralelamente, os processos oxidativos avançados (*Advanced Oxidation Processes, AOPs*) são integrados aos biorreatores com membranas (MBR) para melhorar o desempenho global do sistema, e se apresentam como uma das rotas tecnológicas mais promissoras destinada ao tratamento de água e esgoto, ganhando mercado crescente em todo o mundo (AL-ASHEH; BAGHERI; AIDAN, 2021).

A abordagem em essência, explora as membranas condutivas, que processam um campo elétrico de baixa tensão como barreira seletiva para remoção de poluentes específicos como os corantes e fármacos, considerados em suma, como substâncias tóxicas às espécies aquáticas e humana (HASAN *et al.*, 2014; IBEID; *et al.*, 2015).

Simultaneamente, os processos de oxidação eletroquímica avançada (*Electrochemical Advanced Oxidation Processes, EAOPs*), desenvolvidos durante a última década, apresentaram grande interesse e contribuição na remoção de poluentes de origem diversa, como da indústria têxtil, couro, alimentos, cosméticos, papel e farmacêutico. Geralmente, os EAOPs usam os radicais hidroxil produzidos eletroquimicamente para a mineralização desses poluentes orgânicos. Dessa forma, os EAOPs podem ser divididos em duas categorias básicas: os processos diretos e indiretos, conforme mostrado na Figura 5 (LASTRE-ACOSTA *et al.*, 2020; NAN ZHENG *et al.*, 2018; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018).

A partir da necessidade de melhorar a seletividade das membranas aplicadas no EAOPs, o desenvolvimento da tecnologia integrada se apropriou de técnicas de caracterização e conceitos aplicados na eletroquímica para seleção dos seus constituintes e a própria modelagem de célula.

Em linhas gerais, as ações de modificação e aplicação das membranas condutivas se apresenta como uma das principais alternativas para atenuar a problemática do depósito e incrustações “*fouling*”, recorrentes na operação dos sistemas com membranas (TANG; CHONG; FANE, 2011; ZHANG *et al.*, 2019a). Assim, essa condição quando não controlada e monitorada através de indicadores do processo, muitas das vezes comprometem o desempenho global do tratamento, tornando irreversível a recuperação dos fluxos estimados no dimensionamento do sistema.

Diante disso, a apropriação dos conceitos e propriedades eletroquímicas nas membranas condutivas, aditivadas com PANI e OG, têm contribuído significativamente para a concepção e aplicação dessa abordagem tecnológica, e quando direcionada ao tratamento de efluentes, propõe dentre as principais vantagens a otimização do processo através da separação e oxidação simultânea de contaminantes persistentes aos tratamentos convencionais, como o físico-químico.

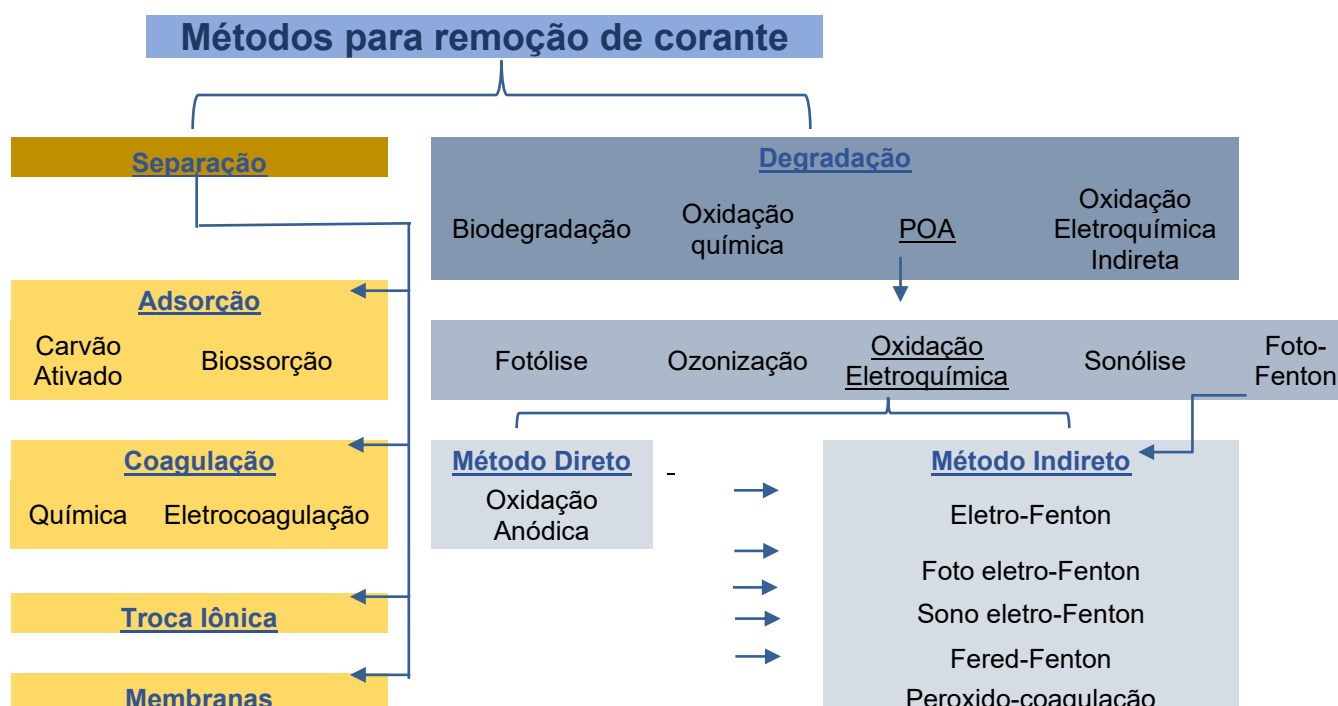


Figura 5 – Fluxograma simplificado dos processos destinados à remoção de corante.

Fonte: Adaptado de NIDHEESH; ZHOU; OTURAN (2018).

Alguns resultados sobre o desempenho e aplicação de membranas condutivas são reportados na literatura e elencados na Tabela 2. Como observado nos diferentes arranjos de tratamento exibidos, verificou-se que em quase todos os resultados a redução significativa de depósito orgânico e incrustações associadas a compostos inorgânicos.

Os estudos reportaram que mesmo em tensões de operação relativamente baixas, aproximadamente 2V, a recuperação média de fluxo de permeado foi 20% superior em comparação as membranas não condutivas, que já representa um desempenho

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### MEMBRANAS: ASPECTOS DE DESENVOLVIMENTO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

melhor em termos quantitativos. Além disso, foi de comum observação a diminuição na frequência de limpeza nos processos com uso dessas membranas, que apresentaram maior normalidade na produção de permeado durante o ciclo de operação avaliado.

Tabela 2 - Desempenho para os diferentes processos com membranas condutivas

Processo	( V )	Desempenho	Considerações	Referência
MBR-MFC	2	Foi observado melhorias substanciais no fluxo na membrana operada sob potencial elétrico aplicado, o aumento foi de 18L/m <sup>2</sup> .h para 29 L/m <sup>2</sup> .h	Observou-se menor formação de depósito sobre a superfície da membrana operada com 2V.	(MENG <i>et al.</i> , 2017)
UF	1	A remoção de E. coli e MON foi 8,1 e 1,5 vezes maior do que a membrana sem potencial elétrico aplicado, respectivamente.	A melhoria substancial na remoção dos contaminantes avaliados foi atribuído aumento da repulsão eletrostática.	(FAN <i>et al.</i> , 2016)
NF	1,5	Foi observado o aumento na rejeição de sais para os testes com uso de tensão elétrica.	As bactérias foram repelidas por interações de repulsão eletrostática, levando a um controle efetivo sobre as incrustações	(YANG; WANG; CHUNG, 2009)
MF	1,5	O aumento na produção de permeado e a eficiência na remoção de MON foram cerca de 1,6 e 3,0 vezes maior em relação a membrana sem potencial elétrico, respectivamente.	Para a configuração onde foi utilizado a tensão elétrica, a recuperação de fluxo da membrana foi ~100%, enquanto a membrana sem atividade elétrica a recuperação foi ~90%.	(FAN <i>et al.</i> , 2015)
RO	1	A taxa de recuperação do fluxo foi 3 vezes maior ao se comparar o módulo sem tensão aplicada.	As forças eletrostáticas contribuíram para atenuar o efeito de polarização por concentração.	(GU <i>et al.</i> , 2013)
AnEMBRs - Bio reator Anaeróbio eletroquímico	<1	Os autores observaram que o aumento na tensão de 0,7V para 0,9V, reduziu a PTM de 0,1bar para 0,05 bar. O intervalo monitorado foi de 56 dias.	Os autores identificaram que a formação de depósito foi retardada significativamente no sistema com tensão aplicada. Assim, a frequência de limpeza foi reduzida.	(GAO <i>et al.</i> , 2018)
MBR	0,03 6	Foi identificado pelos autores o aumento na produção de permeado. Além disso, o ciclo operacional de limpeza teve acréscimo de 7 dias em relação à históricos anteriores.	Os autores avaliaram a redução significativa de depósito/adsorção de EPS na superfície da membrana	(MENG <i>et al.</i> , 2017)



No que se refere as rotas tecnológicas pautadas para a remoção de corantes e fármacos, as membranas condutivas se apresentam como uma das possíveis configuração de processo e com base comparativa aos arranjos mais utilizados para essa finalidade, os mecanismos podem ser classificados em: métodos de separação que incluem adsorção, membranas e coagulação (físico/químico), e os métodos de degradação com alguns desdobramentos, que incluem biodegradação, oxidação química, processos oxidativos avançados (POAs) e a oxidação eletroquímica direta ou indireta, como apresentado na Figura 5 (LIU *et al.*, 2017b; NIDHEESH *et al.*, 2018; SUTHERLAND *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2019).

Na oxidação eletroquímica direta, os poluentes são oxidados na superfície do ânodo, como exibido na Figura 6, e pode se desdobrar em duas etapas distintas e interdependentes: (1) difusão dos poluentes da solução para a superfície do ânodo, e (2) oxidação dos poluentes na superfície do ânodo (ANGLADA *et al.*, 2009). Neste processo, os poluentes orgânicos são oxidados por meio dos radicais hidroxila adsorvidos na superfície anódica, os quais são gerados pela ativação da molécula da água, conforme apresentado na Equação 3 (JAWAD; NAJIM, 2018; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2008).

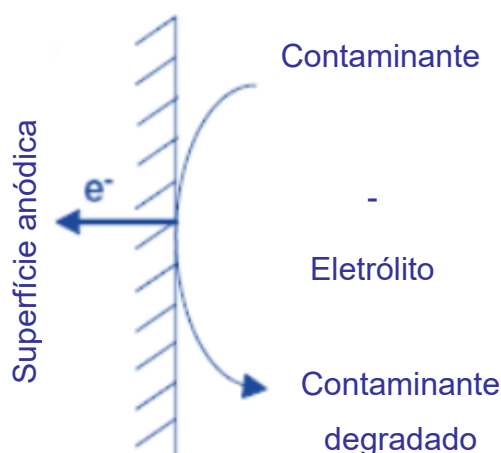
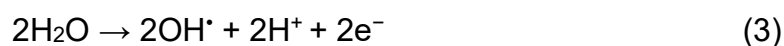


Figura 6 - Mecanismo de oxidação eletroquímica direta.



A Figura 7, ilustra o mecanismo de oxidação indireta, nesse caso, o agente oxidante gerado, como cloro e/ou hipoclorito, oferece uma solução capaz de degradar os poluentes no meio. Em muitos cenários, tanto os poluentes orgânicos quanto os inorgânicos podem ser oxidados na presença de uma concentração adequada de cloreto, conforme detalhado nas Equações 4 - 5. Essa estratégia ressalta a versatilidade e a eficácia dos agentes oxidantes na remoção de contaminantes, independentemente de sua natureza química.

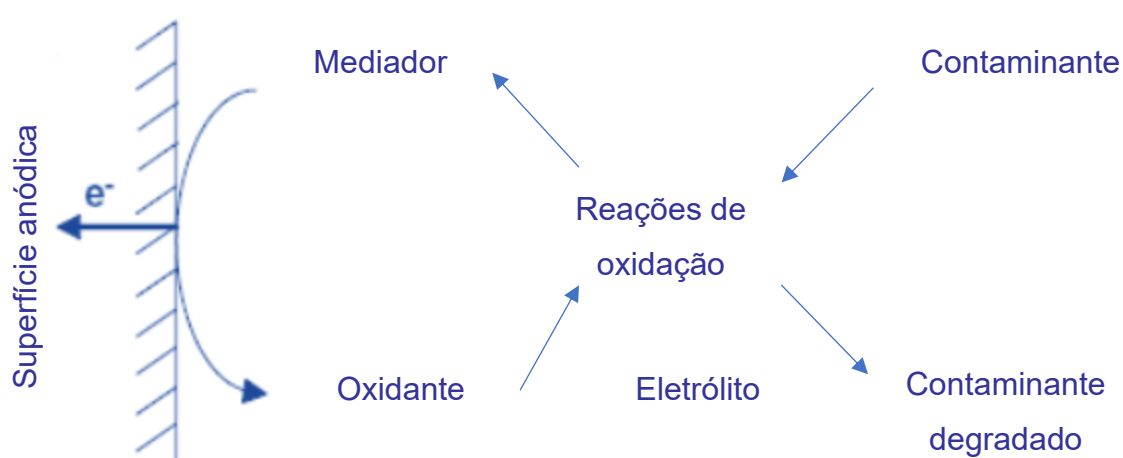


Figura 7 - Mecanismo de oxidação indireta.

Adicionalmente, são apresentados alguns cenários que descrevem o mecanismo de oxidação do corante azul de metileno (MB) com mais clareza. A Equação 4 expressa a reação anódica, enquanto à Equação 5 às reações de solução em massa, onde o cloro é liberado na forma de ácido hipocloroso. Além disso, na Equação 6, observamos uma dissociação que resulta na geração de íons hipoclorito. Este estágio é crucial, pois marca o início do processo ao formar o composto hipoclorito, que contribui essencialmente para a oxidação e desinfecção (ANGLADA; URTIAGA; ORTIZ, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006).





Assim, as características idealizadas e destacadas nos estudos sobre as membranas condutivas, aliadas aos processos de oxidação, sugerem a capacidade de alcançar resultados promissores para sua aplicação. Isso é especialmente relevante devido à grande interface de atuação da tecnologia e os demais setores interessados no desenvolvimento e aplicação dessas membranas.

### 3.3 Métodos de Síntese de Membranas

As membranas poliméricas podem ser obtidas através de diferentes métodos de síntese, e que podem ser divididos em duas categorias técnicas: as que não envolvem separação de fases como sinterização, estiramento, gravação, “*track etching*”, lixiviação, “*template leaching*”, recobrimento, e polimerização interfacial (MULDER, 1996; PEREIRA; NOBREGA e BORGES, 2001). Já as técnicas que envolvem separação de fases, consiste basicamente nos processos de evaporação de solvente, exposição à atmosfera de vapores, precipitação por resfriamento, e precipitação em banho de não-solvente, ou seja, a imersão-precipitação (SAWALHA *et al.*, 2006 e MUDLER, 1996).

Dentre as técnicas mais convencionais utilizadas para a síntese de membranas poliméricas, o método de precipitação por imersão é um dos mais usados e foi introduzido por Loeb e Sourirajan em 1962, que viabilizou a síntese de membranas anisotrópicas para processos de osmose de acordo com (HABERT *et al.*, 2006).

Sobre a anisotropia, a característica pode ser descrita como uma condição de variabilidade das propriedades físicas, térmicas, elétricas, e químicas, de um determinado material nas direções, X, Y e Z. Assim, os fatores que controlam e interpretam essas variabilidades de suas estruturas só podem ser avaliados através

de diferentes técnicas de caracterização, que contribuem para direcionar a aplicação desses materiais (MACHADO; HABERT; BORGES, 1999; OLLER; OÑATE, 1996 e WANG *et al.*, 2019)

Ainda com base na aplicação dos materiais poliméricos, o procedimento de síntese via inversão de fase consiste em perturbar um sistema em equilíbrio, ou seja, uma solução termodinamicamente estável quando sujeita a uma condição de instabilidade, dá origem a separação de fases do sistema. Esta perturbação pode ser feita através da variação da composição, ou seja, o potencial químico das misturas ou da temperatura. Dessa forma, a compreensão do fenômeno de solubilidade de sistemas poliméricos possibilita o controle e a manipulação para obter diferentes morfologias resultantes na fabricação de membranas através da síntese por imersão-precipitação (DOMINGUES, 2017 e MULDER, 1996).

Em virtude ao que foi apresentado sobre os materiais e síntese, a flexibilidade e processabilidade através do método de precipitação por imersão possibilita a confecção de membranas com ampla variedade de morfologias. De modo geral, o processo se inicia com a solubilização de um polímero (P) em um solvente (S) e posterior imersão em um banho de não-solvente (NS). A transferência de massa entre o solvente e não solvente alteram a composição da solução polimérica, que induz uma condição termodinamicamente favorável à separação de fases. Ou seja, nessa condição ocorre a formação de duas fases em equilíbrio: uma fase pobre e uma fase rica em polímero. Esta última se solidificará dando origem à membrana (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

O procedimento simplificado é ilustrado na Figura 8 por MERMIER (2012), o qual descreve que na síntese de membranas de placa plana, o espalhamento da solução polimérica ocorre através de uma superfície plana e lisa, e com o auxílio de uma régua espalhadora é possível regular a espessura inicial do filme. Assim, a placa contendo o filme líquido polimérico espalhado é imersa em um banho de não solvente. Ou seja, após a imersão, ocorrerá o fluxo de massa de não solvente (NS) do banho para o interior do filme líquido polimérico, e o fluxo de solvente dele para o banho de não solvente, ocorrendo a sua precipitação formando uma fase sólida (DOMINGUES, 2017; MERMIER, 2012).

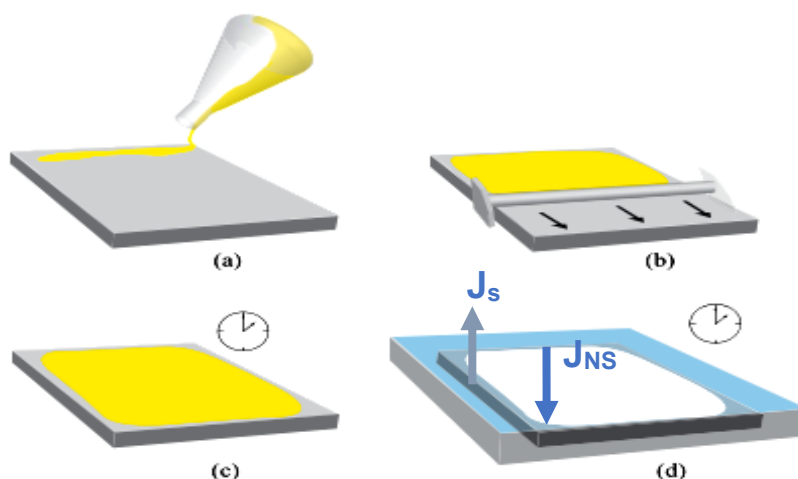


Figura 8 - Etapas envolvidas na síntese via imersão por precipitação.

Fonte: Adaptado de (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

### 3.4 Termodinâmica do Processo de Imersão por Precipitação

A termodinâmica de sistemas poliméricos binários pode ser descrita através de variáveis de estado como a energia interna (U), entalpia (H), entropia (S), e a energia livre de Gibbs (G) (SMITH; VAN NESS e ABBOTT, 2007).

Relativo às variáveis dos parâmetros termodinâmicos, a energia livre de Gibbs é utilizada como critério para avaliar as condições favoráveis de precipitação, sobre temperatura e pressão constantes em um sistema. Dessa forma, a miscibilidade entre polímeros e solventes, ou mesmo a possibilidade de mistura entre polímeros, formando uma solução monofásica, será dependente da variação da energia livre da mistura dos dois componentes ( $\Delta G_m$ ). Ou seja, em temperatura (T) e pressão (P) constantes é válida a relação termodinâmica expressa na Equação 7.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (7)$$

Onde:

$\Delta G_m$ = Energia livre da mistura

$\Delta H_m$ = Entalpia da mistura

$\Delta S_m$ = Entropia da mistura do sistema

Além disso, o sistema será espontaneamente solúvel quando  $\Delta G_m < 0$ . Caso  $\Delta G > 0$ , o sistema apresentará duas fases, cada uma contendo predominantemente um dos componentes avaliados (SMITH; VAN NESS e ABBOTT, 2007).

De modo geral, o processo de formação da membrana considera a teoria de soluções de polímeros proposta por Flory-Huggins, onde o autor interpreta as interações através de diagrama ternário de polímero/solvente/não solvente. O sistema é descrito pelas interações binárias entre os componentes: não solvente/polímero, solvente/polímero e solvente/não solvente. A concentração e a dependência dessas interações entre si são parâmetros binários que afetam as posições dos pontos binodais e o ponto crítico espinodal nas curvas do diagrama de fases (MACHADO; HABERT; BORGES, 1999; RODRIGUES, 2016; SMITH *et al.*, 2007).

Nos métodos de inversão de fase, os processos difusivos entre os vários componentes durante a troca de solvente e não-solvente da solução de polímero e banho de coagulação, modificam a composição do filme obtido, criando condições para a precipitação/solidificação do polímero. Ou seja, descrever que o transporte de massa por difusão do sistema pode acontecer através da relação entre os três componentes envolvidos: polímero, solvente e não-solvente, representado graficamente por um diagrama ternário proposto por SAWALHA e SCHROEN (2006), como ilustrado na Figura 9.

Dessa forma, pode-se induzir a instabilidade e separação de fases de um sistema polímero-solvente através da alteração da composição da mistura por meio da adição de um terceiro componente, no caso não-solvente ao polímero. Nestas circunstâncias, a representação do diagrama ternário está relacionada às concentrações de cada componente nas regiões delimitadas pelas linhas binodal e espinodal.

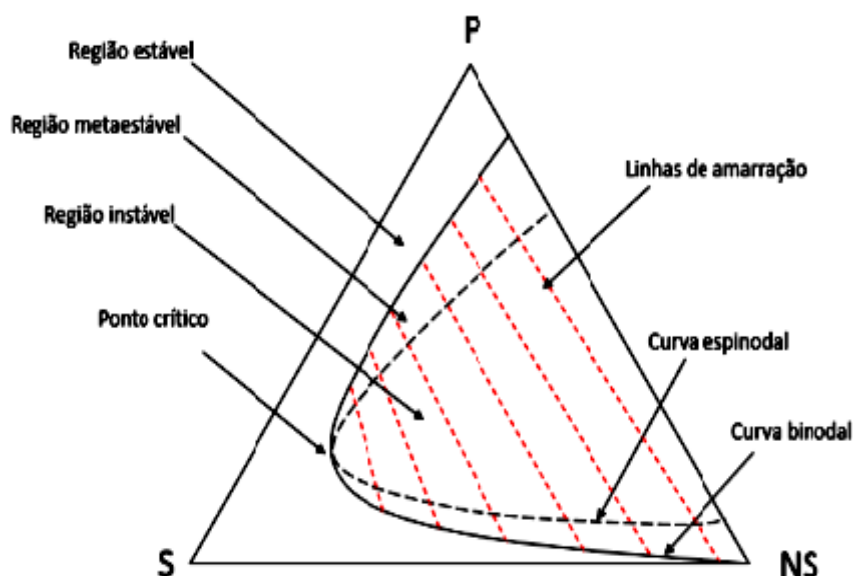


Figura 9 - Diagrama ternário esquemático na região de miscibilidade.

Fonte: Adaptado de SAWALHA e SCHROEN (2006).

O diagrama ilustrado na Figura 9, delimita na linha binodal as regiões rica e pobre em polímero. A linha espinodal representa a região onde qualquer interrupção levaria à instabilidade do sistema. Assim, a região entre essas curvas representa as condições nas quais há uma estabilidade parcial, onde ocorre a separação de fases. Ou seja, a intersecção dessas duas linhas é o ponto crítico do sistema, o que significa que as fases de equilíbrio são idênticas em composição e volume (SAWALHA, KARIN SCHROEN, 2006; MULDER, 1996; SMITH *et al.*, 2007).

Na região de cristalização, com elevada concentração de polímero, a gelificação ou vitrificação ocorrem nessa condição, dando origem a diferentes formas de solidificação ao polímero. Assim, a depender do caminho preferencial que dará origem ao processo de inversão, dois mecanismos diferentes podem ocorrer: a inversão instantânea ou a inversão atrasada, que dependerá do potencial químico envolvido na velocidade da difusão. Ou seja, a diferença de potencial químico que controlará a velocidade de precipitação. Portanto, na separação instantânea, a precipitação cruza a linha binodal, enquanto que na inversão atrasada o caminho da precipitação não cruza a linha binodal para o mesmo tempo de imersão em não solvente (SAWALHA *et al.*, 2006; MULDER, 1996) e (BORGES *et al.*, 2006).

3.5 Polímeros Condutivos

Os poliméricos intrinsecamente condutores (PIC), ou também chamados de metais sintéticos, constituem a classe de materiais que possuem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas semelhantes às dos metais, mantendo a leveza e processabilidade de um polímero convencional (PALANIAPPAN e JOHN, 2008). Dessa forma, para que um polímero seja considerado condutor ele deve apresentar anéis aromáticos ou insaturação alifáticas conjugadas, conforme ilustrado na Figura 10. Ou seja, as ligações entre os átomos são conjugadas e de longo alcance, possibilitando que os elétrons tenham liberdade de transição ao longo da cadeia polimérica, podendo ser adicionados e/ou removidos de modo a formar um íon polimérico estável nas ligações sigma ( $\sigma$ ) (MATTOSO, 1993 e FAEZ *et al.*, 2000).

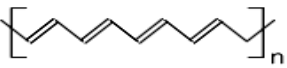
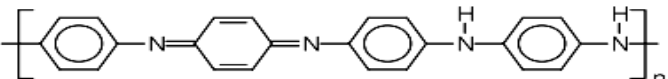
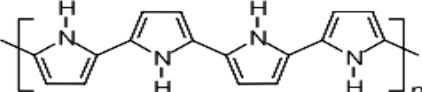
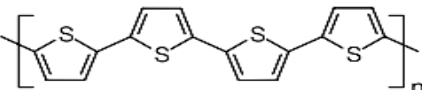
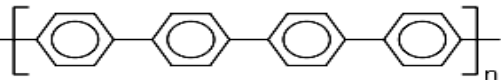
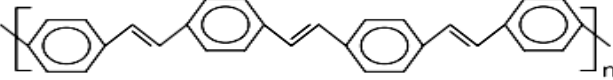
Polímero condutor	Condutividade / S cm <sup>-1</sup>
 <p>Poliacetileno</p>	10 <sup>3</sup> a 10 <sup>6</sup>
 <p>Polianilina</p>	10 a 10 <sup>3</sup>
 <p>Polipirrol</p>	600
 <p>Politiofeno</p>	200
 <p>Poli(p-fenileno)</p>	500
 <p>Poli(p-fenileno vinileno)</p>	1

Figura 10 - Esquema dos principais polímeros intrinsecamente condutores.  
 Fonte: Adaptado de TOMA (1997).

A condutividade elétrica dos polímeros foi primeiramente explicada com base no modelo de bandas, semelhante aos semicondutores inorgânicos (FAEZ *et al.*, 2000). Na teoria de bandas, a combinação de dois orbitais atômicos conduz a dois orbitais



moleculares, ou seja, a combinação de (n) orbitais atômicos dará origem a (n) orbitais moleculares, com forte superposição, formando uma banda de orbitais cujo diagrama é representado pela Figura 11.

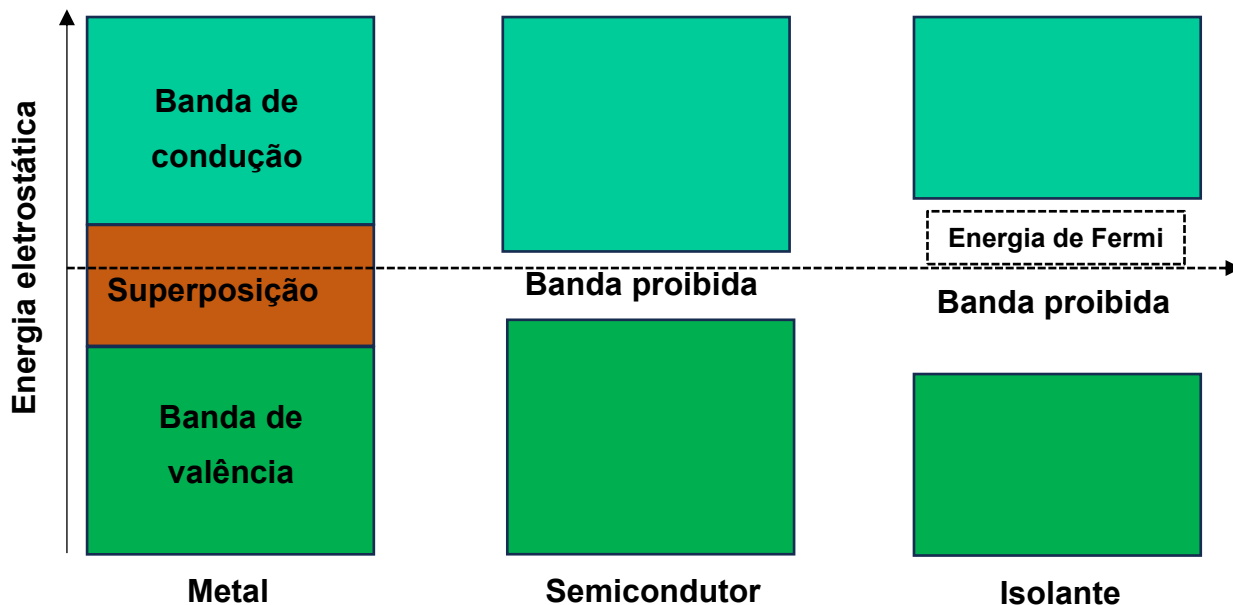


Figura 11 - Representação das bandas de energia em metais, semicondutores e isolantes.

Fonte: Adaptado de PANKOVE (1975).

A teoria quântica estabelece que em sólidos existem faixas de energia permitidas e outras proibidas. Nos metais, as faixas de valência e condução se sobrepõem, garantindo a presença de elétrons livres na banda de condução, tornando-os excelentes condutores de eletricidade. Por outro lado, nos isolantes, a banda de valência está completamente ocupada, e a banda proibida possui um valor muito elevado, tornando necessário um aporte de energia considerável para que os elétrons possam transitar para a banda de condução, resultando na ausência de elétrons livres (PANKOVE 1975).

Os semicondutores, por sua vez, apresentam uma banda de energia proibida de magnitude intermediária entre os metais e os isolantes. À temperatura de 0 K, o comportamento dos semicondutores assemelha-se ao dos isolantes, mas com o aumento da temperatura, alguns elétrons adquirem energia térmica suficiente para transpor a banda proibida e contribuir para a condução elétrica. Os semicondutores podem ser dopados com impurezas doadoras ou aceitadoras, modificando sua

concentração de portadores de carga, sendo denominados extrínsecos quando dopados e intrínsecos quando puros (SHRIVER e ATKINS, 2008). Já nos metais, nos casos onde ocorre a superposição entre a banda cheia e a banda vazia superior, conforme ilustrado na Figura 11, a passagem do elétron para a banda de condução exige uma quantidade insignificante de energia ( $\Delta E \approx 0$ ) (TOMA, 1997).

Assim, os PIC são classificados com base em sua condutividade elétrica, geralmente expressa em Siemens, como mostrado na Figura 12. A dopagem desses materiais pode ser realizada por oxidação ou redução química, resultando em dois estados distintos: não dopado, oxidado (dopagem tipo-p), onde elétrons são retirados da cadeia, e estado reduzido (dopagem tipo-n), onde elétrons são adicionados à cadeia polimérica (ZARRAS *et al.* 2003). Além disso, o Teorema de Peierls descreve o comportamento de um sólido durante a transição de um material semicondutor para um metal, com base no modelo de bandas. As diversas configurações eletrônicas e propriedades dos PICs são abordadas na Tabela 3, que apresenta algumas das aplicações e versatilidades dos polímeros condutores BREDAS e STREET, 1985 e FAEZ *et al.*, 2000).

Assim, os PIC são classificados com base na sua condutividade elétrica, normalmente expressa em Siemens, como mostrado na Figura 12. A dopagem desses materiais pode ocorrer por meio de processos de oxidação ou redução química, e eles podem ser obtidos em diferentes estados: não dopado, oxidado (dopagem tipo-p), onde elétrons são retirados da cadeia, e reduzido (dopagem tipo-n), onde elétrons são adicionados à cadeia polimérica (ZARRAS *et al.* 2003). Além disso, o Teorema de Peierl descreve o comportamento de um sólido na transição de um material semicondutor para metal, também interpretado no modelo de bandas, e as diferentes configurações eletrônicas e propriedades dos PICs são apresentadas, na Tabela 3, que aponta algumas das possíveis aplicações e versatilidades do uso dos polímeros condutores (BREDAS e STREET, 1985 e FAEZ *et al.*, 2000).

Condutividade S.m <sup>-1</sup>	<b>Condutores</b>	→	10 <sup>8</sup>	Grafite
		→	10 <sup>6</sup>	Chumbo
		→	10 <sup>3</sup>	PANI-dopada
	<b>Semicondutores</b>	→	1	Germânio (alta pureza)
		→	10 <sup>-5</sup>	Silício (alta pureza)
		→	10 <sup>-6</sup>	PANI-não dopada
	<b>Isolantes</b>	→	10 <sup>-10</sup>	Sulfato de Cádmio
		→	10 <sup>-11</sup>	Óxido de Alumínio
		→	10 <sup>-13</sup>	Neopreno, poliamida
		→	10 <sup>-14</sup>	Vidro borossilicato, PVDF
→		10 <sup>-15</sup>	Polietileno, polipropileno	
→		10 <sup>-16</sup>	Borracha natural, diamante, poli (tereftalato etileno)	
→		10 <sup>-18</sup>	poli (tetra fluoro etileno)	

Figura 12 - Condutividade Elétrica dos Materiais.

Fonte: Adaptado de BREDAS e STREET (1985) e FAEZ *et al.*, (2000).

Tabela 3 - Algumas aplicações de polímeros condutores

Aplicação	Fenômeno	Uso
Eléttodos	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, Sensores, capacitores
Dispositivos electrocrômicos	Varição de cor com aplicação de potencial	Janelas inteligentes
Músculos artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para robótica
LEDs	Emissão de luz	Monitores e mostradores
Protetor antiestático	Eliminação de carga estática	Microeletrônica
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão	Tintas, fonte
Células solares	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Fonte alternativa de energia
Blindagem eletromagnética	Absorção de radiação (diminui interferência nos equipamentos eletrônicos)	Marinha, aeronáutica e telecomunicações
Membranas Condutivas	Oxidação eletroquímica	Células a combustível, sistemas eletroquímicos, barreira seletiva

### 3.5.1 Polianilina

A polianilina (PANI) foi sintetizada pela primeira vez em 1862 e passou a ser estudada extensivamente como polímero condutor apenas em 1980 (YIN e RUCKENSTEIN, 1999). Dentre os polímeros intrinsecamente condutores (PICs), a PANI representa um dos materiais de maior expressão nos últimos anos, e tal relevância é atribuída a sua estabilidade química na forma condutora, além da facilidade de síntese, processabilidade e baixo custo do monômero. No entanto, uma das limitações no uso da PANI, implica em sua baixa estabilidade térmica (MAIA *et al.* 2000; MACHADO, 2008).

No que se refere as propriedades da PANI, a sua cadeia polimérica é constituída basicamente de unidades de repetição amina e imina, podendo gerar diferentes segmentos e composições através desses grupos (STEJSKAL, 2002). Além disso, é apontado como característica que a condutividade da PANI, dependendo do mecanismo de polimerização, afeta o grau de oxidação do polímero, alterando a quantidade de grupos amina e imina formados durante a síntese de polimerização em meio ácido. (BOARA, SPARPAGLIONE, 1995; VICENTINI *et al.* 2007).

Os níveis de oxidação da PANI, ilustrado na Figura 13 e Tabela 4, são representados por unidades de repetição reduzidas (1-y) e oxidadas (y), onde y pode variar entre zero e um. Assim, o monômero pode adquirir condutividades diferentes em função do nível de oxidação (MATTOSO, 1996).

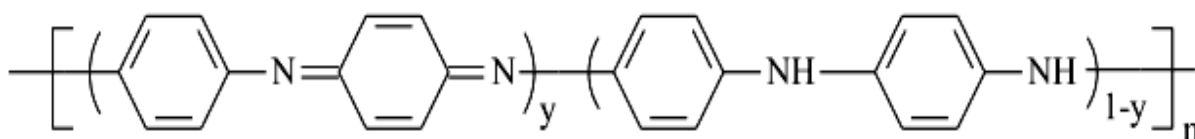


Figura 13 - Representação da estrutura da PANI em diversos estados de oxidação.

Fonte: Adaptado de MATTOSO (1996).

Tabela 4 - Características atribuídas aos diferentes níveis de oxidação da PANI

Y	Nome	Aspecto	Cor
0	Leucoesmeraldina (LE)	Isolante	Incolor
1	Pernigranilina (LG)	Isolante	Roxo
0.5	Base Esmeraldina (BE)	Isolante	Azul
0.5 (protonada)	Sal Esmeraldina (SE)	Condutor	Verde

Fonte: Adaptado de MATTOSO (1996).

### 3.5.2 Síntese da PANI

Em meados de 1980, MacDiarmid e seus colaboradores demonstraram que a polianilina pode ser obtida por dois processos: a síntese por oxidação química e eletroquímica (HEEGER, 2002). A principal vantagem na síntese química é a facilidade e a capacidade de produzir volumes em larga escala com bons rendimentos. A reação é executada em meio ácido com pH entre 0 e 2. A concentração do monômero aplicado varia entre 0,01 e 1 mol/L. A polimerização por oxidação química ocorre mediante baixas temperaturas -15°C a 5°C, de forma a garantir melhor polimerização e obtenção da PANI com elevada massa molecular (SHREEPATHI, 2006; ARAUJO & DE PAOLI, 2009).

A PANI na forma sal esmeraldina (PANI-ES), geralmente é caracterizada pela coloração, isto é, um pó verde escuro, sugerindo que a PANI está na forma mais condutiva. Além disso, conforme exibido na Figura 14 e Figura 15, elaboradas por STEJSKAL e GILBERT (2002), o arranjo estequiométrico da PANI polimerizada com o oxidante persulfato de amônio em meio ácido, ou seja, dopada com HCl, caracteriza a obtenção típica da PANI na forma esmeraldina (PANI-ES).

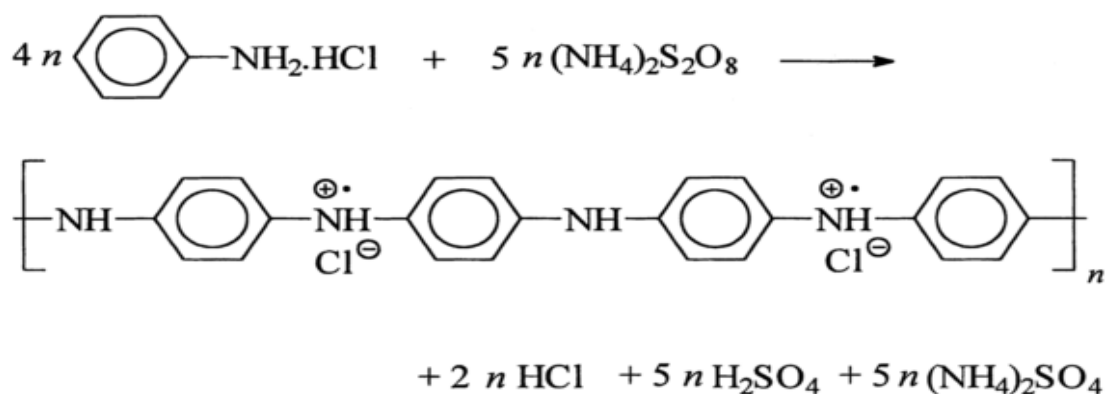


Figura 14 - Balanço Estequiométrico da PANI.

Fonte: Adaptado de STEJSKAL e GILBERT (2002).

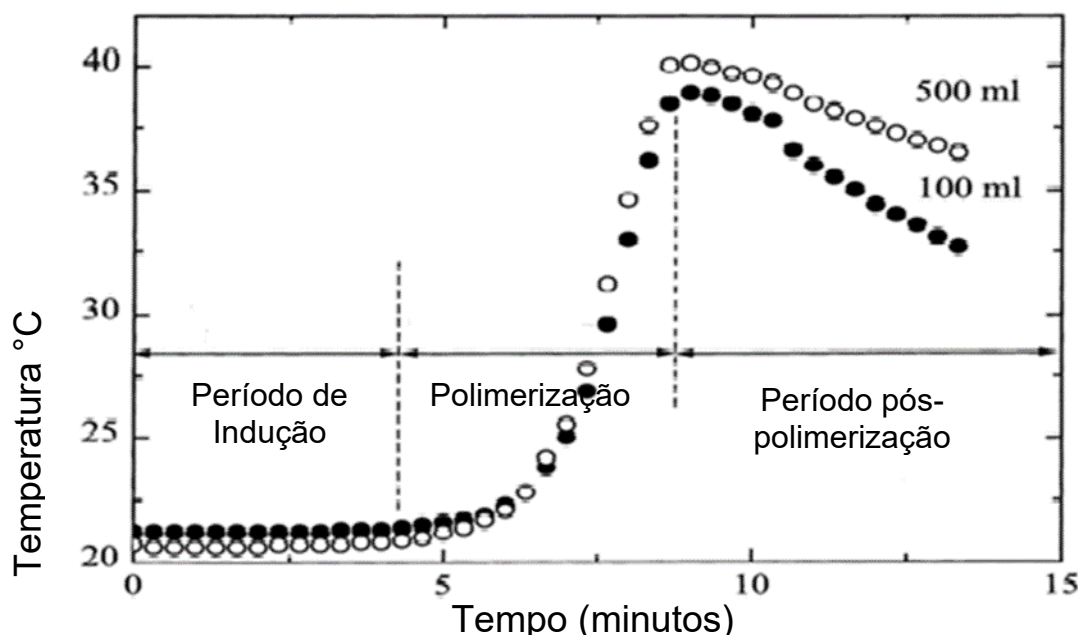


Figura 15 - Curva de polimerização da PANI em função do tempo e temperatura.

Fonte: Adaptado de STEJSKAL e GILBERT (2002).

Já no procedimento de síntese via polimerização eletroquímica, a oxidação anódica da anilina ocorre geralmente em um eletrodo de material inerte. Assim, as duas principais rotas eletroquímicas usadas são o método galvanostático e potenciostático; neste último caso, o potencial pode ser fixo ou variado, e o produto obtido se dá através da sua ciclagem. (SHREEPATHI, 2006).

### 3.5.3 Funcionalização da PANI

O interesse no uso da PANI e seus derivados atribui-se ao fato do polímero apresentar diferentes estados de oxidação e ser dopado por diferentes agentes. Ou seja, essa característica combinada a facilidade de síntese e processamento, além de uma satisfatória estabilidade química em temperatura ambiente, atribuem à PANI um potencial de aplicabilidade diferenciado.

Diversas estratégias são empregadas com o propósito de combinar as propriedades da PANI e aprimorar o desempenho global dos novos materiais obtidos. Essas estratégias incluem reações químicas diretas ou a incorporação de aditivos em misturas poliméricas, visando otimizar características específicas e alcançar resultados mais eficazes. Para os casos de combinação da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja ligação química entre eles, obtêm-se o efeito cooperativo decorrente da interação entre eles, que se revela como propriedades intermediárias (ORÉFICE *et al.* 2004).

Quanto ao uso de materiais compósitos, definidos pela Norma “*American Society for Testing and Materials*” – Terminologia Padrão Para Materiais Compósitos<sup>1</sup> (ASTM D3878 - 18, 2016), consiste em uma substância constituída de dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que são combinados para formar um material com propriedades que não se encontram isoladamente, e a interação ocorre através de ligações químicas.

Quanto as desvantagens da PANI, ela não pode ser facilmente utilizada em aplicações que demandam maior esforço físico, devido à sua baixa estabilidade mecânica e térmica (DO NASCIMENTO *et al.*, 2006; SOUNDARARAJAH; KARUNARATNE; RAJAPAKSE, 2009). Por essa razão, os autores destacam que o controle e aprimoramento das propriedades da PANI surgiram como um dos desafios mais significativos na pesquisa.

Nesse aspecto, a formação de compósitos entre PANI e materiais inorgânicos abriu uma nova abordagem para obter propriedades sinérgicas em relação aos seus constituintes originais (KULHÁNKOVÁ *et al.*, 2014).

Recentemente, o interesse crescente no desenvolvimento de nanocompósitos com PANI, têm direcionado a seleção dos constituintes para atribuir maior estabilidade elétrica, térmica e mecânica ao compósito. Dessa forma, os compósitos são avaliados acerca do alinhamento da cadeia, ou seja, uma das principais características dos polímeros condutores (DO NASCIMENTO *et al.*, 2006; KULHÁNKOVÁ *et al.*, 2014; SOUNDARARAJAH; KARUNARATNE; RAJAPAKSE, 2009; SUDHA *et al.*, 2009).

Dessa forma, os autores discorrem que a melhoria das propriedades da PANI se dá através da inclusão de estruturas inorgânicas semelhantes a placas para aumentar o grau de ordenação das cadeias da polianilina, como resultado de sua interação com a superfície inorgânica (KULHÁNKOVÁ *et al.*, 2014). Esse fenômeno leva a um limiar de percolação reduzido, ou seja, a concentração mínima de enchimento necessária para construir uma rede condutiva e, portanto, uma maior estabilidade mecânica e química resultante (DO NASCIMENTO *et al.*, 2006; KULHÁNKOVÁ *et al.*, 2014; SUDHA *et al.*, 2009).

Quanto a aplicação das nanopartículas de argila (CN) como aditivo em membranas poliméricas, seu uso é amplamente difundido devido a suas diversas vantagens, como baixo custo, estrutura unidimensional, alta área superficial específica e a presença de grupos funcionais (por exemplo, Mg - OH, Al - OH e Si - OH). Essas características resultam em benefícios significativos, destacando-se o aumento substancial no fluxo de permeado e a melhoria da resistência à incrustação. Quanto (BATISTA *et al.*, 2019; DE BARROS *et al.*, 2015; MIERZWA *et al.*, 2013; MORIHAMA, 2016; WEI *et al.*, 2019). Além disso, os autores também reportaram que essas membranas aditivadas com CN exibiram excelente capacidade de adsorção para corantes e substâncias orgânicas.

Em convergência ao que foi apresentado sobre as propriedades sinérgicas do compósito entre PANI e CN, essa estratégia foi adotada como premissa para modificar as membranas poliméricas de poli(éter sulfona), e atribuir melhor comportamento elétrico, com o objetivo de otimizar os processos de separação por membranas e controlar o fenômeno de depósito.



### 3.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma ferramenta fundamental para a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos, que trabalha no domínio da frequência para determinar a contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas; isto é, para investigar a dinâmica de cargas móveis na interface de qualquer tipo de material líquido ou sólido (DE CARVALHO, 2006).

O conceito básico da EIE, consiste na interface que pode ser interpretada através da combinação de elementos em um circuito elétrico passivo, ou seja, resistência, capacitância e indutância. Assim, uma vez que há ocorrências de inúmeros processos simultâneos, a análise possibilita correlacionar a corrente com o potencial do sistema. Dessa forma, a partir das medidas da impedância e ângulo de fase é possível interpretar o transporte de carga elétrica, compreendendo os diferentes tipos de materiais (AHMED *et al.*, 2018 e DE CARVALHO, 2006).

A medida da resistividade corresponde à habilidade de um material em resistir à passagem de corrente elétrica. No entanto, enquanto a resistência possui um valor fixo e independente da frequência, a impedância é uma função da frequência (DE CARVALHO 2006).

Outro aspecto importante sobre a impedância é a interpretação dos valores, que podem ser representados de diversas formas, consiste na exploração do plano complexo, também chamado de diagrama de Nyquist, Figura 16, elaborado por FREIRE (2005), que apresenta, na abscissa, a componente real ( $Z'$ ), e na ordenada, a componente imaginária ( $Z''$ ) e capacitiva (C), conforme exibidos nas Equações 8 e 9.

Outra representação comum é chamada de “Bode”, que apresenta o logaritmo do módulo da impedância ( $\log |Z|$ ), com o deslocamento de fase em função do logaritmo da frequência.

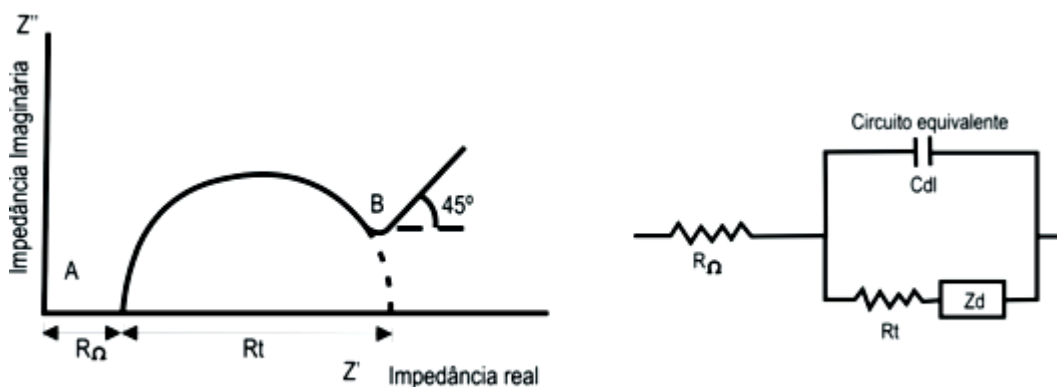


Figura 16 - Diagrama de Nyquist e seu circuito equivalente.

Fonte: FREIRE (2005).

$$Z' = R_{\Omega} \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_{ct}^2 R_{ct}^2} \quad (8)$$

$$Z'' = \frac{\omega C_{ct} R_{ct}}{1 + \omega^2 C_{ct}^2 R_{ct}^2} \quad (9)$$

Onde:

Z'= Resistência real (Ohm);

R $\Omega$ = Resistência da solução (Ohm);

R<sub>ct</sub>= Resistência à transferência de carga (ohm);

$\omega$ = Frequência angular;

C<sub>ct</sub>= Capacitância elétrica.

$\omega$ = Frequência angular;

C<sub>ct</sub>= Capacitância elétrica.

O diagrama de Nyquist ilustrado na Figura 17, elaborado por DAMOS, MENDES, e KUBOTA (2004), exibem uma série de pontos, onde cada um também expressa a direção do vetor de impedância para uma frequência particular correspondente, acompanhado de seu circuito equivalente. Ou seja, o diagrama expressa que a extrapolação da parte direita do semicírculo até encontrar o eixo horizontal no plano linear; isto é, o diâmetro do semicírculo diz respeito a resistência à transferência de

carga ( $R_t$ ), que é equivalente à resistência de polarização ( $R_p$ ), calculada pela Equação 8 e 9. Assim, quanto maior o diâmetro do semicírculo, maior será a resistência do material  $R_p$  (AHMED *et al.*, 2018; DE CARVALHO, 2006 e RIBEIRO, 2015).

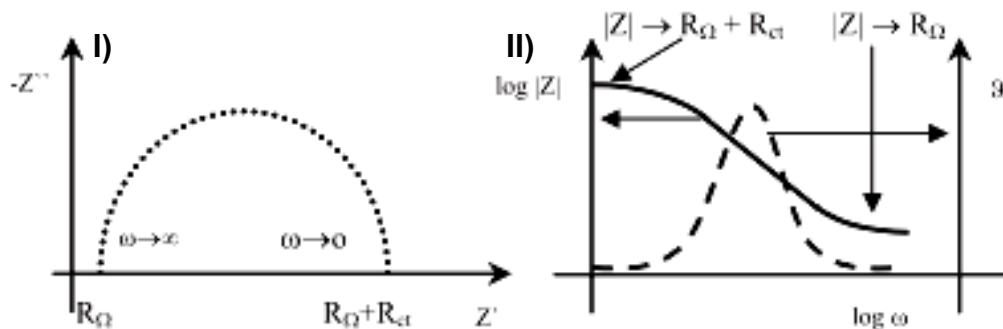


Figura 17 - Diagrama de Nyquist (I); diagrama de Bode (II).

Fonte: FREIRE (2005).

Conforme observado na Figura 17, a componente real da impedância  $R_\Omega$  da solução é registrada na região de alta frequência, enquanto nas regiões de baixa frequência, a resistência resultante recebe a contribuição da transferência de carga elétrica efetivamente expressa pela somatória ( $R_\Omega + R_{ct}$ ). Dessa forma, ao avaliar este comportamento, e eliminando a frequência nas expressões anteriores obtém-se a relação entre a componente imaginária ( $Z''$ ) e a componente real da impedância ( $Z'$ ), conforme apresentado na Equação 10 e 11.

$$(Z' - R_\Omega - \frac{R_{ct}}{2} + Z''^2) = \left(\frac{R_{ct}}{2}\right)^2 \quad (10)$$

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi f \quad (11)$$

Onde:

$\omega$ = Velocidade angular,

T= Tempo,

f= Frequência (HZ).

O interesse no uso da EIE para monitorar os processos de separação por membranas aumentou nos últimos anos, e ele é atribuído aos problemas associados à formação de depósitos nas membranas (AHMED; HILAL; HASHAIKEH, 2018). Dessa forma, tem sido possível o monitoramento de incrustação em algumas unidades de dessalinização através da EIE, que possibilita por meio da interpretação gráfica o controle acerca da camada de polarização por concentração (HO *et al.*, 2017; KAVANAGH *et al.*, 2009). Nesse caso, a ação é preventiva quando comparada aos métodos convencionais, onde se avalia a variação da pressão do sistema, e por consequência a queda de fluxo, ou a menor rejeição de sais. Isto quer dizer que o controle desses parâmetros muitas das vezes se traduz em um procedimento corretivo. (AHMED; HILAL; HASHAIKEH, 2018; HO *et al.*, 2017).

Em virtude ao que foi apresentado sobre a análise de EIE, e a versatilidade da técnica proposto neste estudo, é validar a aplicação de membranas poliméricas modificadas com PANI/CN e investigar o comportamento da resistividade delas como barreira física e oxidativa. O objetivo é avaliar se há um efeito sinérgico entre PANI/CN nas diferentes proporções investigadas. Dessa forma, permitir uma compreensão mais aprofundada do desempenho dessas membranas e das interações entre os seus constituintes para o desenvolvimento futuro de sistemas de separação aprimorado para diversas aplicações.

A escolha de utilizar membranas modificadas com PANI/CN e investigar seu comportamento global, é validar a sua adequação para aplicações específicas. Além disso, otimizar as tecnologias de tratamento de água, visando benefícios como melhorias de fluxo e resistência à formação de depósitos, e melhor comportamento mecânico. Esses esforços são cruciais para avançar no desenvolvimento de membranas modificadas e contribuir para soluções mais eficazes sobre a eficiência energética global das tecnologias de separação.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

##### 4.1 Materiais

A Tabela 5 apresenta as substâncias utilizadas para a polimerização da PANI e do seu compósito com CN, e produção das membranas.

Tabela 5 – Reagentes

Reagentes	Especificação	Uso
<b>Poli(éter sulfona) (PES) (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>S) n</b>	(VERADEL® 3000P) - Massa molar de 63,000 g/mol-Solvay.	Utilizado como polímero na síntese das membranas.
<b>N-metil-2-pirrolidona (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO)</b>	(Labsynth) - teor de 99,5% P.A. Massa molar de 99,13 g/mol, fornecido pela Labsynth	Solvente: utilizado para solubilização do polímero
<b>Água Desmineralizada (H<sub>2</sub>O)</b>	Água desmineralizada condutividade de (1,5 ± 0,5 µS/cm) produzida em uma unidade de OR de duplo passo	Não solvente: utilizado nos banhos de coagulação e de enxágue
<b>Anilina (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)</b>	(Labsynth) - Líquido amarelado constituído por aminas aromática, massa molar de 93,13 g/mol.	Utilizada na síntese da PANI 0,2 mol Anilina em solução
<b>Persulfato de Amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>	(Labsynth) - massa molar 228,19 g/mol, solubilidade em água à 25°C: 80g/100mL.	Agente oxidante inicializador da polimerização da PANI.
<b>Ácido Clorídrico (HCl)</b>	(Labsynth) - ácido com teor de 37%.	Dopante na polimerização da PANI.
<b>Álcool Isopropílico (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O)</b>	(Labsynth) - teor de 99,5%. P.A, com massa molar 60,10 g/mol.	Utilizado para secagem das membranas.
<b>Acetona - propanona (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)</b>	(Labsynth) - teor de 99,5%. P.A, massa molar de 58,80 g/mol.	Utilizado para neutralizar a PANI na etapa de filtração
<b>Metabissulfito de Sódio (Na<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>)</b>	(Labsynth) - teor de 97,0%, massa molar de 190,10 g/mol.	Utilizado na conservação das membranas durante o armazenamento.
<b>Nanopartículas de argila (CN) -</b>	(Sigma Aldrich) - Montmorilonita plaquetária de fórmula M + y (Al <sub>2</sub> -yMgy) (Si <sub>4</sub> ) O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> nH <sub>2</sub> O, em que o M é um cátion de valência inferior, com capacidade de troca catiônica de 1,45 meq/g. Dimensões das 72 plaquetas: (1×150–200×150–200 nm)	Foi utilizada como aditivo na solução polimérica na formação do compósito PANI/CN
<b>Nitrogênio Líquido (N<sub>2</sub>)</b>	Fornecido pelo Departamento de Engenharia Elétrica da Escola Politécnica	Utilizado para quebra criogênica para análise de (MEV)

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

#### 4.2 EQUIPAMENTOS

Estão elencados na Tabela 6 e Tabela 7 os equipamentos e instrumentos de medição utilizados nas etapas de síntese e caracterização da PANI e membranas.

Tabela 6 - Equipamentos Utilizados

Etapa	Equipamentos	Uso	Modelo
Preparo de Solução Polimérica	Termômetro*	Para monitoramento da temperatura	-----
	Balança semi-analítica*	Para medir a massas dos reagentes	Shimadzu - UX6204
	Capela de exaustão	Manipulação de reagentes	ProjLab
	Dissecadores	Armazenamento de Polímeros e Aditivos	-----
	Agitador mecânico	Preparo de soluções	Ika - RW20
	Banho Maria	Recipiente utilizado para aquecer ou esfriar soluções	Químis Q218-2
Síntese da PANI e PANI/CN	Funil de Büchner	Filtração	-----
	Filtro Papel	Filtração	Macherey-Nagel - MN 640 W
	Kitazato	Coleta de permeado	-----
	Bomba a vácuo	Filtração	MILLIPORE
	Estufa térmica	Para secagem a quente	BrasDonto - Mod1
	Ultrassom	Desgasificação de Solução Polimérica	Elmasonic - S30H
	Peneira	Separação granulométrica: 0,5mm Diâmetro de abertura	Granutest TYLER 32
Síntese de Membranas	Aplicador/Barra ajustável de filme	Controle de espessura do filme	Elcometer - 3700
	Banho de coagulação	Inversão de fases	Precitherm - C10BE
	Banho de enxágue	Remover residual de solvente	-----
	Sistema de osmose duplo passo	Produzir água utilizada nos experimentos	Invict - RO-DP 50
	Mesa Espalhadora	Espalhar a solução polimérica	Elcometer K4340M10
	Placas de vidro	Suporte para espalhar as membranas	-----

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

Tabela 7 - Equipamentos e instrumentação.

Etapa	Equipamentos	Uso	Modelo	
Caracterização e ensaios de desempenho	Viscosímetro rotativo microprocessador	Medir viscosidade de solução polimérica	Químis - Q860M21	
	Célula de teste de fluxo tangencial	Teste de permeabilidade e rejeição	CIRRA	
	Micrometro digital	Medir espessura das membranas	Digimess - IP54	
	Goniômetro	Medir Ângulo de Contato	KINO - SL150	
	Megômetro Digital	Medir Resistividade	Minipa - MI-2552	
	Célula de resistividade	Teste de Resistividade	Mierzwa (2015)	
	MEV	Avaliar Morfologia do Material	FEI® - QUANTA-600	
	Espectroscopia Ressonante	Raman	Identificação dos grupos funcionais	Reinishaw inVia
	Ensaio de Tração		Avaliar resistência mecânica das membranas	Shimadzu - EZ-LX
	UV-vis		Medir absorbância e concentração	WUV-M5
	Fonte elétrica		Aplicar tensão na célula eletroquímica	ICEL-manau OS-3005
	Turbidímetro		Medidas de turbidez	HACH - 2100Q
	Calorímetro		Medidas de cor	HACH - CO-2
	Potencial Zeta		Carga de superfície	SurPASS™ 3 - Anton Paar, Áustria
HPLC		Quantificação do fármaco Acetaminophen	Hitachi ELITE LaChrom	

## 4.3 METODOLOGIA

### 4.3.1 Síntese da Polianilina - PANI

No procedimento geral da síntese da PANI descrito pelo “*IUPAC Technical Report*” STEJSKAL e GILBERT (2002), foi utilizado como base um volume total de solução de 500 mL. Assim, 23,8 mL de anilina foram dissolvidos em 226,2 mL em solução de HCl 0,5 molar. Separadamente, 71,31 g de persulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  foi diluído em 200 mL em água desmineralizada. Posteriormente a solução com persulfato de

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

amônio foi adicionada lenta e cuidadosamente à solução contendo a anilina em frações de 50 mL a cada 5 minutos sob agitação de 200 rpm, em um reator condicionado à banho com gelo, conforme ilustrado na Figura 18. Dessa forma a temperatura do sistema foi inferior a 5 °C durante o procedimento, mantido sob agitação por 4 horas para garantir melhor homogeneização e garantia da polimerização completa da anilina (STEJSKAL; GILBERT, 2002).

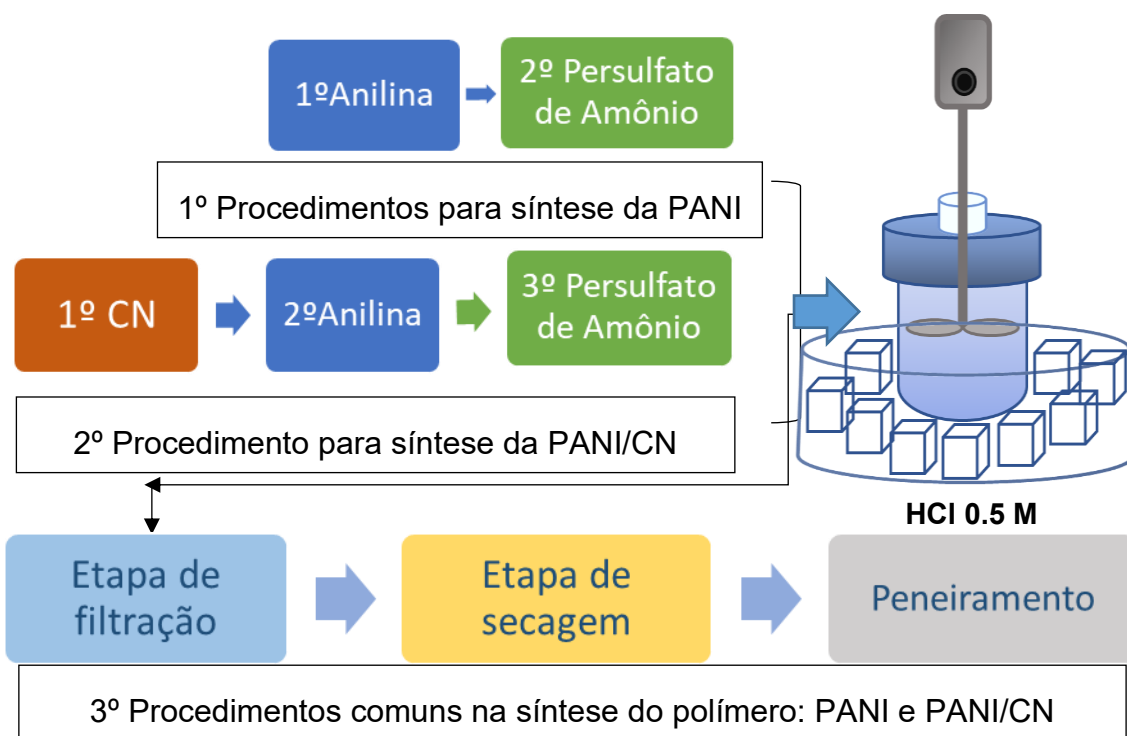


Figura 18 - Etapas envolvidas no procedimento de síntese da PANI e PANI/CN.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Posteriormente, a solução contendo PANI foi filtrada à vácuo usando um funil de Büchner com papel de filtro pesado antes e depois da filtração e acoplado a um Kitazato. O sistema possibilitou a filtragem da PANI, e nessa etapa, o polímero foi acidificado em solução de HCl 0,5 mol/L. Assim, a PANI filtrada foi lavada com acetona para eliminar qualquer residual de subprodutos da polimerização, e após essa etapa, o polímero filtrado foi levado a estufa sob temperatura de 60 °C, onde permaneceu por 24 horas. Por fim, a PANI seca foi peneirada em malha de 0,05 mm de abertura nominal.



## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

#### 4.3.2 Síntese PANI/CN

Na síntese da PANI modificada com nanoargila (PANI/CN), o procedimento ocorreu conforme descrito no Item 4.3.1. Nesse caso, a adição das nanopartículas de argila é incorporada para atender as razões em massa entre PANI e CN avaliadas nesse estudo, conforme identificado na Tabela 8. Além disso, foi feita previamente a adição do persulfato de amônio, conforme ilustrado no segundo procedimento na Figura 18. Assim, é favorecido o mecanismo de adsorção, onde anilina deve difundir nas lamelas da argila e ter o crescimento da cadeia de forma a separá-las. (DE BARROS *et al.*, 2015).

#### 4.3.3 Síntese de Membranas

As membranas poliméricas foram sintetizadas pelo método de imersão-precipitação, descrito em detalhes no item 4.3.3.1. Assim, as composições foram produzidas e avaliadas com base na relação solvente + polímero = 100% em unidade de massa (g). Dessa forma, a relação utilizada foi 80% g de solvente NMP, e 20% g de polímero. A adição da PANI e PANI/CN em proporções variadas de 20% a 50% foram estimados para manter a razão estabelecida na composição padrão de (80% NMP + 20% polímero) na mistura, ou seja, ela está compreendida nos 20% total de sólidos polímeros.

No que se refere as membranas avaliadas nesse trabalho, a composição com PES apenas foi utilizada como controle ao estabelecer as comparações entre os resultados obtidos nas diferentes composições. Dessa forma, a incorporação da PANI e PANI/CN quando aplicável foram adicionadas previamente ao NMP, antes da PES, para evitar a formação de aglomerados da poli(éter sulfona). Assim, para determinar a composição da membrana com maior condutividade e melhor desempenho de permeabilidade, doze composições foram avaliadas conforme apresentado na Tabela 8.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

Tabela 8 - Composição das Membranas Sintetizadas

Composição da Solução: 80%NMP + 20%Polímero

Membranas	PES	PANI	PANI/CN
PES	100%	0%	0%
20PANI	80%	20%	0%
25PANI	75%	25%	0%
30PANI	70%	30%	0%
40PANI	60%	40%	0%
50PANI	50%	50%	0%
30PANI/CN 1:1	70%	0%	30%
35PANI/CN 1:1	65%	0%	35%
35PANI/CN 1:1 *	65%	0%	35%
40PANI/CN 1:1	60%	0%	40%
30PANI/CN 1:2	70%	0%	30%
40PANI/CN 1:2	60%	0%	40%

NOTA 1: \* Apenas uma composição teve o banho de não-solvente em água, em todas as outras o não-solvente foi a solução de HCL 0.5 M.

#### 4.3.3.1 Preparo de Solução Polimérica

As etapas e sequência que descrevem a síntese das membranas são apresentadas na Figura 19 e descritas em seguida.

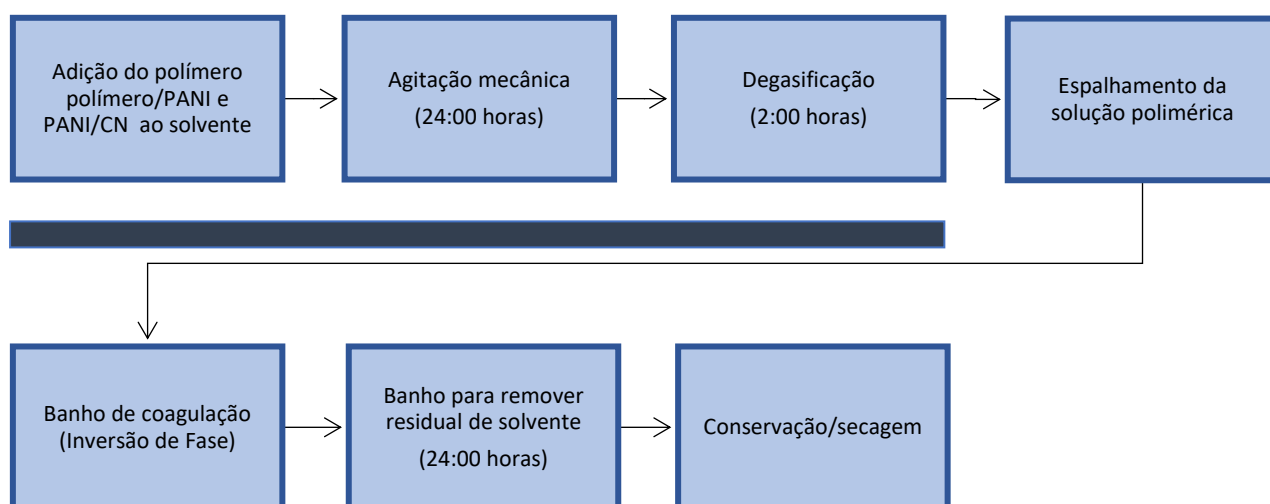


Figura 19 - Fluxograma da síntese das membranas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

As etapas envolvidas no procedimento de síntese das membranas são:

1. Previamente todos os reagentes sólidos: polímero e aditivos (quando aplicável) foram secos em estufa a 100 e 60 °C, respectivamente, durante 4 horas.
2. Todos os reagentes foram pesados em balança analítica.
3. A solução polimérica com 20% PES (g) foi preparada diretamente em frasco de vidro, e as respectivas misturas entre PES, PANI e PANI/CN quando incorporados na solução, os compósitos foram previamente dispersos em NMP sob agitação mecânica durante 40 minutos antes da adição do polímero base PES.
4. Durante a adição de todos os componentes a solução foi mantida sob a agitação mecânica em 210 rpm e temperatura de  $30 \pm 5^\circ\text{C}$ , até a completa homogeneização da solução durante 24 horas.
5. A solução polimérica após as 24 horas de agitação foi submetida a banho ultrassônico para ressuspender possíveis partículas sedimentadas e desgaseificação por 2 horas, ou até que todas as bolhas de ar fossem aparentemente removidas da solução polimérica.
6. A solução desgaseificada foi vertida sobre uma placa de vidro acoplada a uma mesa espalhadora com suporte, que possibilita o ajuste da espessura do filme. Assim, o sistema foi configurado com ajustes de espessura em 120  $\mu\text{m}$  e 4 m/s de velocidade no espalhamento da solução. Dessa forma, o espalhamento ocorreu com o controle e monitoramento da umidade relativa em  $60\% \pm 5$  e temperatura de  $25^\circ\text{C} \pm 3$ .
7. Após o espalhamento da solução polimérica, a placa + solução foram imersas imediatamente em banho de coagulação, contendo como não-solvente a solução de HCl 0,5 M, que deu origem a precipitação do filme polimérico.
8. Após a consolidação da membrana no banho de coagulação, o filme polimérico foi imerso em banho de enxágue com água desmineralizada, por um período superior a 24 horas para garantir a remoção do solvente remanescente.
9. Quanto ao armazenamento, as membranas foram mantidas em solução com 1% de metabissulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), utilizado como conservante.
10. Na etapa de secagem, as membranas foram mantidas por 24 horas em álcool isopropílico 99,6%, e em seguida, os filmes poliméricos foram intercalados entre papéis absorventes por 24 horas, ou até a evaporação total do álcool e água.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

#### 4.4 Caracterização da PANI, PANI/CN e Membranas

A caracterização das membranas de PES com PANI e PANI/CN foram delineadas através de várias combinações de análises de resultados, objetivando a identificação da composição que apresente o melhor desempenho global. Essa abordagem permitiu uma avaliação criteriosa das características distintivas das membranas obtidas nesse estudo, culminando na definição da formulação que otimiza o conjunto de propriedades desejadas nos processos de separação por membranas.

##### 4.4.1 Rendimento de Polimerização da PANI e PANI/CN

Os rendimentos da reação de polimerização da PANI e PANI/CN foram calculados com base na diferença de produção entre massa efetiva e massa teórica de acordo com STEJSKAL e GILBERT, (2006), obtidas no cálculo estequiométrico e massa efetiva, conforme a Equação 12.

$$Y_{(\%)} = \left(1 - \frac{m_1 - m_2}{m_1}\right) \cdot 100 \quad (12)$$

Onde:

Y= Rendimento de polimerização (%);

m<sub>1</sub>= massa teórica (g);

m<sub>2</sub>= massa efetiva (g).

##### 4.4.2 Caracterização por Técnica Raman Ressonante

A análise por espectroscopia Raman foi realizada no espectrômetro Micro-Raman Renishaw inVia®, utilizando um laser de He-Ne em comprimento de onda de 632,8 nm, acoplado a um microscópio óptico Leica com objetivas em diversas ampliações. Assim, a análise foi conduzida através de um estágio motorizado, onde o equipamento permite realizar o mapeamento Raman em regiões extensas da amostra, com resolução de aproximadamente 0,5 µm. Dessa forma, as amostras de

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

PES, PANI e PANI/CN foram posicionadas em lâminas de vidro sob a lente do microscópio, configurado em objetivas de 50X de magnificação.

#### 4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada com o objetivo de avaliar a morfologia da seção transversal das membranas modificadas com PANI e PANI/CN em proporções variadas. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. O (MEV) modelo: QUANTA – 600FEG da marca FEI foi utilizado para a aquisição das imagens. Além disso, o equipamento também foi operado em modo de detecção secundária de elétrons, em tensão de aceleração (HV) de 10 KV, equipado com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) modelo: Quantax 400 (tecnologia SDD – Silicon Drift Detector) e software Sprit, marca Bruker.

Todas as composições foram previamente revestidas através da máquina metalizadora modelo: (MED 020: BAL-TEC/MCS MULTICONTROL SYSTEM), em um sistema modular a vácuo sob atmosfera inerte com gás de Argônio a 0,05 mbar. Assim, ocorre a deposição da camada de platina, resultando em uma espessura de 15 nm após 110 - 140 segundos de exposição em 40 mA. Além disso, para garantir a integridade da seção transversal das membranas, as amostras sofreram quebra criogênica. Para isto, os filmes poliméricos foram imersos em solução de Álcool Isopropílico e nitrogênio líquido sucessivamente, até que a quebra ocorresse.

#### 4.4.4 Análise de cor RGB

A análise de core RGB, Vermelho, Verde e Azul (*Red, Green and Blue, RGB*) foi utilizada para identificar através da coloração das membranas modificadas com PANI/CN se o compósito permanecia em seu estado dopado. Assim, apenas duas composições 40PANI/CN 1:1 e 40PANI/CN 1:2 foram avaliadas. As imagens de superfície foram obtidas com o microscópio de bancada e tratadas no “*software Image-J*”, utilizado para analisar as imagens e determinar o valor RGB. Ou seja, o valor de (0, 0, 0) representa o preto, enquanto um valor de (255, 255, 255) representa

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

o branco. Conseqüentemente, o valor RGB mais alto indica uma cor mais clara. Assim, a variação  $\Delta RGB$ , antes e após a submissão das amostras em solução com água e HCl 0.5M, onde permaneceram por 24 horas foi calculado através da Equação 13.

$$\Delta R = R_d - R_0 \quad (13)$$

$$\Delta G = G_d - G_0$$

$$\Delta B = B_d - B_0$$

Onde:

R<sub>d</sub>, G<sub>d</sub>, e B<sub>d</sub>= são as medias registras após dopagem em solução ácida;

R<sub>0</sub>, G<sub>0</sub>, e B<sub>0</sub>= são as medias registras após repouso em água;

#### 4.4.5 Microtomografia computadorizada (Micro-CT 3D)

A porosidade e a morfologia das membranas também foram avaliadas mediante análise de Micro-CT 3D de alta resolução. Para isso, foi utilizado o microtomógrafo de raios-X Skyscan 1272 - BRUKER, disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais - CNPEM da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Para a análise, foram utilizadas amostras com dimensões de 364X e 1004Y  $\mu\text{m}$ . Assim, a varredura aplicada foi com base na de rotação de 10° para uma reconstrução de 360°. Dessa forma, a análise da porosidade foi realizada utilizando o software CT Analyser v1.9.1.0, e para a reconstrução 3D foi utilizado o software CTAn v.1.18 licenciado pela BRUKER.

#### 4.4.6 Ângulo de Contato

A medida do ângulo de contato foi utilizada para determinar a afinidade que um fluido terá ou não em exposição à superfície das membranas. Dessa maneira, a hidrofiliçidade das amostras foi avaliada utilizando água desmineralizada ( $1 \pm 0,5 \mu\text{S}$ ). A medida representa o ângulo formado entre a tangente de líquido-gás e a superfície da membrana. Ou seja, quanto menor o ângulo entre a gota e a superfície, mais hidrofílica serão as composições, sugerindo menor propensão ao depósito.

A metodologia utilizada para o ensaio seguiu as diretrizes estabelecidas pela norma ISO 15989/2004 Plásticos – Filme poliméricos e folhas. Ao todo, foram realizadas 100

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

medições para cada composição, e a média e o desvio padrão das medidas foram calculados e determinadas com o goniômetro da marca KINO modelo SL150.

#### 4.4.7 Espessura e Porosidade

A espessura média das membranas foi obtida através de um micrometro digital do modelo Digimess IP54 (0-25mm; 0,001mm). Para cada composição foram avaliadas pelo menos cinco amostras diferentes em cada lote de fabricação, e foram realizadas 10 medidas em cada uma das amostras selecionadas.

A análise de porosidade aparente foi obtida através da diferença entre a massa seca e úmida das membranas, determinada de acordo com o método de peso úmido / seco descrito por (MIERZWA *et al.*, 2012). A massa úmida da membrana foi medida em balança após a remoção da água superficial com o auxílio de papéis absorventes de poliéster / celulose (*VWR International*), posteriormente as amostras foram acondicionadas entre os papéis onde permaneceram em um intervalo superior a 24 horas para a remoção da umidade e o valor de massa seca foi registrado e anotado. com o auxílio de uma balança analítica Shimadzu AUX220, e a porosidade aparente foi calculada através da Equação 14.

$$\varepsilon(\%) = \frac{\frac{m_1 - m_2}{\rho_w}}{V_m} \quad (14)$$

Onde:

$m_1$ = massa úmida (g);

$m_2$ = massa seca (g);

$\rho_w$ = Densidade específica da água (g/cm<sup>3</sup>);

$V_m$ = Volume da amostra (cm<sup>3</sup>).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

#### 4.4.8 Resistividade Elétrica

A medida de resistividade elétrica das membranas foi obtida com o auxílio de uma célula teste desenvolvida nas dependências do laboratório do CIRRA, conectada a um megômetro digital da marca MINIPA, modelo (MI – 2552), conforme ilustrado na Figura 20. A metodologia utilizada foi a norma ASTM D4496-13, “Método de Teste Padrão para Resistência D-C ou Condutância de Materiais Moderadamente Condutivos”. Assim, pelo menos cinco amostras de cada composição com dimensões de 12 cm x 2,5 cm foram avaliadas, aplicando-se 100, 500 e 1000V.

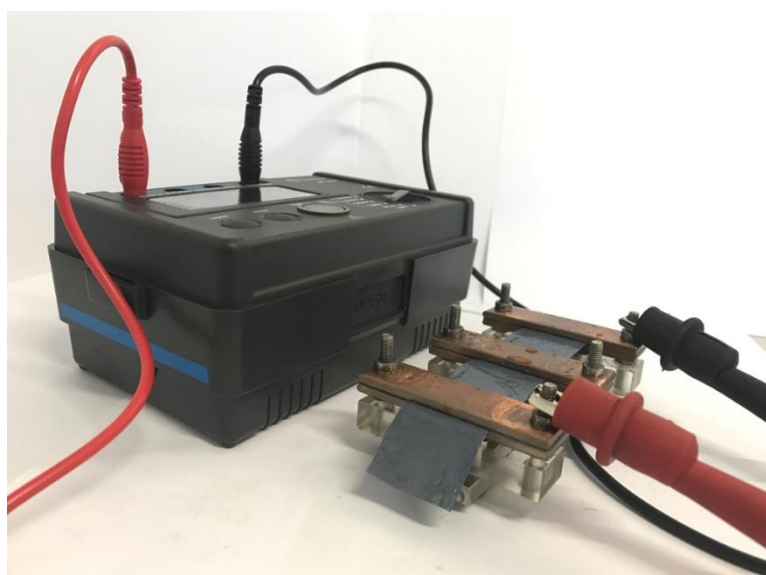


Figura 20 - Célula de resistividade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ainda no que se refere a medida de resistividade, de acordo com a segunda lei de Ohm, a resistência elétrica depende da geometria, espessura e comprimento do material. Assim, essa propriedade é diretamente proporcional ao comprimento do condutor e inversamente proporcional a área e espessura. Ou seja, a resistência à passagem da corrente elétrica é quantificada matematicamente pela Equação 15 e 16.

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A} \quad (15)$$



## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

Onde:

R= Resistividade elétrica ( $\Omega$ );

L= Comprimento do condutor (m);

A= Área da seção ( $m^2$ );

$\rho$ = Resistividade elétrica específica do material ( $\Omega m$ ).

$$R = \frac{V}{i} \quad (16)$$

Onde:

R= Resistência elétrica - ohm ( $\Omega$ );

V= Tensão elétrica - Voltes (V);

i= Corrente elétrica - Ampère (A)

Através da Equação 16 é possível calcular a resistência correspondente à uma tensão aplicada. Assim, como a condutividade elétrica representa o recíproco da resistividade, o valor é inversamente proporcional à medida, conforme expresso na Equação 17.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (17)$$

Onde:

$\sigma$ = Condutividade ( $S.m^{-1}$ );

$\rho$ = Resistividade elétrica específica do material ( $\Omega m$ ).

#### 4.4.9 Voltametria Cíclica

Para avaliar a estabilidade eletroquímica das membranas modificadas com PANI e PANI/CN a partir do método de VC, o experimento foi conduzido utilizando-se uma célula de teste com um arranjo de três eletrodos acoplados a um potenciostato/galvanostato ( $\mu$ Autolab III), conforme ilustrado na Figura 21. O sistema foi configurado de modo que a membrana foi utilizada como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl em solução saturada de KCl como eletrodo de referência, um fio de platina como contra eletrodo, e a solução de HCl 0,1 mol/L como eletrólito. Nessa configuração, as medidas foram realizadas em varredura de 50 mV/s, entre os

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

potenciais de  $-0,2\text{V}$  até  $+0,8\text{V}$ , operado em potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential*, OCP).

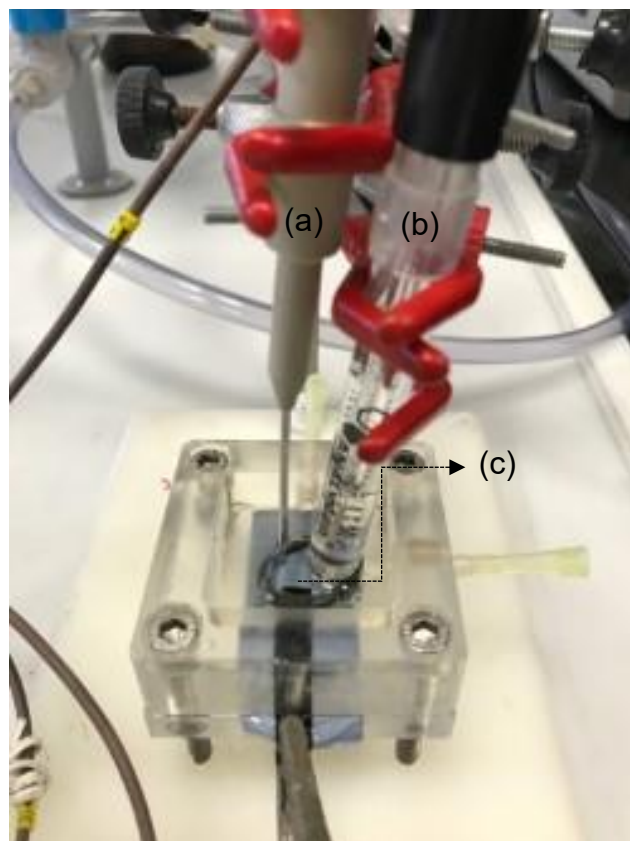


Figura 21 – Os componentes do sistema eletroquímico: eletrodo de Pt (a), eletrodo de Ag/AgCl (b), e eletrodo de trabalho/membrana (c).

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4.10 Espectroscopia De Impedância Eletroquímica - EIE

Para a obtenção dos resultados de resistividade a partir do método de EIE, o experimento foi conduzido utilizando o mesmo arranjo de célula eletroquímica apresentado na Figura 21, e descrito no item 4.4.9. Assim, os valores de frequência ( $f$ ), resistência ( $R$ ), tensão ( $V$ ) e corrente ( $A$ ) foram registrados no “Software - *Frequency Response Analyzer Software*” (FRA), e a faixa de frequência inicial e final estabelecidas foram  $10000\text{Hz}$  e  $0,01\text{ Hz}$  respectivamente, com amplitude de  $40\text{ Hz}$  e  $0.02\text{ V}$ .

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

#### 4.4.11 Microscópio eletroquímico - MEqV

Para identificar a ocorrência de atividade eletroquímica nas membranas modificadas com PANI e PANI/CN, a análise de varredura em microscópio eletroquímico (“*Scanning Electrochemical Microscopy*”, SECM), no modo “*Feedback mode*” foi utilizada. Neste caso, os eletrodos são imersos em uma solução contendo um agente mediador de espécie oxidável (O). Assim, quando um potencial é aplicado no microeletrodo (Tip), ocorre a oxidação e redução de espécies, registrado pelo diferencial de potencial lido na interface do microeletrodo conforme a representação das Equações 18 e 19.



Além disso, à medida que o microeletrodo se aproxima de um material condutivo, a espécie (O) formada difunde até o substrato, onde é reduzido segundo a reação indicada na Equação 19. Este processo produz um fluxo adicional de (R) detectado pela *Tip* e recebe o nome de retorno positivo, ou “*positive feedback*”. No caso de um substrato inerte, a espécie (O) gerada não reage, causando um retorno negativo “*negative feedback*”. Em outras palavras, no caso de um substrato e/ou regiões condutoras, o produto formado na sua forma oxidada na *Tip* difunde para a superfície do substrato, ocorrendo a reação reversa, regenerando a forma reduzida. Assim, os inúmeros ciclos redox proporcionam uma retroalimentação, alterando a corrente medida (GUERRET-LEGRAS *et al.*, 2019; KALLIO *et al.*, 2003).



No caso de um substrato com características mais isolantes, a chegada de espécies eletroativas até a *Tip* é limitada, ocorrendo o bloqueio de sua área ativa, isso provoca uma diminuição na corrente registrada pelo “*Software*”. Esse fenômeno é conhecido como “*feedback*” negativo (KALLIO *et al.*, 2003).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

#### 4.4.12 Potencial Zeta

A carga de superfície das membranas foi caracterizada pela técnica de potencial zeta (SurPASS™ 3, Anton Paar, Áustria). O teste foi realizado em três amostras para cada composição de membrana, e o valor médio foi registrado. O experimento foi conduzido em solução eletrolítica de KCl 0,1 mM, com varredura de pH variando de 1,9 a 9 em temperatura ambiente de 25 °C. Assim, duas soluções com HCl e NaOH foram utilizadas na titulação das leituras.

#### 4.4.13 Determinação da Isotherma de Adsorção

Para a determinação da isoterma de equilíbrio de adsorção, as membranas foram adicionadas à duas soluções com os corantes azul de metileno (MB=10ppm) e vermelho congo, “*Congo Red*” (CR=10ppm). O experimento foi conduzido com auxílio da mesa magnética onde a solução foi mantida sob agitação contínua com três ajuste de temperatura 20, 25 e 30°C, em três faixas de pH: 5, 6 e 8. Assim, a influência dos fatores pH e temperatura puderam ser avaliados quanto a determinação proposta nessa análise. Além disso, os ciclos de adsorção-dessorção foram repetidos por 5 vezes, e na etapa de dessorção, as amostras foram colocadas em solução de HCl 0,005M. Em seguida, a membrana foi limpa com água desmineralizada e seca para o próximo ciclo de adsorção-dessorção. Por fim, a Equação 20 foi usada para calcular a quantidade de corante adsorvido (qt) em mg/g na membrana em cada ciclo.

$$qt = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (20)$$

Onde:

qt= Quantidade de corante adsorvido (mg/g);

C<sub>0</sub>= Concentração inicial do corante (mg/L);

C<sub>e</sub>= Concentração de equilíbrio do corante (mg/L);

M= Massa do adsorvente (g);

V= Volume da solução (L).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

As equações cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram aplicadas para investigar a cinética da reação de adsorção nas membranas avaliadas, obtidas através das Equações 21 e 22.

$$\log(q_e - qt) = \log(q_{le}) - \frac{K_1}{2.303}t \quad (21)$$

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{K_2 q_2^2 e} - \frac{1}{q_2 e}t \quad (22)$$

Onde:

$q_{le}$ = Quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg/g);

$K_1$ = Constante de reação de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$K_2$ = Constante cinética de pseudo-segunda ordem ( $\text{g. mg}^{-1}. \text{min}^{-1}$ );

$q_2e$ = Quantidade de corante adsorvida no tempo (mg/g).

Ou seja, ambos os valores,  $q_{le}$  e  $K_1$  são obtidos na intercepção do gráfico  $\log(q_e - qt)$  vs.  $t$ . Enquanto,  $K_2$  e  $q_2e$  são obtidos na intercepção de  $(t/qt)$  vs.  $t$ .

O efeito da concentração inicial de adsorbato sobre a capacidade máxima de adsorção nas membranas de PES e modificadas com PANI e PANI/CN, foi explicado através de diferentes isothermas de adsorção. A isoterma descreve a distribuição da molécula de adsorbato na interface sólido-líquido em equilíbrio, e capacidade máxima adsorvida. Nesse contexto, o modelo de isoterma proposto por Langmuir e Freundlich foram aplicados nessa análise, e são representados pelas Equações 23 e 24 respectivamente.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (23)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (24)$$

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

Onde:

$q_e$ = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g);

$C_e$ = Concentração de adsorbato no equilíbrio (mg/L);

$q_m$ = Capacidade máxima de adsorção (mg/g);

$K_L$ = Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L/mg);

$K_f$ = Constante de Freundlich (L/mg);

$n$ = Parâmetro empírico que indica o fator heterogêneo na intercepção entre (log  $q_e$  vs. Log  $C_e$ ).

Assim,  $K_L$  e  $q_m$  são obtidos a partir da intercepção na inclinação ( $C_e/q_e$  vs.  $C_e$ )

Além disso, a isoterma de adsorção de Langmuir prevê se o processo de adsorção é favorável ou desfavorável, atribuídos em termos de um fator de separação ( $RL$ ). Ou seja, quando  $RL=0$  a adsorção é irreversível, favorável quando  $0 < RL < 1$ , e desfavorável quando  $RL > 1$ , conforme expresso na Equação 25.

$$RL = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (25)$$

Onde:

$C_0$ = maior concentração inicial de adsorbato (mg/L).

Além disso, para investigar a contribuição da temperatura sobre adsorção dos corantes MB e CR nas membranas avaliadas nesse estudo, foram aplicados os conceitos por estudos termodinâmicos. Ou seja, os parâmetros termodinâmicos (energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), mudança de entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ), calculados para indicar a espontaneidade do processo de adsorção através das Equações 26 e 27

$$\Delta G^0 = RT \ln K^0 \quad (26)$$

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (27)$$

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

Onde:

R= constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J/molK}^{-1}$ ),

T= temperatura absoluta em Kelvin;

K0= constante de equilíbrio de adsorção em várias temperaturas ( $q_e/C_e$ ).

Quanto aos termos de concentração, eles são expressos em L/mol,  $\Delta S_0$  e  $\Delta H_0$  podem ser calculados a partir do intercepto e inclinação de ( $\ln K_0$  vs.  $1/T$ ).

#### 4.4.14 Resistencia Mecânica

No ensaio de resistência mecânica, o teste foi conduzido de acordo com a Norma ASTM D882 (ASTM, 2018), e teve o objetivo de avaliar a influência da mistura PES/PANI e PES/PANI/CN sobre as propriedades mecânicas das membranas, bem como o comportamento das tensões e deformações em função das concentrações de aditivo nas composições avaliadas. A análise de tensão/deformação foi conduzida em equipamento compacto de bancada da Shimadzu *EZTest*, modelo: EZ-LX, nas condições de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , com velocidade de deslocamento aplicada de  $5 \text{ mm/min}$ . As dimensões das amostras atenderam a Norma ASTM D638-I, onde pelo menos 10 amostras de cada composição foi avaliada quanto à resistência à tração, módulo de “*Young*” e alongamento na ruptura.

#### 4.4.15 Permeabilidade

Para avaliação da permeabilidade e resistência hidráulica da membrana limpa, o ensaio foi realizado com água desmineralizada com condutividade aproximada de  $1 \pm 0,5 \text{ } \mu\text{S/cm}$ . O sistema configurado com uma célula teste de fluxo tangencial é apresentado na Figura 22. Assim, ao menos cinco amostras diferentes de cada composição foram avaliadas.

Além disso, no que se refere ao procedimento, as membranas foram compactadas durante os 20 primeiros minutos, com a recirculação de permeado e concentrado. Em seguida, foram registrados os valores em volume de permeado produzido nos intervalos de 5 minutos, totalizando uma hora de ensaio com medição sob pressão de 1bar, obtendo-se o cálculo de fluxo “J” através da Equação 28.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

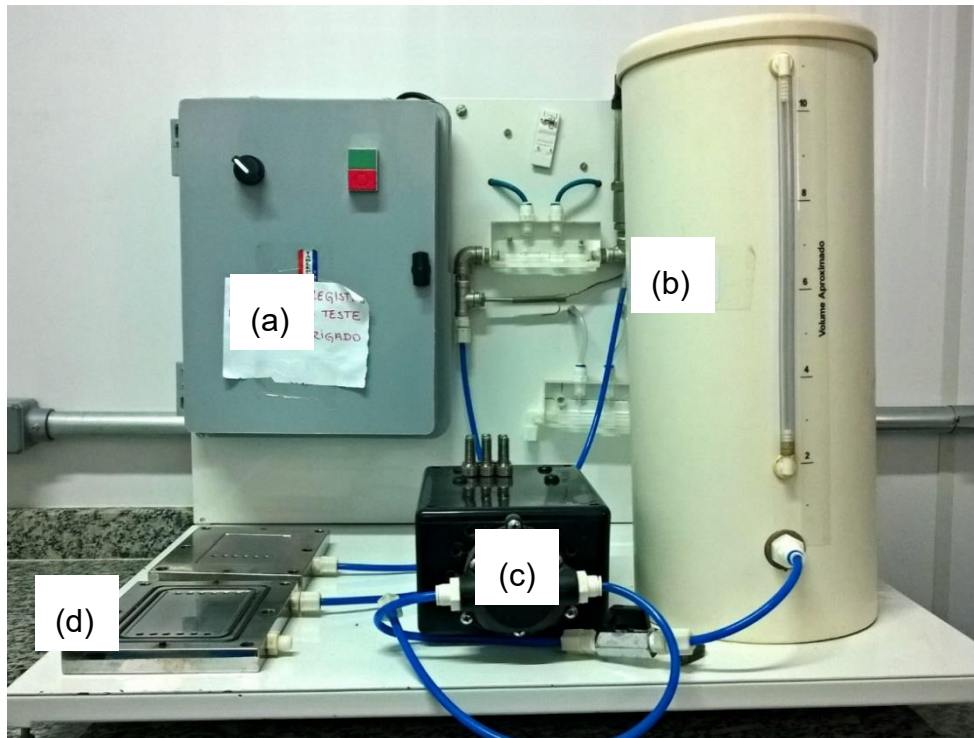


Figura 22 - Célula de permeabilidade e seus componentes: painel elétrico (a); alimentação (b); bomba (c), e célula de fluxo tangencial (d).

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$J = \frac{V_p}{A_{ef} \cdot t_p} \quad (28)$$

Onde:

J= Fluxo (L.m<sup>-2</sup> .h<sup>-1</sup>);

V<sub>p</sub>= Volume de água permeada pela membrana (L);

A<sub>ef</sub>= Área de superfície efetiva da membrana (m<sup>-2</sup>);

t<sub>p</sub>= Tempo de permeação (horas).

O cálculo de permeabilidade e resistência hidráulica da membrana foram realizados de acordo com as Equação 29 e Equação 30.

$$\text{Permeabilidade} = \frac{J}{\Delta P_{tm}} \quad (29)$$



## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

Onde:

P= Permeabilidade (L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>. bar<sup>-1</sup>);

J= Fluxo (L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>);

ΔP<sub>tm</sub>= Pressão transmembrana (bar);

μ<sub>A</sub>= Viscosidade de água (N.m<sup>-2</sup>).

$$R_M = \frac{\Delta P_{tm}}{J \cdot \mu_A} \quad (30)$$

#### 4.4.16 Massa Molar de Corte

Para avaliar a capacidade de separação das membranas, ao menos cinco amostras de cada tipo foram submetidas a ensaios semelhantes ao teste de permeabilidade, com a utilização de soluções de polietilenoglicol (PEG) 200 mg/L, com pesos moleculares médios de PEG: 10, 32, 90 e 150 KDa. Desse modo, a solução de alimentação e permeado foram coletadas em paralelo após 1 hora de teste, e as concentrações foram obtidas através de um espectrômetro de absorvância UV-vis<sub>254</sub> (WUV-M51).

Durante o preparo das soluções, os PEGs foram adicionados a água desmineralizada em temperatura ambiente seguido de agitação mecânica por 6 horas. A massa molar de corte R (%) foi calculada através da Equação 31. Ou seja, para cada ponto experimental, o valor de corte foi determinado através da remoção média entre as diferenças de concentrações de PEGs para alimentação e permeado, e o valor de referência ótimo para rejeição considerado foi 90%.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_0}\right) \times 100 \quad (31)$$

Onde:

R= Remoção (%);

C<sub>p</sub>= Concentração de PEG no permeado (mg/L);

C<sub>0</sub>= Concentração de PEG na alimentação inicial (mg/L).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

#### 4.4.17 Análise de Qualidade da Água

As membranas que apresentaram melhores desempenhos eletroquímicos e de permeabilidade foram submetidas a análises de qualidade, utilizando a célula eletroquímica de fluxo tangencial. Nessa configuração foram avaliadas ao menos três amostras diferentes para cada composição. Além disso, foi adotado como valor de referência alguns parâmetros de qualidade para água de abastecimento humano, estabelecidos na Portaria do Ministério da Saúde Nº 888, de 4 de maio de 2021.

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) também foi avaliada como uma variável essencial, que quantifica a eficiência das estações de tratamento de esgoto (ETE). A avaliação das membranas nessa etapa do tratamento foi realizada com água da Raia Olímpica da USP, como manancial de captação. Assim, os testes foram realizados nas seguintes etapas:

1. Inicialmente a água de alimentação do sistema foi caracterizada.
2. Os testes de permeabilidade com água de Raia tiveram duração de 90 minutos, com recirculação do permeado e concentrado.
3. Foram coletados os respectivos permeados de cada amostra no último intervalo de leitura para avaliar a eficiência na remoção de DQO, cor, turbidez e coliformes totais.

Além disso, para a determinação do número mais provável (NMP) de coliformes totais e *Escherichia coli*, o procedimento padrão utilizado foi o método de contagem *IDEXX Quanti-Tray/2000*, certificado pela Norma ISSO 9308-3 - Detecção e contagem de *Escherichia coli*.

Em complementação a análise de qualidade, foi proposta uma avaliação sobre a eficiência de remoção e degradação do “*Acetaminophen, ACT*”, ou mais conhecido como Paracetamol,  $C_8H_9NO_2$  ( $\geq 99\%$ , grau *HPLC*). A concentração da solução de alimentação com ACT foi  $\sim 1$ ppm, e a análise foi realizada no departamento da Engenharia Química da USP. As leituras da alimentação inicial, final, e permeado foram registradas e monitoradas através Cromatografia Líquida de Alto Desempenho, (*High-performance liquid chromatography, HPLC*) de fase reversa, usando um *VWR Hitachi ELITE LaChrom* equipado com um detector de arranjo de diodos (DAD),

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

acoplado à uma coluna Merck LiChrosorb® RP-18 (5 µm), LiChroCART® 125–4 a 25 °C. Assim, as alíquotas de 20 µL foram injetadas e o DAD foi ajustado em  $\lambda=265$  nm.

#### 4.5 Ensaios de Oxidação Eletroquímica

##### 4.5.1 Oxidação do corante: Etapa 1 e Etapa 2

Para avaliar o potencial das membranas modificadas com PANI/CN como barreira oxidativa, os ensaios eletroquímicos foram realizados em duas etapas distintas, sendo elas caracterizadas em função dos ajustes e adaptações feitas na célula de teste conforme apresentado na Figura 23. De maneira que, ao menos três amostras de cada composição foram submetidas à três soluções eletrolíticas contendo o corante azul de metileno – MB, avaliado na Etapa 1, e apenas duas soluções eletrolíticas com MB e vermelho congo - CR na Etapa 2. Assim, os cenários designados foram atribuídos em função das soluções: (1) água desmineralizada com condutividade de ( $2.0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), (2) cloreto de sódio - NaCl 0,2 M e (3) cloreto de potássio - KCl 0,1 M.

O ensaio foi conduzido em uma célula teste de fluxo tangencial, conectada à uma fonte (ICEL-manaus, modelo OS-3005), sendo a membrana utilizada como eletrodo de trabalho no lado catódico da célula, e as características e componentes do sistema são apresentados na Tabela 9. Dessa maneira, o experimento foi realizado com aplicação de tensões entre (1, 1.3, 10, 20 e 30 Volts), e as leituras das concentrações inicial e final da alimentação e permeado foram registradas em cada tensão, com a corrente elétrica fixada em 10 mA. Além disso, as concentrações dos corantes foram medidas através de um espectrofotômetro (UV-Vis: WUV-M51) no comprimento de onda de 664 nm - MB e 498 nm - CR. Dessa maneira, foi possível calcular a cinética de reação de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem com base nas Equações 32 e 33.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

---

$$\ln\left(\frac{C_i^t}{C_i^0}\right) = k \cdot t \quad (32)$$

$$\frac{1}{C_i^t} - \frac{1}{C_i^0} = -k \cdot t \quad (33)$$

Onde:

ln= Logaritmo natural;

$C_i^t$ = Concentração do corante no tempo (mg/L);

$C_i^0$ = Concentração inicial corante (mg/L);

k= Constante de reação ( $\text{min}^{-1}$ );

t= tempo ( $\text{min}^{-1}$ ).

Tabela 9 - Características e componentes da célula eletroquímica.

Componentes	Etapa 1		Etapa 2	
	Material	Área/unidade	Material	Área/unidade
Coletor anódico	Malha de aço 316	93.8cm <sup>2</sup>	Malha de aço + tecido de carbono	
Coletor catódico	Malha de aço 316	32.4cm <sup>2</sup>	Malha de aço + tecido de carbono	
Membrana	Polimérica	163.1cm <sup>2</sup>		
Volume de célula	Acrílico	25mL		
Quantidade de contatos	Parafuso de aço inox 316	2		8

NOTA1: Características da malha de aço 316: 200 mesh, Fio 0.005mm.

NOTA2: Tecido de carbono: 'TORAY' 200g/cm<sup>2</sup>.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

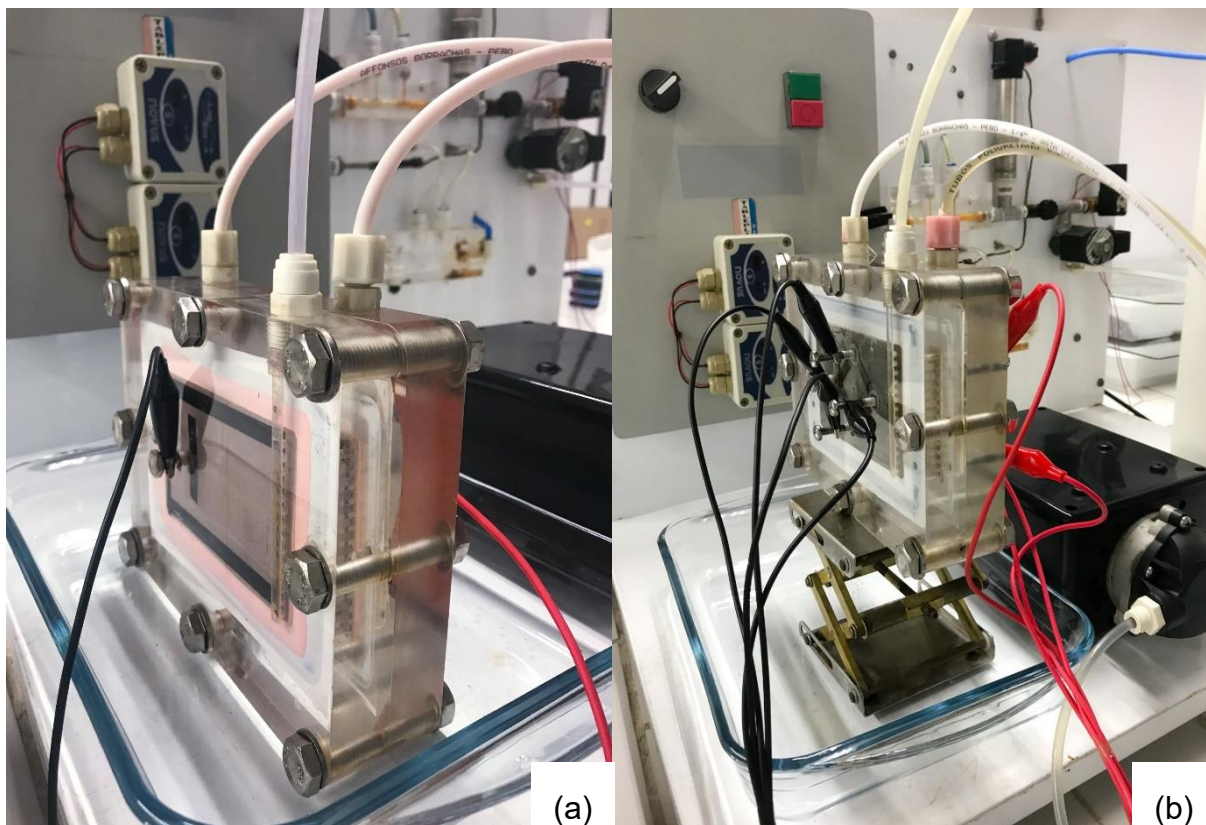


Figura 23 - Configuração do sistema eletroquímico: Etapa 1 (a), e Etapa 2 (b).

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.6 Avaliação dos Resultados Obtidos

Os resultados obtidos foram avaliados através do software *Microsoft Excel* (2021), *ORIGIN* (2023) e *Image-J*. Para a análise de resistência mecânica, foi utilizado o programa *WolframAlpha: Computational Intelligence*, como ferramenta auxiliar para cálculo integral e diferencial dos pontos experimentais obtidos na análise. Assim, os valores registrados foram submetidos à Análise Estatística de Variância (ANOVA) com significância considerada para (Pvalor < 0,05).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Síntese da PANI e PANI/CN

Inicialmente, com o objetivo de avaliar o rendimento de polimerização da PANI e PANI/CN foram utilizadas as medidas das massas resultantes do processo de polimerização, tendo como base os valores estequiométricos de referência para reação de oxidação da anilina com persulfato de amônio em meio ácido, e os valores registrado são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Rendimento de polimerização da PANI e PANI/CN

Composição	Massa Teórica (g)		Massa Efetiva (g)		Rendimento (%)
	PANI	CN	PANI	PANI/CN	
PANI - I	27.00	----	27.98	----	103.6
PANI - II	27.00	----	28.02	----	103.8
PANI - III	27.00	----	27.70	----	102.6
PANI - IV	27.00	----	27.01	----	100.0
PANI/CN 1:1	54.01	54.01	----	106.39	98.5
PANI/CN 2:1	54.01	27.00	----	79.41	98.0
PANI/CN 1:2	54.01	108.02	----	160	98.7

NOTA 1: Foi designado a numeração I, II, III e IV para identificar os diferentes lotes de síntese da PANI.

NOTA 2: Os índices 1:1, 2:1 e 1:2 representam a relação de proporções em massa entre PANI e CN (g%/g%).

Conforme o procedimento de síntese dos autores STEJSKAL e GILBERT, 2006, o produto final obtido da polimerização era um polímero granular na cor verde escuro, conforme apresentado na Figura 24. Além disso, em todas as composições o rendimento de polimerização foi superior a 98%. Nota-se também que os rendimentos apenas da PANI foram superiores a 100%, o que pode sugerir duas condições; presença de humidade, indicando que as condições de secagem não foram efetivas para garantir a remoção da água do polímero, e a presença de subprodutos da reação que não foram removidos na etapa de lavagem.

De acordo com BEALL e POWELL, 2011, os compósitos de PANI/CN em diferentes proporções, é observado que quando o teor de CN é maior em relação ao PANI pode

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

---

resultar em uma menor condutividade térmica durante o processo de polimerização. Esse fenômeno pode, por sua vez, contribuir para obtenção de rendimentos de polimerização inferiores a PANI pristina, uma vez que a reação é exotérmica.

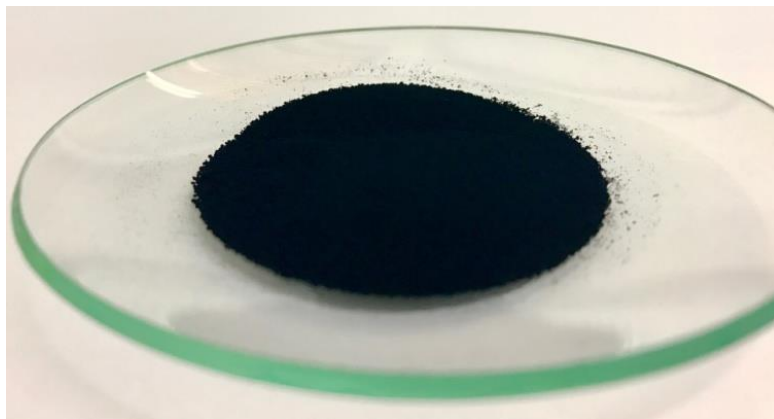


Figura 24 – Polianilina.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para BALDISSERA *et al.*, 2013a; e XU *et al.*, 2018, um aspecto importante sobre o compósito PANI/CN consiste na razão de intercalação entre os materiais. Os autores discorreram que existe uma razão limite na intercalação do compósito, uma vez que, a propriedade térmica da nanoargila altera significativamente a evolução de temperatura do sistema na polimerização por oxidação química, influenciando diretamente no grau de oxidação da PANI.

Nos estudos de SINHA RAY e OKAMOTO, (2003), eles identificaram três tipos de estruturas que podem ser obtidas nesse processo, que são: os microcompósitos, nanocompósitos intercalados ou delaminados. Os microcompósitos ocorrem quando o polímero é incapaz de se intercalar nos espaços interlamelares da argila, sendo depositado ao redor em uma estrutura imiscível da CN. Já os nanocompósitos, o polímero é intercalado parcialmente nos espaços interlamelares da argila, com parcial esfoliação da argila (BALDISSERA *et al.*, 2013; SINHA RAY e OKAMOTO, 2003). De modo geral, para melhor avaliação das propriedades dos compósitos obtidos nesse estudo, eles serão avaliados através da técnica de espectroscopia Raman ressonante, apresentado a seguir.

## 5.2 Caracterização da PANI e PANI/CN por Técnica Raman Ressonante

Com o objetivo de identificar as possíveis alterações dos grupos funcionais característicos da PANI após a intercalação da CN em diferentes razões PANI:CN g/g %, a técnica de espectroscopia Raman ressonante foi utilizada.

Inicialmente, conforme observado na Figura 25, os espectros das composições PANI/CN em diferentes razões de argila sofreram atenuação dos picos em comparação a PANI pristina, especialmente a composição PANI/CN 1:2, Esse comportamento sugere que a argila está presente em maior teor, no entanto, a análise não é conclusiva para efetivamente afirmar a ocorrência de confinamento dos monômeros no compósito obtido.

Referente a propriedade vibracional da PANI original, o espectro apresentado na Figura 25 converge com valores de literatura (DE BARROS *et al.*, 2015 e DO NASCIMENTO *et al.*, 2004). Nesse caso, as bandas atribuídas a PANI identificadas na Tabela 11, indica que os picos entre 815, 743 e 413  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados à deformação dos anéis semiquinona, enquanto as bandas entre 614 - 620  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à deformação do anel benzenoide, e 513  $\text{cm}^{-1}$  se refere a ligação entre (C – N – C). Assim, os resultados sugerem que a PANI obtida está na forma sal de esmeraldina (PANI-ES) (SHAKOOR e RIZVI, 2010).

Além disso, como observado na Tabela 11, as bandas típicas de PANI na ligação entre (C – C) do anel benzenoide a 1581  $\text{cm}^{-1}$  representa os anéis de semiquinona, e entre (1488-1494 e 1510  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondem à deformação da ligação entre (N-H) da amina protonada.

Sobre o comportamento das composições com PANI/CN, a deformação vibracional do anel na forma benzenóide representada pela ligação simples entre (C – H) a 1167 $\text{cm}^{-1}$ , também é característica da estrutura semiquinona, e é mais forte que a ligação formada entre (C – N – C). Além disso, razão de intensidade espectral entre 1640–1590  $\text{cm}^{-1}$  sugere que a quantidade de dopante utilizada na etapa da polimerização da PANI/CN não foi suficiente para garantir maior nível de oxidação na polimerização, ao observar em paralelo o comportamento da PANI pristina (DO NASCIMENTO e PRADIE, 2016; SHAKOOR e RIZVI, 2010).



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

Outra característica do compósito PANI/CN é observada nas bandas entre 616 e 620  $\text{cm}^{-1}$ , e caracteriza a deformação de anéis benzenoides, considerada uma ligação relativamente fraca para estruturas planas, mas muito forte em estruturas tridimensionais.

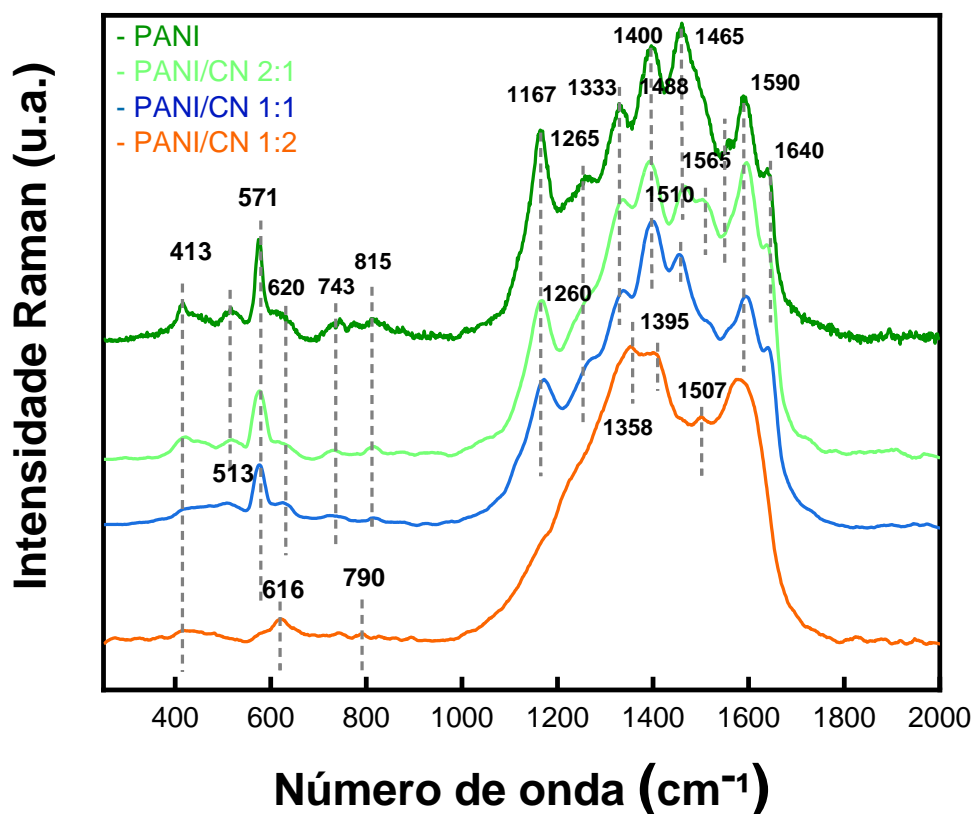


Figura 25 - Espectro de Raman da PANI e PANI/CN em Proporções Variadas.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

O pico  $1333 \text{ cm}^{-1}$ , corresponde ao modo de estiramento ( $\text{C} - \text{N} \cdot +$ ) dos portadores de carga polarônicos, também apresentados na Tabela 11 para a composição PANI/CN. De acordo com BARROS *et al.*, (2015) e DO NASCIMENTO *et al.*, (2008), estes cátion radicais apresentando alta intensidade indica que a PANI continua em sua forma condutora, mesmo na razão PANI/CN 1:2

Em convergência aos grupos funcionais caracterizados pela técnica Raman apresentados nessa seção, foi identificado que novas bandas são formadas no compósito PANI/CN em comparação ao espectro da PANI pristina, e mesmo para a razão PANI/CN 1:2, com maior adição de nanoargila, algumas bandas características

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

da PANI condutora não foram alteradas. Este fato evidencia que as proporções em massa entre PANI e CN propostas nesse trabalho exibiram boa estabilidade química.

Tabela 11 – Atribuição das bandas por Raman para PANI e PANI/CN

	<b>Banda Característica</b>	<b>(cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>PANI pristina</b>	Unidades Phenazine	1640-1645
	vC-C (Q)c	1583-1590
	C=C Estiramento de anéis quinóides	1488-1498-1565
	v=CN Unidades bipolarônicas com estiramento de unidades benzenóides	1485-1490
	Unidades Benzidinas e Fenoxazina alongadas	1395-1400
	vC-N. Atribuídos a unidades polarônicas	1333-1340
	vC-N (SQ) vC-N (B) Ph anéis	1265
	β C-H Anéis benzenóides	1167
	C-H estiramento do anel 1,4	815–830
	C-Cl estiramento vibracionais	620–630
Unidades deformadas de Fenoxazina	571-588	
<b>PANI/CN em diferentes razões</b>	u C-C estiramento (anel quinoide)	1595
	vC=C	1581-1588
	β N-H seguimento vibracional polarônico	1507-1510
	u C=N	1455
	Unidades de Benzidinas e Fenoxazinas	1395
	v(C~N+•) seguimentos polarônicos semibenzenóides	1350-1358
	Estiramento de portadores de cargas Polarônicas	1335 e 1338
	Nc-N (seguimentos reduzidos) de anéis benzenóides	1250-1260
	u C-N anéis benzênico	1225
	β C-H anéis benzênico	1167
Deformação reticulada de anéis (Q)	790	
Deformação de anéis (B)	616	
Deformação de anéis (Q)	413	

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

---

#### 5.3 Caracterização morfológica da seção transversal por MEV

Inicialmente, com o propósito de obter uma membrana condutiva, foram sintetizadas diversas composições, variando as concentrações de PANI entre 20% e 50%, em relação à proporção total de polímero de 20% (g/g), ou seja, PES+PANI ou PES+PANI/CN na solução. Durante esse processo, ao analisar a mistura com 50% de PANI, conforme ilustrado na Figura 26, identificou-se que essa concentração comprometia a estabilidade mecânica do filme polimérico, inviabilizando as etapas subsequentes de caracterização. Assim, com base nessa observação, a razão limite de incorporação admissível foi de 40% para ambas as composições, PANI e PANI/CN.

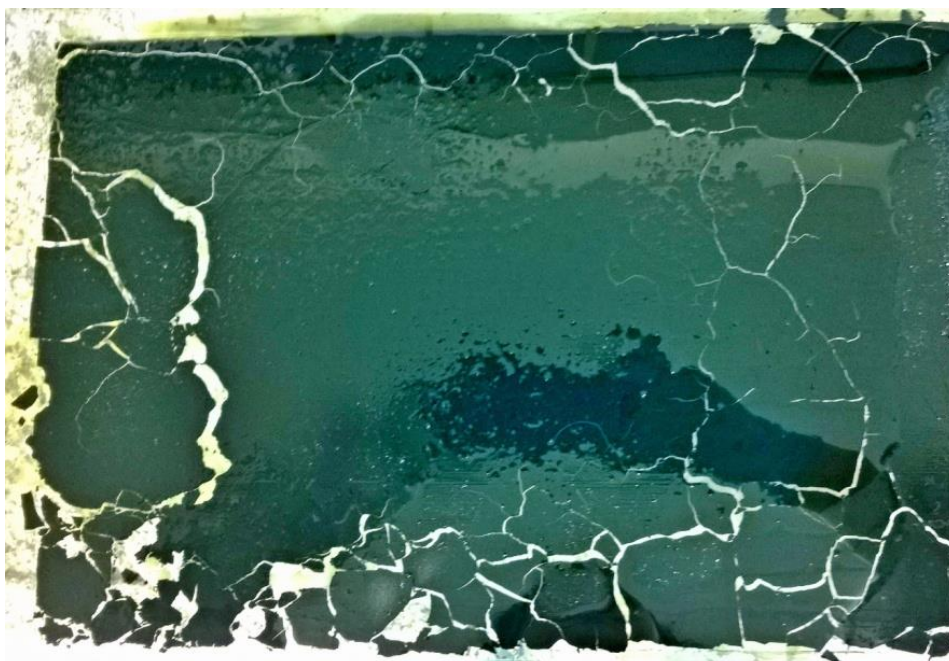


Figura 26 - Membrana com 50% PES + 50% PANI.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As caracterizações morfológicas das membranas, apresentadas nessa seção correspondem as imagens obtidas com ampliação de 3000 a 10000 vezes exibidas nas Figuras 27-30, identificaram que a morfologia interna resultante das membranas foi de uma estrutura assimétrica, característica dos filmes poliméricos obtidos via imersão-precipitação (MIERZWA *et al.*, 2013; PEREIRA; NOBREGA e BORGES, 2001 e RODRIGUES *et al.*, 2018).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

A ampliação de 10000x em todas as composições ilustrado nas Figuras 27, 28, 29 e 30 – b, exibiram uma camada superior fina e densa “*dense top layer*”. Além disso, a região de transição observada entre a camada superior (a) e inferior (c), ou seja, a camada intermediária, apresentaram uma configuração geométrica semelhante a dedos prolongados (*finger-like structure*), como forma de canais. Essa tendência morfológica também foi relatada nos estudos anteriores de MIERZWA *et al.*, (2012) e XU *et al.*, (2018).

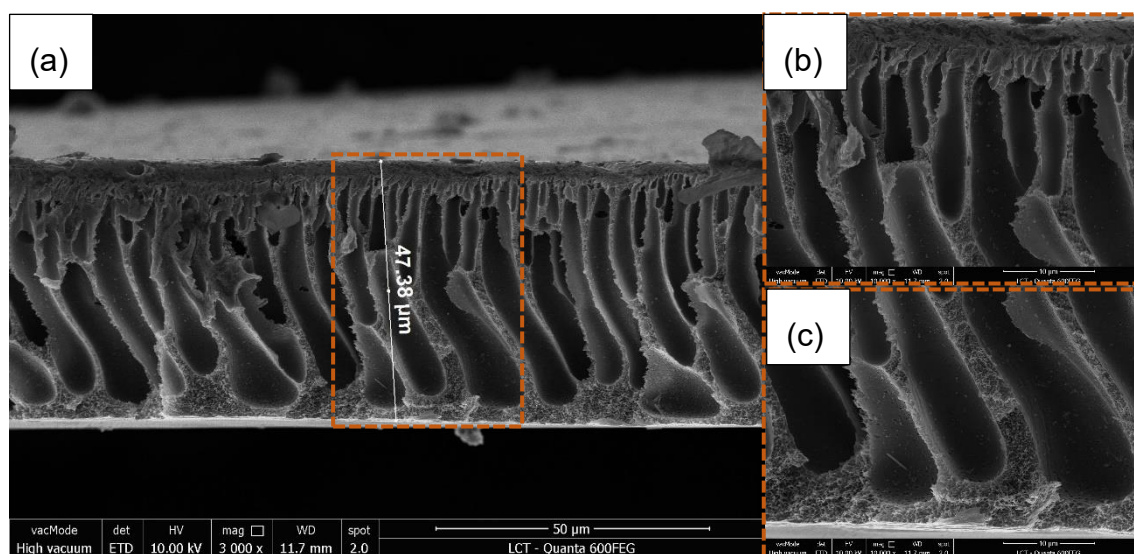


Figura 27 - Imagens da seção transversal da composição PES: ampliação de 3000x (a), camada ativa (b), e camada inferior (c) com ampliações de 10000x.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, é reportado na literatura que o tipo de morfologia apresentadas nas imagens Figura 27-30 é desejável nos processos de separação onde se utiliza membranas de MF e UF por exemplo. Tal morfologia apresenta a camada ativa mais seletiva para a interceptação dos poluentes, sugerindo maior nível de rejeição, enquanto facilita o transporte de água através dos canais “*finger-likes*” na camada base, geometria que conecta a superfície dos poros da camada ativa a base da membrana. Essa configuração minimiza a perda de carga no transporte de água através da membrana, exigindo menores pressões de operação (MIERZWA *et al.*, 2012; MAZINANI *et al.*, 2017; MORIHAMA, 2016).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

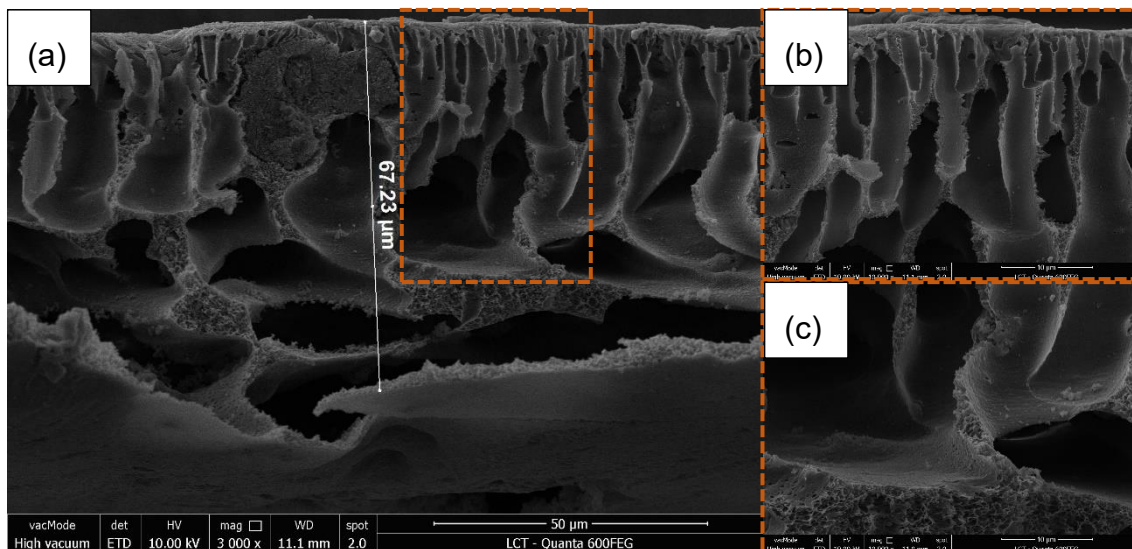


Figura 28 - Imagens da seção transversal da composição 40PANI: ampliação de 3000x (a), camada ativa (b), e camada inferior (c) com ampliações de 10000x.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na literatura, resultados semelhantes em membranas condutivas de matriz mista foram encontrados. AHMAD *et al.*, (2018) e XU *et al.*, (2018), observaram que essas membranas apresentaram macrovazios equivalentes aos apresentados pelas membranas do presente estudo. Os autores utilizaram membranas de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) modificadas com PANI e OG nas proporções de (10, 25 e 40%), e membranas de PES modificadas com PANI e Polipirrol (PPY) nas proporções de (5, 10 e 20%), respectivamente. Eles observaram a formação de vazios na camada inferior com maior volume de poros em relação as outras regiões, e essa condição pode ser função a maior proporção dos polímeros modificadores na solução polimérica, que altera o potencial químico da mistura.

Dessa forma, é explicado que a formação de macrovazios pode ser consequência da difusão mais rápida na troca entre a água e o solvente da solução polimérica durante a inversão de fase (NASROLLAHI *et al.*, 2018). Além disso, a própria natureza hidrofílica do compósito PANI/CN pode favorecer a precipitação mais rápida da membrana. Nesse aspecto, a literatura discorre que uma das formas de se contornar a formação dos macrovazios podem ser através do aumento da viscosidade da solução, e a alteração do potencial químico e a temperatura do não solvente. Essas variáveis poderiam resultar na troca retardada entre solvente e não-solvente;

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

consequentemente, a formação de macrovazios seria reprimida (BLANCO *et al.*, 2006).

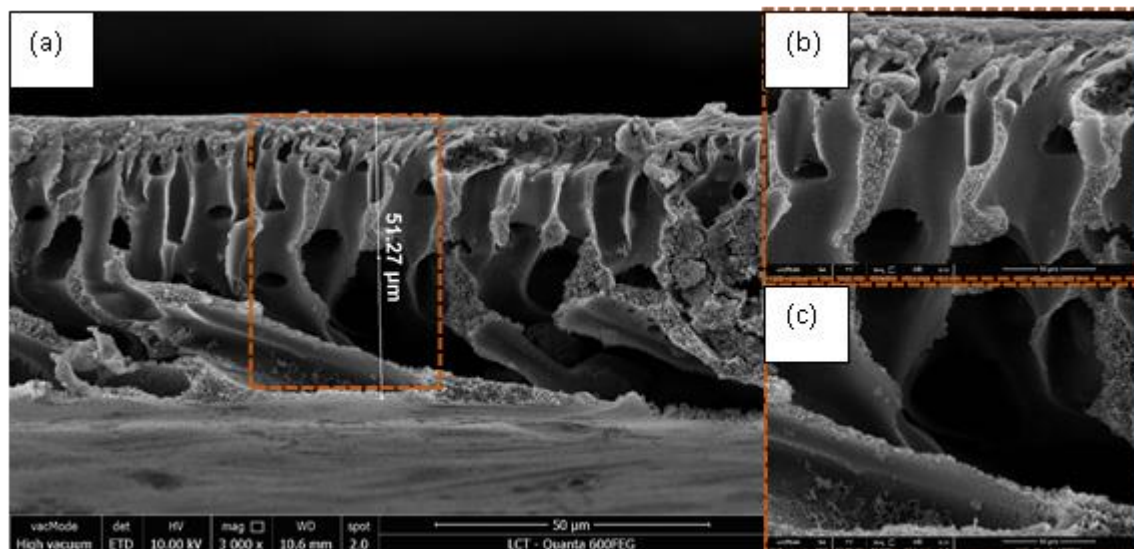


Figura 29 - Imagens da seção transversal da composição 40PANI/CN 1:1 ampliação de 3000x (a), camada ativa (b), e camada inferior (c) com 10000x.

Fonte: Elaborado pelo autor.

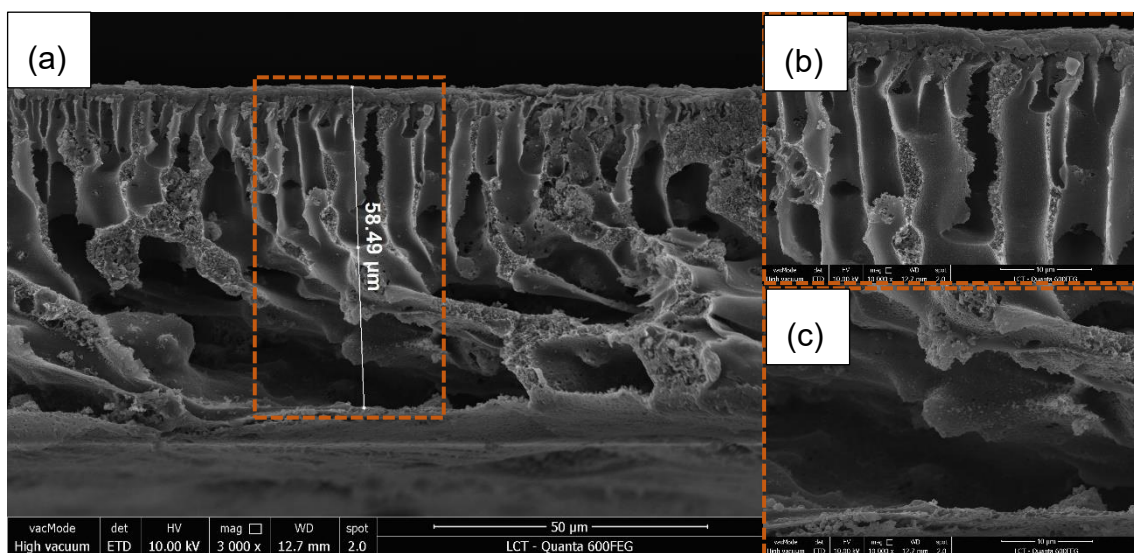


Figura 30 - Imagens da seção transversal da composição 40PANI/CN 1:2: ampliação de 3000x (a), camada ativa (b), e camada inferior (c) com 10000x.

Fonte: Elaborado pelo autor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

---

O mecanismo de formação de macro vazios também é reportado na literatura por MULDER, (1996), e de acordo com o modelo proposto por MACHADO *et al.*, (1999), a ocorrência rápida na precipitação do polímero está associado principalmente à elevada viscosidade da solução. Nesse sentido, o fenômeno está intimamente ligado à nucleação da fase pobre em polímero e, pela transferência de massa que ocorre na difusão entre o não-solvente que entra na solução polimérica e a quantidade de solvente que sai.

No contexto das membranas de matriz mista com (PANI), conforme apontado por XU *et al.* (2018), destaca-se que a formação de macrovazios pode estar diretamente relacionada à granulometria da PANI. A dimensão das partículas contribui para intensificar as deformações na morfologia do filme polimérico. Dessa forma, à medida que a perturbação termodinâmica aumenta na atividade química da solução, é esperado que a conformação da membrana adquira maior grau de anisotropia. Isso implica em heterogeneidade na geometria resultante, evidenciando variações significativas nas características estruturais da membrana.

Já nos estudos com CN, os autores (FARAHANI; VATANPOUR, 2018; GHAEMI *et al.*, 2011; RODRIGUES, 2016; WEI *et al.*, 2019) reportaram que o aumento da carga de nanopartículas na solução polimérica resultou em maior viscosidade. Esse aumento influenciou a cinética do processo de separação de fases, reduzindo a taxa de troca entre solvente e não solvente durante a formação da membrana. Conseqüentemente, resultando na formação de uma camada superior mais densa na membrana, enquanto a morfologia da seção transversal era mais porosa. Essas conclusões estão em consonância com outros estudos apresentados nessa seção.

Também é explorado nos estudos de membranas eletricamente ativas a estratégia de dopagem do polímero na inversão de fase, utilizada para manter a PANI na sua forma mais condutiva, e esse processo pode acontecer através do uso de ácidos no banho de coagulação (XU *et al.*, 2019). Nesse caso, o objetivo é induzir a reorganização da estrutura eletrônica da PANI, reduzindo o poço de energia na transição  $\pi$ - $\pi$ , característico da PANI-ES quando na fase dopada, originando alterações que podem ser identificadas através de mudanças de coloração na membrana, de roxo/cinza quando não dopada, e verde escuro quando dopada, conforme ilustrado a Figura 31.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

---

Sobre as membranas com PANI, foi reportado por XU *et al.* (2018) que é possível identificar o nível de dopagem da PANI através da análise de cores: vermelho, verde e azul (*Red, Green and Blue, RGB*). Assim, a análise quantitativa é obtida através do espectro de cor compreendido entre 0 e 255, que representam as escalas entre o preto e branco, respectivamente; quanto mais alto o valor de RGB, menor o nível de oxidação da PANI e menor será a condutividade. Nesse aspecto, a relação inversa representa o oposto, quanto menor o valor de RGB, mais condutiva será a membrana.

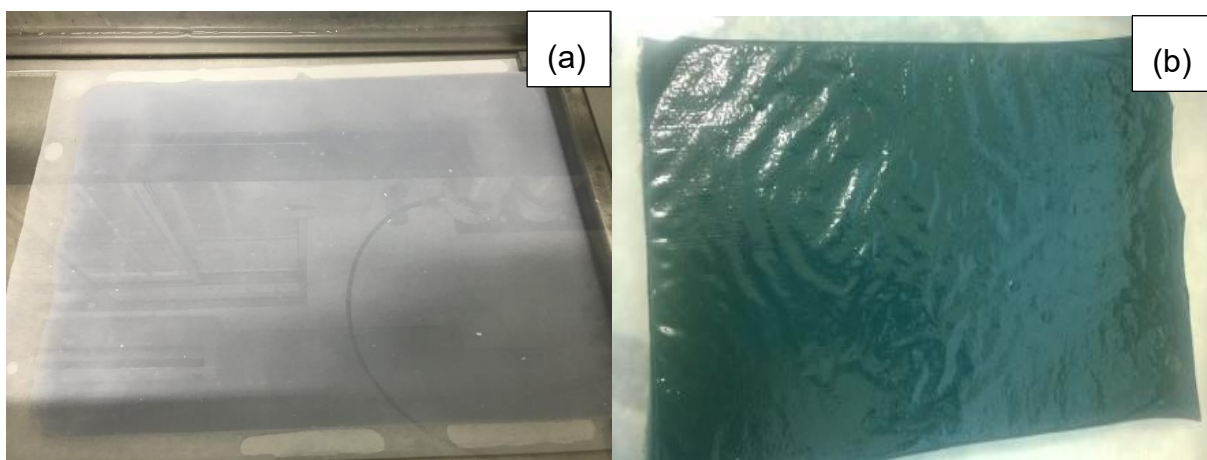


Figura 31 - Banho em não-solvente da composição 35PANI/CN 1:1: água (a), e solução de HCl 0.5M (b).

Fonte: Elaborado pelo autor.

No que se refere aos valores da razão RGB, apenas duas composições: 40PANI/CN 1:1 e 40PANI/CN 1:2 foram tratadas no “*software Image-J e Origin Lab*”. Os valores de RGB foram 0,22:0,36:0,43 e 0,24:0,31:0,46, respectivamente, como ilustra a Figura 32. Observa-se que enquanto o valor da cor verde aumentou, o valor da cor azul diminuiu para a composição PANI/CN 1:1. No entanto, o comportamento da amostra com PANI/CN 1:2 foi o inverso, sugerindo que o compósito formado entre PANI e CN nas mesmas proporções em massa, isto é, 1:1, exibiu melhor nível de dopagem em comparação a razão PANI/CN 1:2, conseqüentemente foi mais condutivo, de acordo com a Figura 32.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

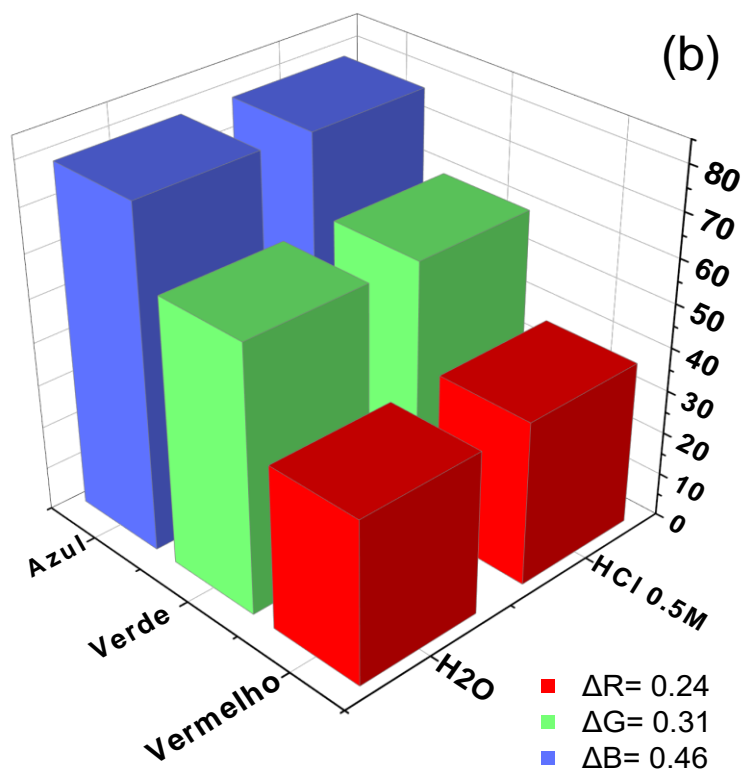
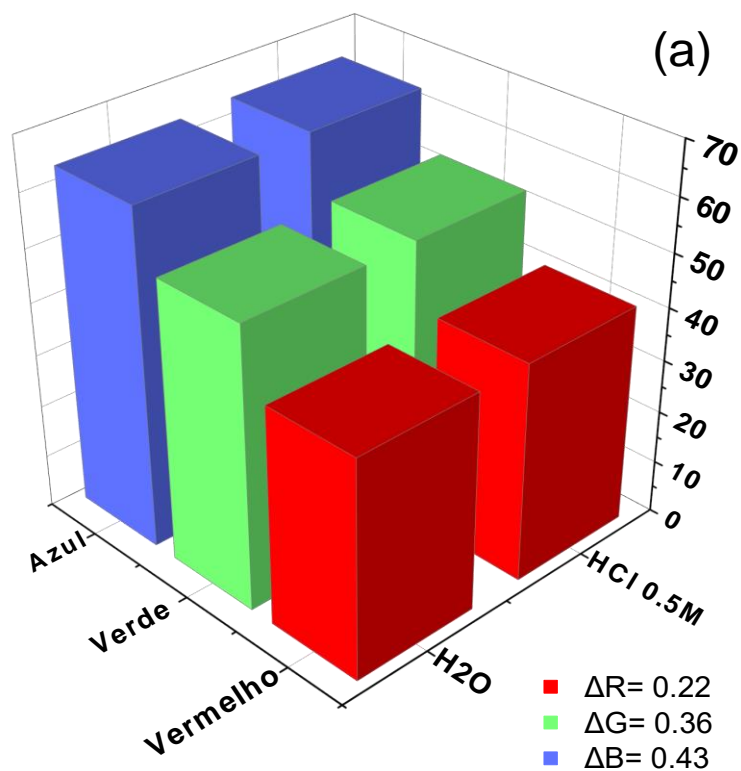


Figura 32 - Análise de cor RGB das composições: 40PANI/CN 1:1 (a), e 40PANI/CN 1:2 (b).

Fonte: Elaborado pelo autor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

---

Também foi investigado inicialmente as imagens da superfície das membranas, conforme ilustrado na Figura 33, onde o objetivo foi avaliar a contagem e determinação do tamanho dos poros. No entanto, esta análise se mostrou inviável devido à sensibilidade da amostra e da técnica utilizada, que levaram a um início de degradação da membrana, sob tensão de 20 KV.

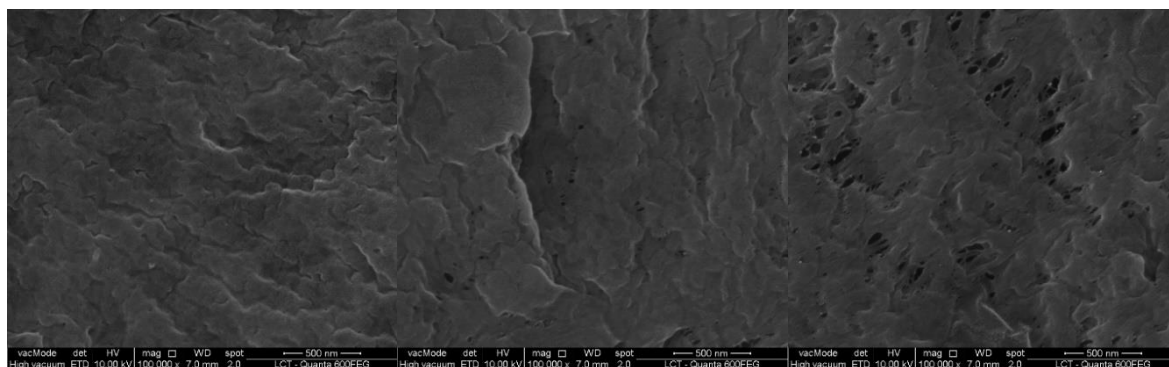


Figura 33 - Imagens da superfície das membranas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na caracterização por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS), empregada para analisar a composição química das membranas, observou-se que a intensidade relativa dos picos associados aos grupos sulfônicos (S) e oxigênio (O) foi atribuída à composição do poli(éter sulfona), enquanto o cloro (Cl) foi vinculado à polianilina (PANI). Por sua vez, os elementos cálcio (Ca), sódio ( $\text{Na}^+$ ), e, notavelmente, o alumínio (Al), evidenciados na (Figura 34 c – d), correspondem à composição da (CN). Estes elementos estavam discretos na composição exclusiva de PES e PANI, conforme ilustrado na (Figura 34 a – b).

Ademais, devido à natureza da análise elementar, não é possível afirmar a ocorrência de intercalação da (PANI) com a (CN), mas apenas do polímero nas lamelas da argila. A interpretação, no entanto, dependerá da distribuição da fase dispersa da PANI e do compósito PANI/CN no volume da membrana. Nesse contexto, observou-se que o compósito com a razão PANI/CN de 1:2 apresentou uma dispersão mais eficaz em comparação com a razão 1:1, evidenciada pela intensidade relativa dos picos de alumínio. Enquanto a composição com a razão 1:1 mostrou uma variação de aproximadamente 5% na intensidade dos picos de alumínio, a composição PANI/CN 1:2 exibiu uma significativa melhoria, atingindo 14,5%.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

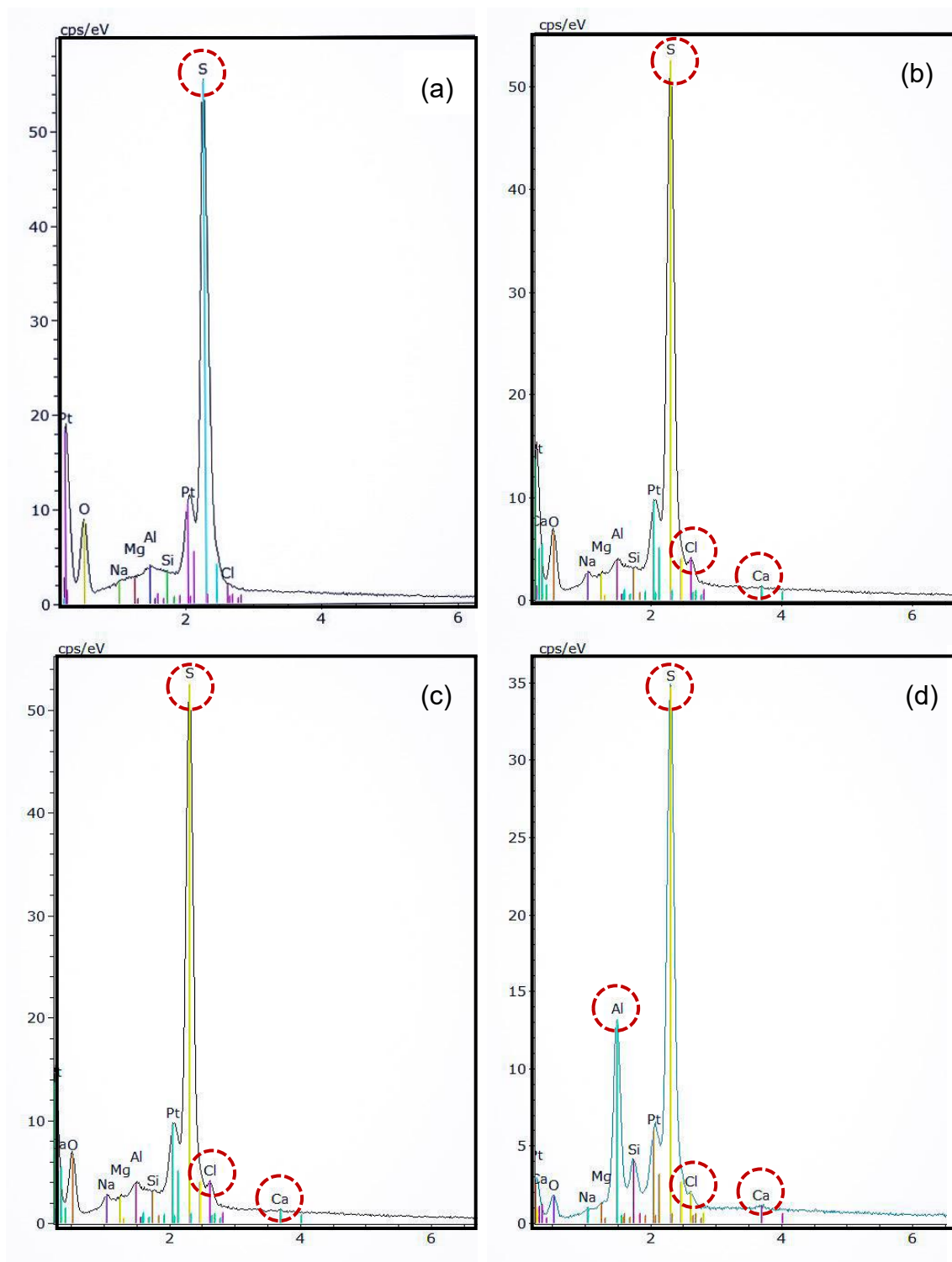


Figura 34 – Espectro EDS das composições: PES (a), 40PANI (b), 40PANI/CN 1:1 (c), e 40PANI/CN 1:2.

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 5.4 Microtomografia computadorizada (Micro-CT 3D)

Uma análise complementar sobre a morfologia e a porosidade das membranas também foi possível através dos resultados obtidos por técnica de Microtomografia e a reconstrução 3D, conforme ilustrado na Figura 35, onde são exibidas as imagens de superfície e a seção transversal à 80°.

É possível observar que a incorporação da PANI/CN em proporções variadas influenciou na morfologia dos poros da membrana, assim como, na quantidade e conectividade entre eles, conforme os dados apresentados na Tabela 12. Assim, os valores relativos ao volume e distribuição de poros, e a relação entre conectividade de poros e o grau de anisotropia foi estabelecida através da correlação linear de Pearson, que apresentou uma forte relação negativa ( $r = -0,85$ ); quanto maior a conectividade dos poros, menor o grau de anisotropia.

A amostra que apresentou maior conectividade de poros foi a 40PANI/CN 1:1 com 10944 pontos de conectividade entre poros, e anisotropia de  $\sim 1,92 \pm 0,48$ , ou seja, 10,6 vezes mais conexões de poros quando comparada ao controle PES, com 940 pontos de conectividade e  $4,11 \pm 0,76$  o grau de anisotropia. Além disso, todas as composições com PANI e PANI/CN resultaram em uma conectividade de poros superior a 5,1 vezes maior em comparação ao controle.

Em relação às membranas contendo PANI/CN, é possível inferir que a presença das nanopartículas de argila desempenhou um papel substancial na configuração microestrutural, resultando em um aumento significativo na conectividade entre os poros. Essa tendência também foi observada por outros autores, como GHAEMI *et al.*, (2011); MIERZWA *et al.*, (2013) e RODRIGUES *et al.*, (2019). Essencialmente, esses estudos destacaram que a incorporação da (CN) nas concentrações de 0,5% a 10% já provocava alterações significativas na porosidade e na permeabilidade dessas membranas, e esse aumento de microestruturas geralmente é favorecido no processo de difusão do não solvente para a solução polimérica e vice-versa, dependendo da afinidade e miscibilidade entre o solvente e o não solvente e a própria natureza do agente modificador, neste caso, a PANI/CN, BARTH *et al.*, (2000) e MONTICELLI *et al.*, (2007),

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

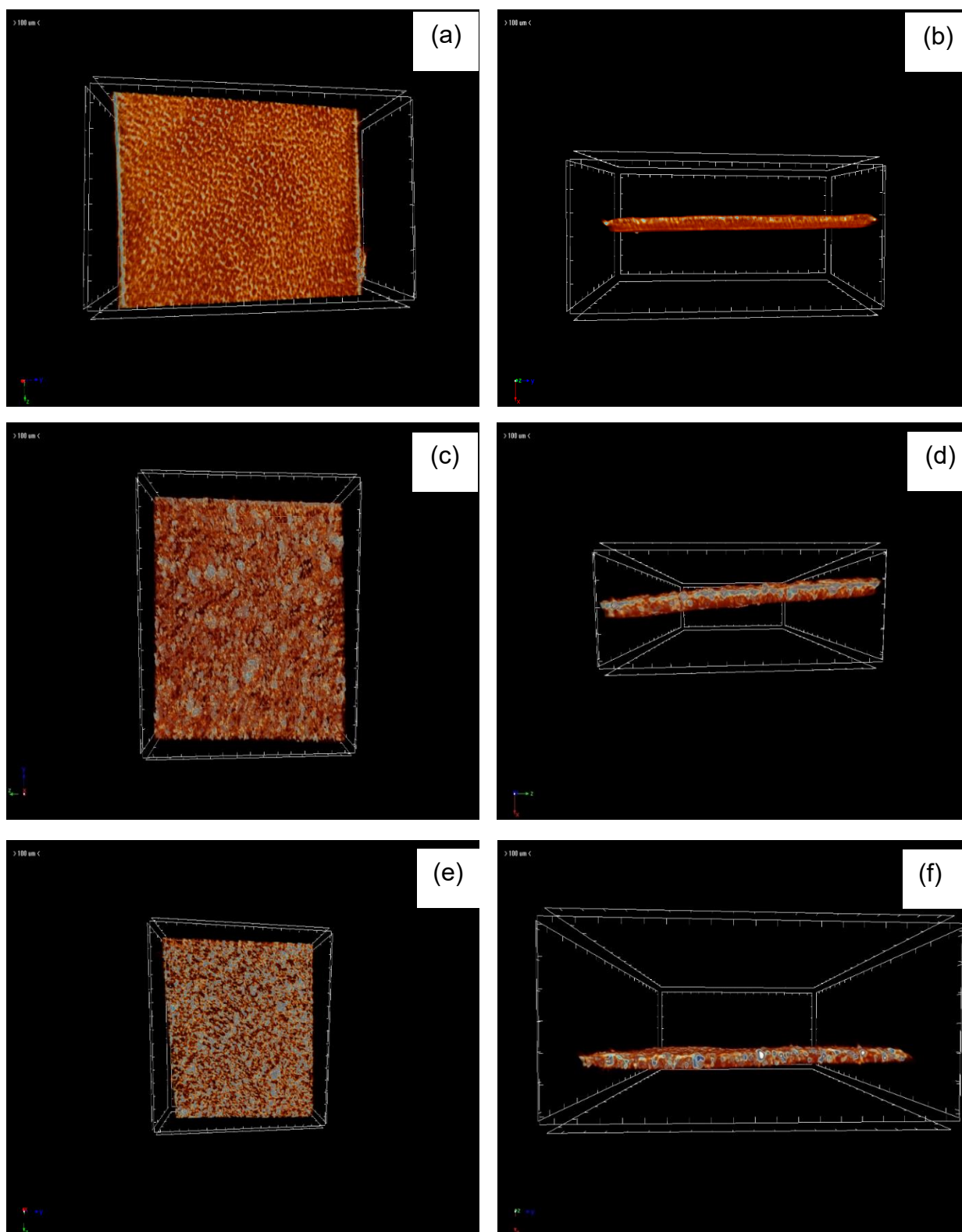


Figura 35 - Microtomografia da superfície e lateral das respectivas composições: PES (a - b), 40PANI 1:1(c - d), e 40PANI/CN 1:2 (e - f).

Fonte: Elaborado pelo autor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

Tabela 12 - Características morfológicas das membranas

Parâmetros Geométricos/ Vetores	Amostras			
	PES	40PANI	40PANI/CN 1:1	40PANI/CN 1:2
Volume de vazios no objeto, Obj: <b>V/TV - (%)</b>	78	89.5	84.9	88.7
Volume de vazios na superfície do objeto: <b>TS - (mm<sup>2</sup>)</b>	4646	7116	13023	8865
Conectividade: <b>Conn</b>	940	5762	10944	6263
Conectividade e Densidade: <b>Conn. Dn - (/mm<sup>3</sup>)</b>	9820,57	90663,28	65922,67	74866,91
Grau de Anisotropia: <b>DA</b>	4,11 ± 0,76	1,87±0,46	1,92±0,48	2,37±0,58
Correlação de Pearson: <b>(DA + Conn)</b>		-0.84		
Correlação de Pearson: <b>(DA + Conn. Dn)</b>		-0.95		

Relativo à distribuição do volume do poro, por faixa de espessura, apenas quatro composições foram avaliadas, visto a restrição de agenda do equipamento utilizado para essa análise. Dessa forma, as composições com melhor desempenho eletroquímico foram caracterizadas.

Assim, conforme observado na Figura 36, entre 1 µm e 22 µm, em todas as composições apresentaram o volume acumulado inferior a 5%. Além disso, as composições com 40PANI e 40PANI/CN 1:2 exibiram o maior volume acumulado na camada intermediária da membrana, ou seja, entre 22 µm e 46 µm, o volume de poro foi de 24% e 31%, respectivamente. Enquanto as composições de PES pristino e 40PANI/CN 1;2 exibiram o maior volume de poro acumulado na camada inferior, entre 46 µm e 70 µm, com 12% e 21% de volume de vazios.

No geral, foi observado o aumento no volume de poro acumulado nas regiões intermediárias e camada inferior das membranas modificadas com PANI e PANI/CN em comparação a PES, conforme ilustrado na Figura 36. Essa característica sugere que esse tipo de morfologia apresenta uma aplicação mais favorável aos sistemas de MF e UF que demandam menor pressão de operação, com base nos critérios de seletividade e classificação das membranas apresentados do estudo de revisão. Dessa forma, esse resultado será correlacionado aos valores apresentados na seção de massa molar de corte (*Molecular Weight Cut-Off, WCO*).

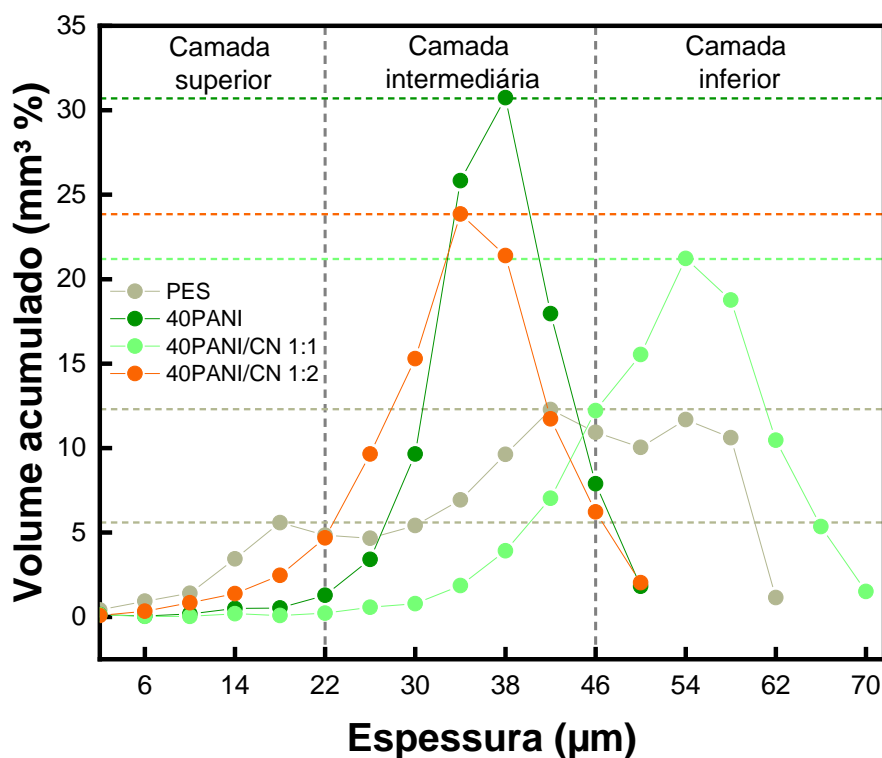


Figura 36 - Distribuição e volume de poro acumulado por faixa de espessura.

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.5 Resistência Mecânica

A análise de resistência mecânica teve o objetivo de avaliar a influência dos modificadores sobre as propriedades mecânicas das membranas poliméricas sintetizadas nesse trabalho. Assim, foi possível avaliar com base nos resultados de resistência mecânica na relação Tensão Vs. Deformação apresentados na Figura 37–a, em que o módulo de “Young” das membranas modificadas foi significativamente reduzido em relação a composição PES. A redução foi de 167,1 MPa para 69,0 MPa,  $P_{\text{valor}} < 0,000$ , Tabela 20 do ANEXO B. Assim, os valores do módulo de “Young” médios registrados foram 2,2 vezes menores em relação ao controle.

No que se refere à relação entre o módulo de “Young” Vs. tensão de escoamento, o valor é obtido graficamente pela intersecção da curva tensão Vs. deformação com uma reta paralela, o resultado descreve a deformação elástica resultante à tensão longitudinal na mesma direção, e conforme apresentado na Figura 37 - b, observa-se

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

uma tendência discreta de proporcionalidade. Ou seja, o módulo de “Young” é menor à medida que a resistência ao escoamento também é reduzida.

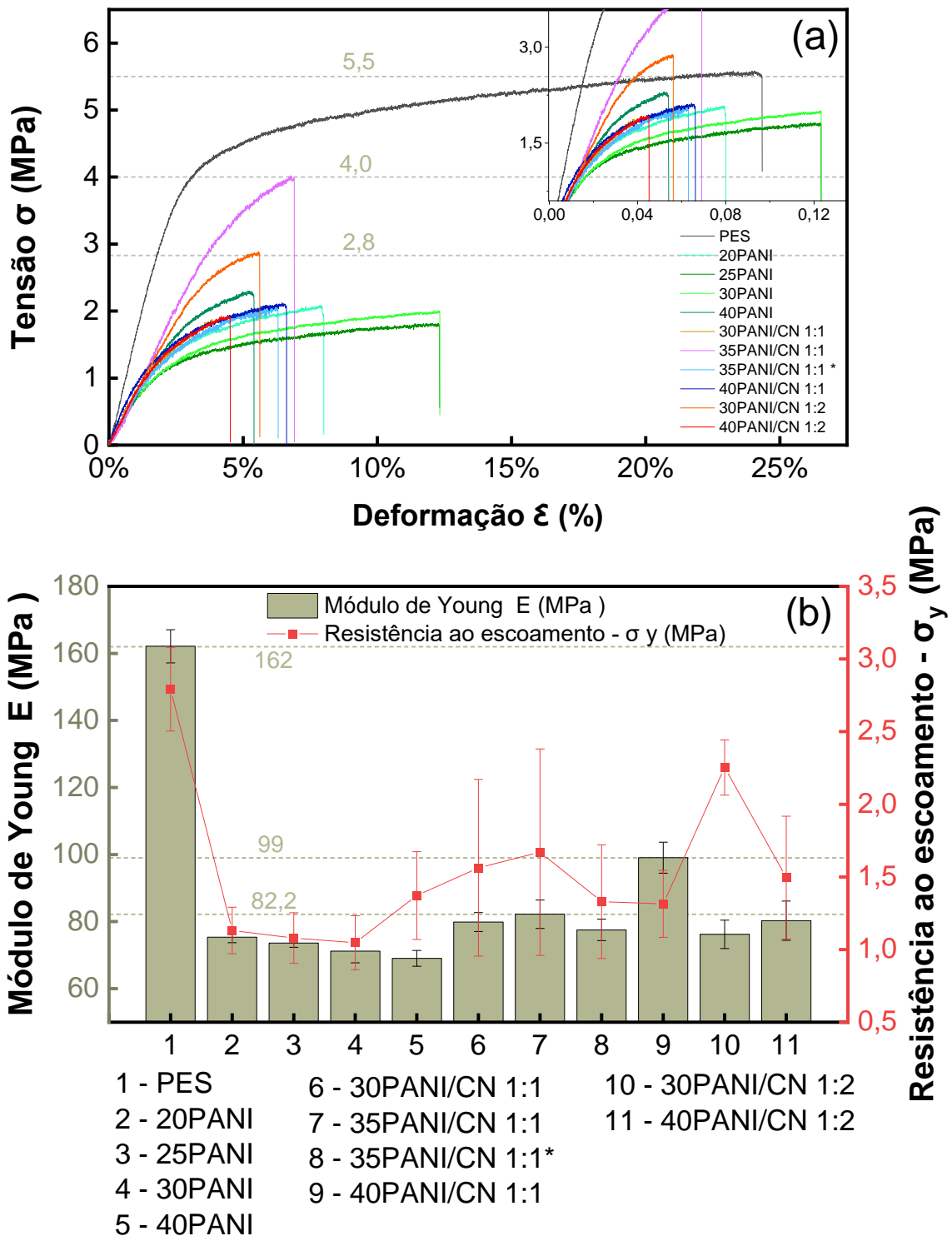


Figura 37 - Curvas de tensão Vs. deformação (a), e a relação entre módulo de Young Vs. resistência ao escoamento de todas as composições.

Fonte: Elaborado pelo autor.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

---

Além disso, todas as composições com PANI/CN exibiram maior resistência ao escoamento em relação as amostras com PANI apenas. Em termos gerais, essa resistência ao escoamento representa o ponto de inflexão entre o comportamento o elástico e o inelástico da membrana, ou seja, é a tensão máxima que ela pode suportar sem sofrer deformações permanentes no regime elástico linear. Esse comportamento é atribuído as excelentes propriedade mecânicas da CN no compósito e seus constituintes na membrana (BANAN HUDAIB *et al.*, 2018, CUIFENG ZHOU, 2018; NAN ZHENG *et al.*, 2008).

Dessa forma, observa-se na Figura 38 - a que a resistência ao escoamento é maior à medida que o teor de PANI/CN aumenta nas composições, a única exceção foi a membrana 40PANI/CN 1:1, que registrou menor esforço de  $0,015 \epsilon_y$  em relação as outras as composições. No geral, os maiores valores obtidos foram ( $0,033 - 0,022$  e  $0,019 \epsilon_y$ ), e são atribuídas as respectivas composições: 40PANI/CN 1:2, 35PANI/CN 1:1, e 40PANI. Ou seja, sugere que o maior teor de aditivo influencia fortemente no aumento dessa propriedade.

No que diz respeito à avaliação da ductilidade versus resiliência das membranas, os valores foram obtidos por meio do software *WolframAlpha*®, utilizado na configuração específica para funções de cálculo integral e diferencial. Esses valores foram determinados pela interseção de dois pontos obtidos a partir da relação tensão Vs. deformação, expressos em megapascals (MPa) e porcentagem de deformação, respectivamente. Esses pontos foram identificados com base nos limites máximos e mínimos de tensão do comportamento de cada amostra.

Já a ductilidade das membranas, representa o grau de deformação que elas podem suportar antes da fratura. Matematicamente, esse valor foi obtido através da relação entre as diferenças dos deslocamentos máximo e mínimo registrado por cada amostra, dividido pelo seu deslocamento inicial, expresso como uma porcentagem de ductilidade. Esse parâmetro indica a capacidade das membranas suportar cargas aplicadas sem comprometer seu desempenho global. Quanto a resiliência, os valores foram obtidos por meio do *software WolframAlpha*®, operado na configuração para funções de cálculo integral e diferencial. A determinação desses valores baseou-se na interseção de dois pontos na relação entre tensão e deformação, os quais foram

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

---

identificados pelos pontos de tensão máxima e mínima de cada amostra. Isso descreve o esforço absorvido pelas membranas até atingir a região plástica sem comprometer suas características iniciais, evidenciando sua capacidade de retornar ao estado original após a remoção da carga aplicada.

Dessa forma, observa-se na Figura 38 – b uma razão inversa entre a ductilidade Vs. resiliência, isto é, quanto menor a ductilidade dessas membranas, mais resiliente elas são (GUO *et al.*, 2014). Nesse aspecto, os autores discorreram que esse comportamento pode ser causado pela melhor dispersão de PANI/CN no PES em relação a PANI pristina, ou seja, a argila melhorou as interações interfaciais entre o polímero e o aditivo.

Nesse contexto, GUO *et al.*, (2014) observaram que conforme o teor de (CN) aumenta na matriz polimérica, alcançando um ponto ótimo em relação à processabilidade da membrana, o compósito passa a desempenhar o papel de um reticulador temporário na cadeia do polímero. Devido à sua maior resiliência, o compósito contribui para absorver uma intensidade mais elevada dos esforços cisalhantes.

No geral, foi possível observar de acordo com a Figura 37-38, que a resistência do módulo de “Young” das membranas modificadas foi significativamente menor em relação ao controle. A medida expressa a grandeza proporcional à rigidez do material quando este é submetido a tração. No caso das membranas avaliadas neste trabalho, a presença da PANI/CN em proporções variadas aumentou substancialmente a resiliência delas em comparação as composições com PANI pristina. Assim, os três maiores valores registrados para essa medida são: 0,04 – 0,03, e 0,02Pa, e são atribuídos as seguintes composições: 30PANI/CN 1:1, PES, e 35PANI/CN 1:1, respectivamente. Ou seja, novamente o compósito PANI/CN na razão 1:1 apresentou maior estabilidade acerca dos esforços solicitantes, obtidos na relação entre tensão Vs. deformação.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

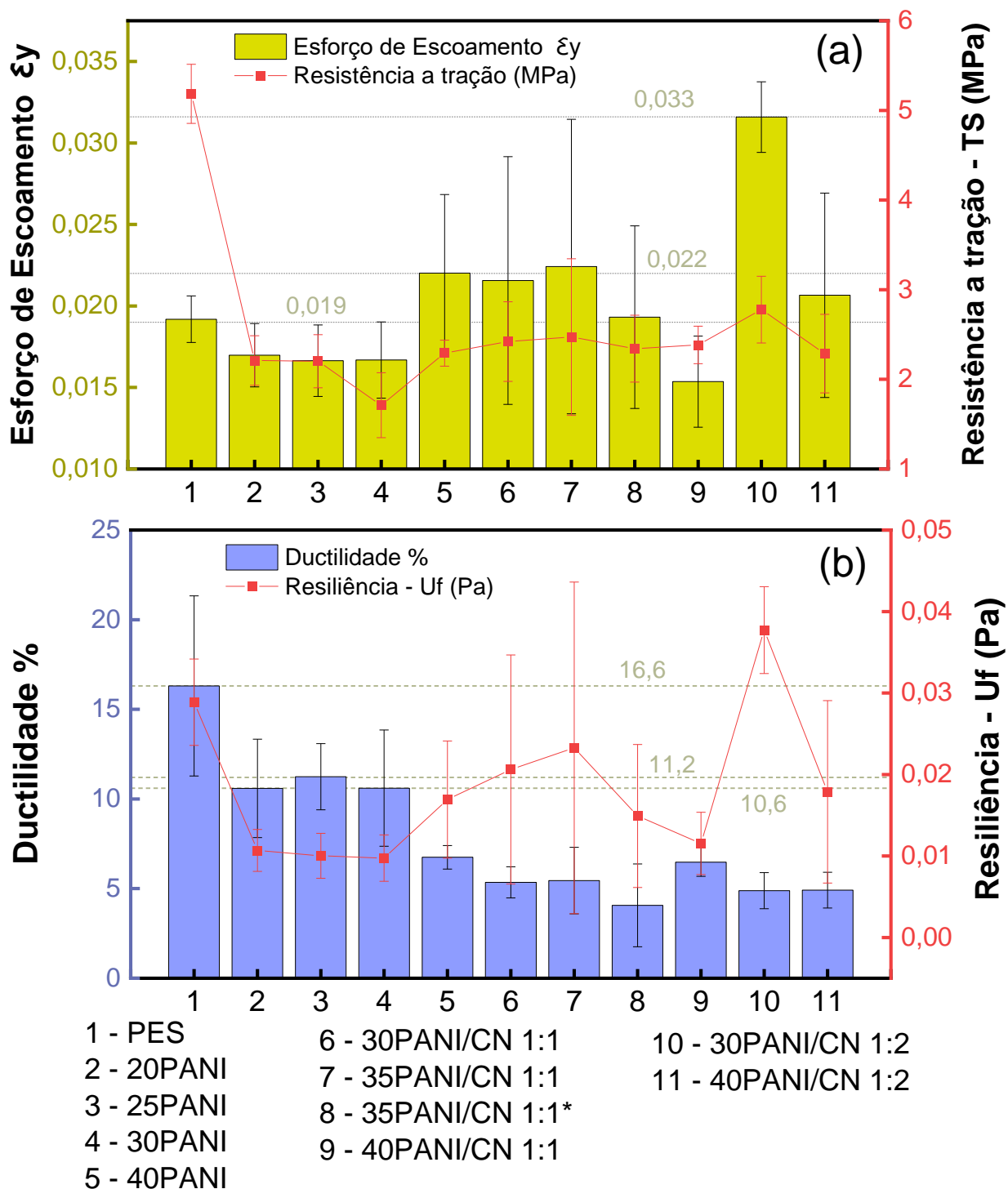


Figura 38 - Relação entre algumas propriedades mecânicas das membranas: esforço de escoamento Vs. resistência à tração (a), e ductilidade Vs. resiliência (b).

Fonte: Elaborado pelo autor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

#### 5.6 Ângulo de Contato

No que se refere à propriedade hidrofílica, a medida de ângulo de contato foi utilizada para avaliar a contribuição dos modificadores PANI e PANI/CN sobre as membranas poliméricas. Dessa forma, como observado na Figura 39, o ângulo de contato para todas as composições com PANI aumentaram de  $53,81^\circ$  para  $57,55^\circ$ , ou seja, o acréscimo de aproximadamente 7%, em relação ao PES pristino. Além disso, o maior valor registrado é atribuído a composição 40PANI  $57,55^\circ \pm 1,90$ , e o tratamento estatístico é apresentado na Tabela 21 – ANEXO B.

No geral, as membranas com PANI/CN em proporções variadas apresentaram menor ângulo de contato, e a redução média foi de  $53,81^\circ \pm 2,45$  para  $49,93^\circ \pm 4,35$  e Pvalor  $<0,2$ , ou seja, 7,2% menor conforme apresentado na Tabela 21 do ANEXO B, atribuindo maior hidrofiliabilidade à essas composições.

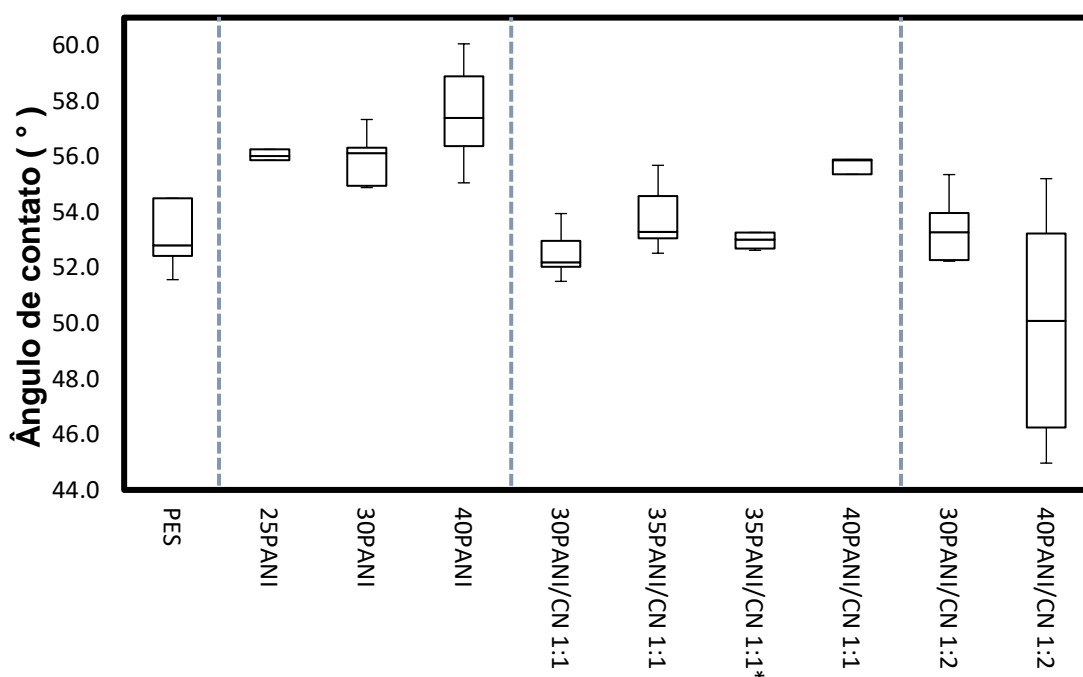


Figura 39 - Ângulo de contato das membranas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

---

Para os resultados obtidos desta análise, foi identificado que à medida que o teor de CN aumentava no compósito de razão PANI/CN 1:2, o ângulo de contato diminuía, conforme apresentado na Figura 39. Ou seja, como esperado, os menores valores de ângulo registrados foram atribuídos as composições 30PANI/CN 1:2 e 40PANI/CN 1:2, com  $53,42^\circ \pm 1,3$  e  $49,93^\circ \pm 4,35$ , respectivamente, e o tratamento estático da análise é apresentado na Tabela 21, ANEXO B.

Relativo ao comportamento das composições com maior teor de argila e a propriedade condutiva dessas composições, e correlacionando aos valores da literatura, foi possível justificar essa tendência na redução do ângulo através de dois principais fatores, são eles: (1) mudanças na área da superfície, e (2) presença de grupos hidroxilas.

Nesse aspecto, é discorrido que a melhor dispersão da CN na matriz polimérica contribui para reduzir a rugosidade de superfície do material. Ou seja, a propriedade físico-química, nesse caso sendo influenciada pela característica física da superfície da membrana. Além disso, o segundo fator pode ser atribuído a modificação da matriz PES através da adição de grupos hidroxilas, como as nanopartículas de CN, ou seja, a própria natureza hidrofílica do material e seus constituintes GHAEMI *et al.* (2011) e MORIHAMA, (2016). Os autores identificam um comportamento semelhante aos resultados exibidos nessa seção, e ambos registaram reduções significativas na medida do ângulo de contato ao adicionarem CN em membranas de PES e PVDF, respectivamente, e os valores médios das reduções obtidos por eles foram de  $56^\circ$  até  $33^\circ$  com 10% de CN, e  $91,2^\circ$  até  $77,1^\circ$  com 2% de nanoargila, respectivamente.

A respeito das propriedades da (CN), conforme sugerido pela literatura, destaca-se a relevância do uso de argilas organofilizadas. Nesse contexto, a incorporação de tensoativos melhora a interação da CN com polímeros apolares por meio de reações de troca iônica. Esse aprimoramento tem impulsionado a utilização de argilominerais como aditivos e modificadores na síntese de membranas de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF), especialmente quando empregados com polímeros como PES, PS e PVDF, amplamente utilizados nesse tipo de aplicação (BALDISSERA; SOUZA; FERREIRA, 2013b; KOTAL; BHOWMICK, 2015).

### 5.7 Espessura - Porosidade e Micro CT-3D

Nessa seção os valores médios de espessura e porosidade das membranas são apresentados, e o tratamento estatístico é exibido na Tabela 22 e 25 do ANEXO B.

Inicialmente, observa-se nos valores apresentados na Figura 40 os três grupos que deram origem as composições com PANI, PANI/CN 1:1 e PANI/CN 1:2, e foi avaliado que a redução de espessura média foi de 39,1%, 37,5% e 40,0%, respectivamente. Além disso, a correlação negativa de Pearson entre a redução de espessura e a concentração de aditivo nas composições com PANI e PANI/CN 1:1 foi ( $r = -0,61$  e  $r = -0,77$ ), respectivamente. Em essência, essa tendência pode ser compreendida pelo maior teor dos modificadores, isto é, que favoreceu a obtenção de membranas mais espessas em relação ao PES pristino. Já as composições com PANI/CN 1:2 a correlação foi  $r = 1$ , portanto, o maior teor de PANI e PANI/CN foi fortemente associado a redução de espessura das membranas nessas composições.

A tendência observada entre a porosidade e espessura nas composições avaliadas, também foi explicada por JANSEN *et al.*, (2005) e SEYEDEH *et al.* (2023). Os autores discutiram sobre a forte influência da viscosidade da solução polimérica sobre a morfologia assimétrica das membranas. Além disso, que a baixa viscosidade da solução dá origem à uma estrutura celular mais aberta durante a precipitação, ou seja, a morfologia de poros maiores. Nessa condição, o deslocamento dos poros ocorre preferencialmente no sentido vertical, dando origem à um filme mais espesso, quando comparados aos filmes obtidos de soluções de maior viscosidade. Em contraste, o uso de polímeros com alta massa molar ou elevada concentração na solução podem contribuir para obter uma morfologia celular fina.

Portanto, em convergência aos valores de espessura e porosidade apresentados nessa seção, foi possível inferir que a dependência da espessura das membranas modificadas com PANI e PANI/CN está associada a redução da viscosidade da solução polimérica. Além disso, conforme exibido anteriormente na seção de MEV, foi observado nas composições modificadas a formação de macrovazios. Ou seja, essa morfologia converge com a explicação apresentada pelos autores (JANSEN *et al.*, 2005 e SEYEDEH *et al.*, 2023).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES FÍSICA E QUÍMICA

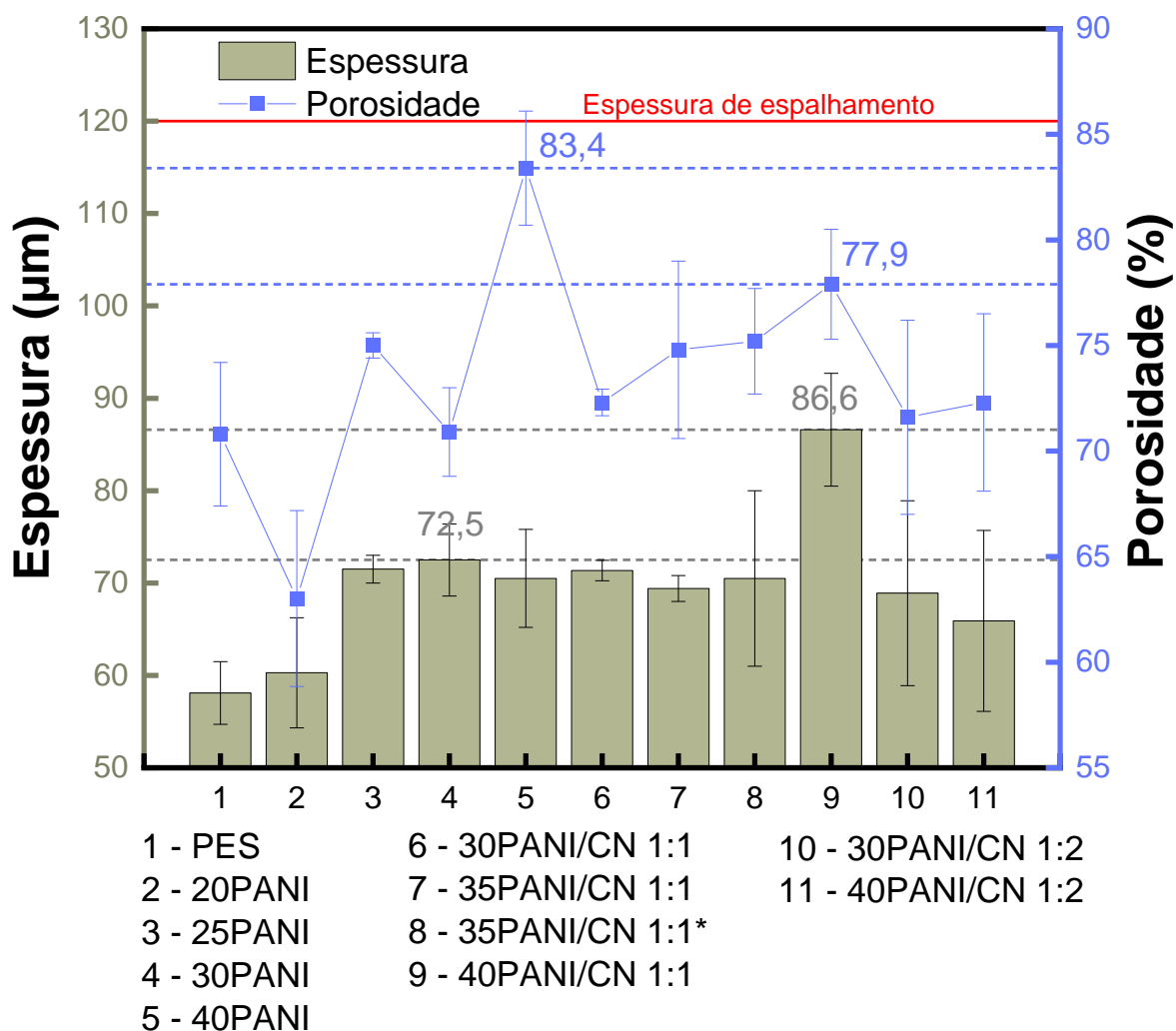


Figura 40 - Relação entre espessura Vs. porosidade de todas as composições.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, todas as composições modificadas apresentaram diferença estatística significativa em relação ao controle, e os valores são apresentados na Tabela 22, ANEXO B. Assim, a maior espessura foi atribuída à 40PANI/CN 1:1,  $86,6 \pm 6,1 \mu\text{m}$  e Pvalor  $< 0,01$ , ou seja, 27;8% de redução, enquanto PES foi  $58,1 \pm 3,4 \mu\text{m}$ , a menor espessura registrada.

No geral, é discutido que o comportamento mecânico das membranas tem forte relação com a espessura do filme e as próprias imperfeições que possam ser concentradores de carga, (WANG *et al.*, 2019b). Ou seja, geralmente os critérios referidos acima, corroboram para se estabelecer as condições adequadas de síntese,

uma vez que, compreendidas e padronizadas as relações entre os componentes envolvidos no procedimento: solvente, não-solvente e o teor dos agentes modificadores, é possível obter membranas com propriedades e características desejadas. Assim, possibilitar a sua melhor utilização nos diferentes processos de separação.

#### 5.8 Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade foram utilizadas como indicador inicial para validar as composições que seriam estudadas nas futuras etapas de caracterização. Assim, foi possível avaliar no teste de resistividade elétrica que a adição de PANI e PANI/CN na solução polimérica diminuiu significativamente a resistividade das membranas modificadas, como apresentado na Figura 41 e na Tabela 24 do ANEXO B.

Substancialmente, as membranas resultaram em menor resistividade elétrica, e os menores valores registrados foram atribuídos as composições com maior teor de aditivo: 40PANI, 40PANI/CN 1:1 e 40PANI/CN 1:2, a resistência caiu de  $1,67 \pm 0,54$  para  $0,07 \pm 0,01 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$  com  $P\text{valor} < 0,05$ . Ou seja, a resistividade foi 96% menor em relação ao controle, nos três cenários onde se aplicou tensões entre 100V e 1000V.

Foi avaliada a influência dos compósitos na propriedade elétrica das composições apresentadas nesse estudo, e a expectativa era de que as membranas com maior teor de CN na razão PANI/CN 1:2 apresentassem maior resistividade em comparação com as composições de PANI/CN 1:1. Entretanto, o resultado não foi corroborado, uma vez que as membranas não demonstraram diferença estatística em relação aos valores registrados de  $0,07 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ , com  $P\text{valor} = 0,719$ .

Sobre à redução da resistividade nas composições com PANI e PANI/CN, o comportamento pode ser explicado através da oxidação da estrutura conjugada da PANI. Assim, quando se aplica um potencial externo ocorre a movimentação de íons livres que altera a fixação do dopante, nesse caso o (HCl), ou seja, permite a transição do elétron na membrana, tornando-a mais condutiva XU *et al.* (2018)..



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

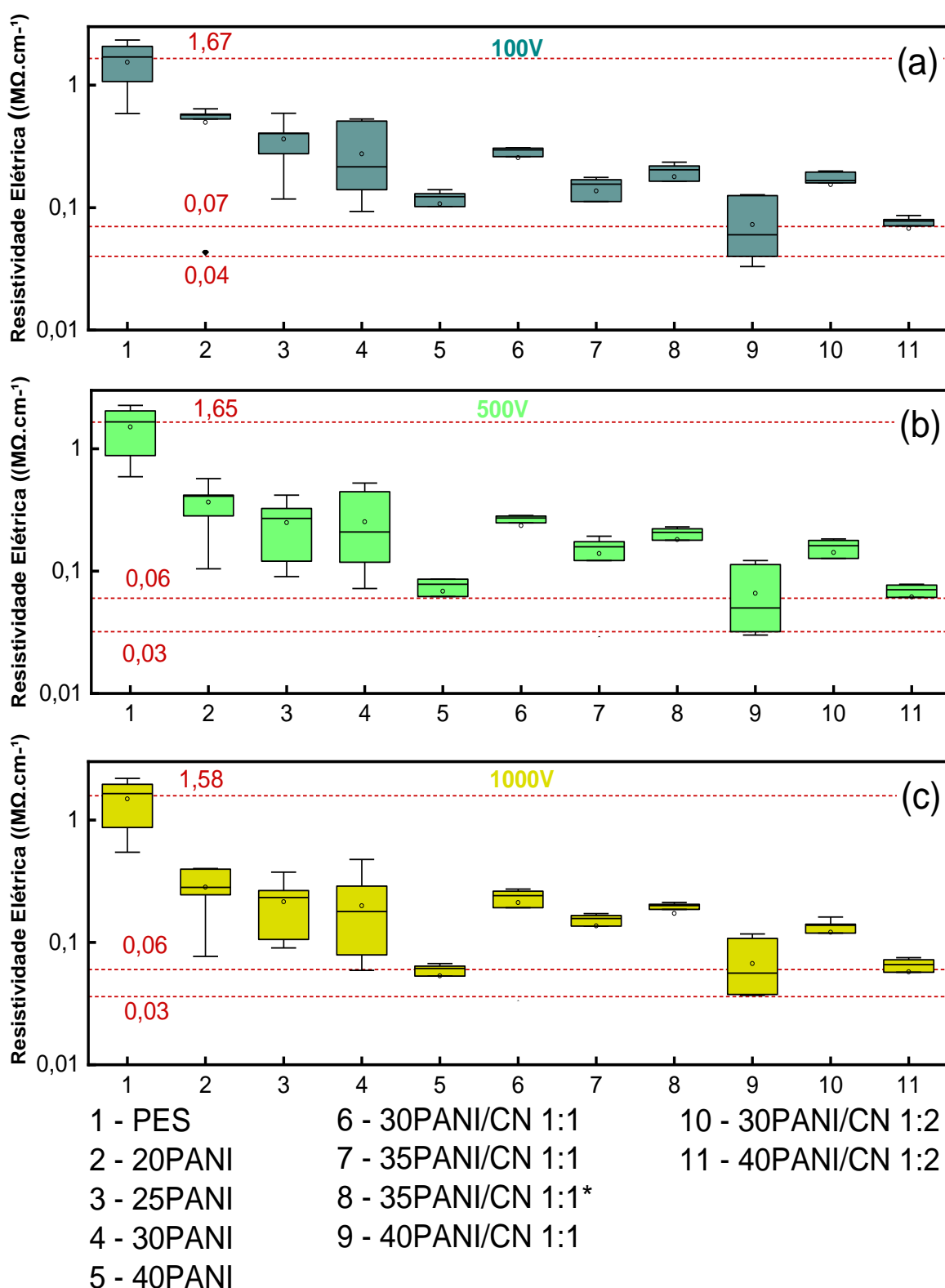


Figura 41 - Resistividade elétrica das membranas em diferentes tensões aplicadas: 100V (a), 500V (b), e 1000V (c).

Fonte: Elaborado pelo autor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

---

Foi investigado pelos autores LIU; LI; GUO, (2016); WANG *et al.*, (2019a, 2019b), que as membranas poliméricas condutivas modificadas com polianilina (PANI), polipirrol (PPY) e óxido de grafeno (OG), ao serem incorporados em uma matriz polimérica orgânica, esses aditivos apresentaram uma propensão de aglomerar. Em outras palavras, a condução elétrica é prejudicada pela nucleação do aditivo, o que compromete a mobilidade do elétron oxidado.

Dessa maneira, a presença da argila no compósito PANI/CN examinados neste estudo, aprimorou significativamente a dispersão do modificador na matriz polimérica da membrana. Essa interpretação foi possível por meio das medições de resistividade elétrica. Mesmo nas composições com menor teor de PANI em comparação com aquelas contendo PANI/CN, os valores de resistividade foram estatisticamente equivalentes, conforme detalhado na Tabela 24 – ANEXO B. Em resumo, essa observação sugere que o compósito modificador, além de otimizar a dispersão e a hidrofobicidade da membrana, também contribuiu substancialmente para o aprimoramento da condução elétrica (LIU; LI; GUO, 2016; WANG *et al.*, 2019a, 2019b).

#### 5.9 Voltametria Cíclica

A análise de voltametria cíclica foi utilizada para avaliar a estabilidade química das composições obtidas nesse estudo, sob o comportamento das reações de oxirredução. A ausência de picos óbvios em Ag/AgCl, solução saturada de KCl para as composições com PANI apenas, conforme ilustrado na Figura 42 - a, sugere uma concentração constante de estruturas de Benzoquinona (BQ) na solução próxima à superfície dessas membranas. Dessa forma, o atraso no aparecimento do BQ indica que é necessário um tempo maior de varredura para que os produtos da degradação da PANI sejam gerados e detectados pela análise (STILWELL, 1988).

Na composição de PES pristino, a variação de intensidade de corrente é discreta ( $i \cong 0$ ) nos potenciais entre -0,2V e +0,8 V, Figura 42 - a. Ou seja, sugerindo que essa superfície tem menor potencial para catalisar as reações de oxirredução em comparação as outras membranas modificadas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

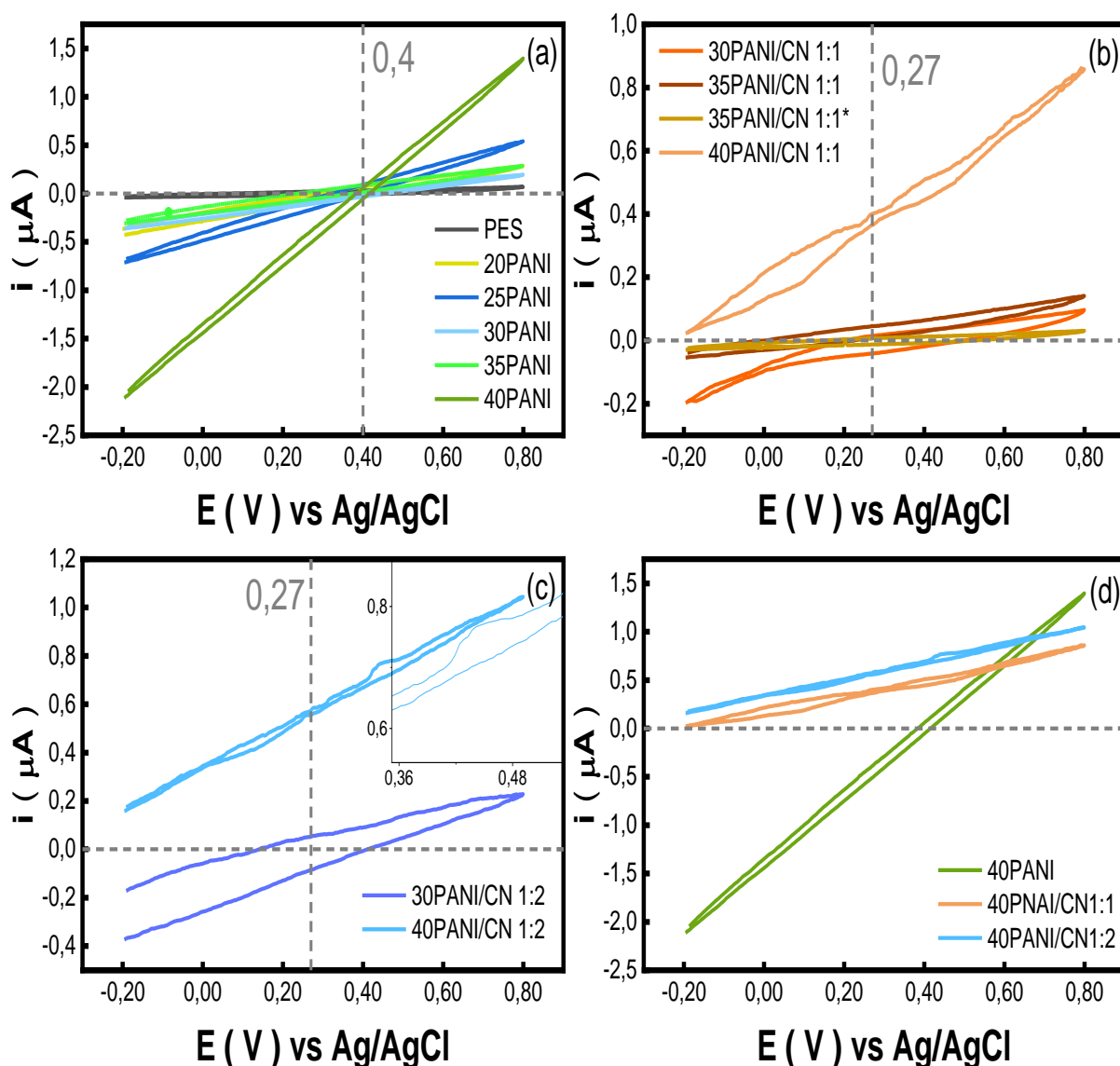


Figura 42 - Voltamogramas das composições em diferentes concentrações: PANI (a), PANI/CN 1:1 (b), PANI/CN 1:2 (c), e todos com 40% de aditivo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os voltamogramas apresentados na Figura 42 (a – c), observou-se que a velocidade da reação é mais pronunciada nos potenciais entre aproximadamente 0,4V e 0,27V nas composições contendo 40% PANI e 40% PANI/CN, respectivamente. Além disso, sugere-se que as reações de evolução são mais lentas para as composições com PANI/CN em comparação com a PANI pristina, evidenciadas por uma menor intensidade de corrente nessa faixa de potencial. Essa diferença é atribuída à contribuição capacitiva das propriedades do CN. Assim, os valores

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

---

correspondentes aos pares redox entre os potenciais de -0,2V e +0,8V são: -2,12 e 1,37  $\mu\text{A}$  para 40PANI, 0,02 e 0,78  $\mu\text{A}$  para 40PANI/CN 1:1, e 0,16 e 1,05  $\mu\text{A}$  para 40PANI/CN 1:2.

No geral, foi observado a predominância de corrente catódica ( $i > 0$ ) na reação de oxirredução para as composições com maior teor de PANI/CN, entre os potenciais de varredura utilizados, -0,20V e +0,80V. Essa tendência sugere que o processo redox é do tipo reversível, ao se considerar que a intensidade de corrente catódica aumenta na relação corrente Vs. potencial aplicado (FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015).

Além disso, ao se estabelecer uma comparação paritária aos valores de intensidade de corrente registrados para o compósito nas razões PANI/CN 1:1 e 1:2, a composição com maior teor de CN (1:2) nesse caso teve maior intensidade de corrente, ou seja, enquanto a razão 1:1 foi de 0,02  $\mu\text{A}$  até 0,48  $\mu\text{A}$ , a razão 1:2 foi de 0,16  $\mu\text{A}$  até 1,05  $\mu\text{A}$ . Essa ocorrência pode indicar que o aumento na ligação cruzada entre as cadeias PANI e CN melhorou a condutividade elétrica, isto é, a taxa de transporte de elétrons. Ou seja, o efeito sinérgico da adição das nanopartículas de argila à PANI pode resultar na formação de centros ativos adicionais, que favorecem o aumento da área de superfície eletroquímica das membranas, com maior potencial para catalisar as reações eletroquímicas (RAHIM; YASEEN; ULLAH, 2023).

Com base nos resultados de VC, é importante ressaltar a necessidade de explorar faixas de potência mais amplas do que as aplicadas neste trabalho, o que acaba por restringir a janela de trabalho do eletrodo utilizado, justamente com a avaliação de diferentes velocidades de varredura. Isso permitiria registrar ao longo da análise os picos de corrente característicos da reação de oxirredução da PANI, que não foram registrados nesse trabalho (RAHIM; *et al.*, 2023). Além disso, a baixa relação sinal/ruído no registro da corrente pode ter influenciado significativamente na interpretação dos resultados. Para contornar essa situação, seria necessário o uso de um gás inerte, como o nitrogênio através da solução de analito por alguns minutos como (processo de purga), para melhorar o sinal (NAN; YANG; CHEN, 2018).

Adicionalmente, é considerado como um aspecto positivo a contribuição da CN, devido à sua boa capacidade de troca iônica, que pode amplificar o sinal da corrente no sistema avaliado (BATISTA *et al.*, 2019; YADAV *et al.*, 2016). No entanto, para

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

---

uma interpretação mais precisa desse efeito, seria necessário explorar os processos cíclicos por um período de operação mais longo. Isso permitiria identificar e entender melhor as possíveis limitações dessas membranas como barreira eletroquímica.

Por fim, a respeito do efeito do eletrólito suporte, ou eletrólito inerte, cabe ressaltar que sua concentração e natureza não foram investigadas detalhadamente para compatibilização com a membrana (eletrodo de trabalho), apesar de sua influência significativa sobre os efeitos de migração em sistemas eletroquímicos. O controle preciso desses parâmetros poderia minimizar tais efeitos de migração, assim como reduzir a resistência na solução, resultando em uma melhoria da relação sinal/ruído." (MOYA; SISTAT, 2018).

#### 5.10 Impedância Eletroquímica - EIE

Para melhor compreensão dos fenômenos acerca do transporte elétrico nas membranas poliméricas de matriz mista (MMMs), foi utilizada a análise de impedância eletroquímica. Assim, os valores registrados foram obtidos através do mesmo sistema eletroquímico utilizado para a análise de VC, e os resultados são apresentados na Figura 43 e Figura 44.

Para a composição de PES pristino, foi possível observar que a membrana apresentou um único arco incompleto (semicírculo), seguido de um segmento linear, conforme ilustrado na Figura 43. Essa configuração sugere claramente o caráter capacitivo da membrana. Além disso, ao aplicar os fundamentos do modelo de transferência de carga proposto pelo diagrama Nyquist, a extrapolação do semicírculo até o eixo  $Z'$  permitiu determinar a resistência real da membrana, estimada em aproximadamente  $22 \times 10^8 \Omega$ . Este resultado ressalta que quanto maior a amplitude entre os dois pontos de interseção no eixo  $Z'$ , maior será a resistividade do material. Esse comportamento observado para a membrana PES era esperado, dada a natureza intrinsecamente resistiva da poli(éter sulfona) (TRINDADE, 2015).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

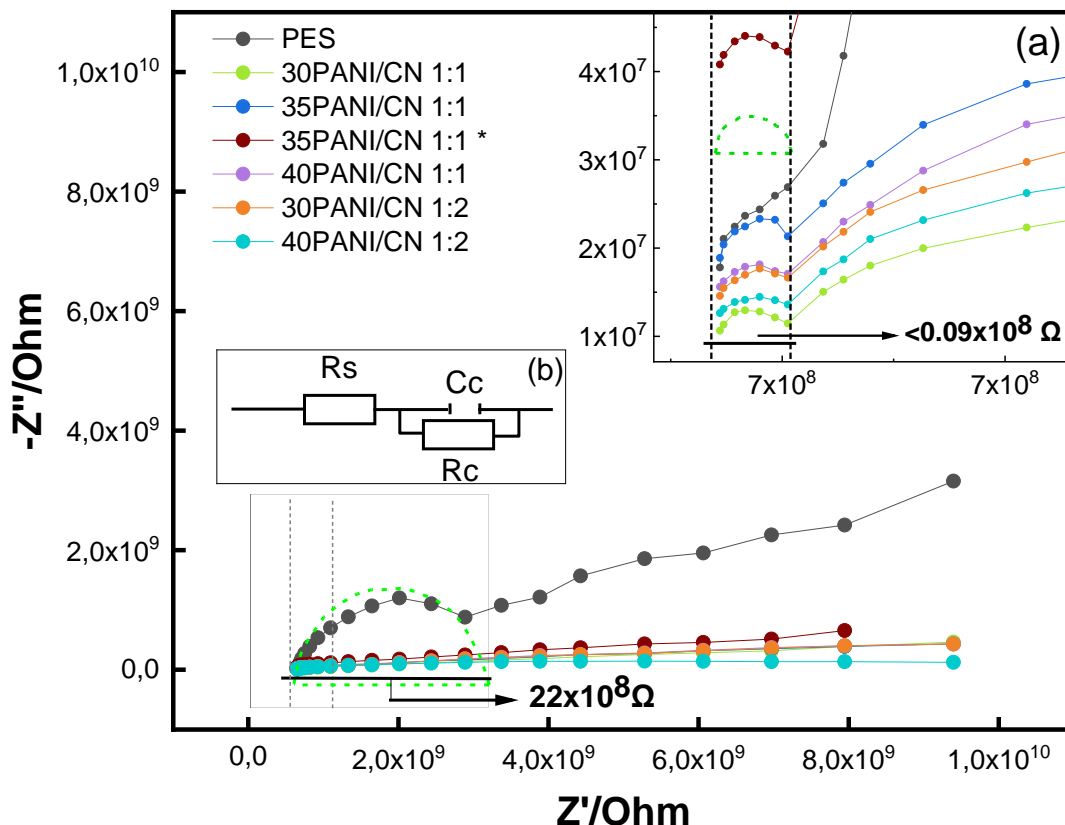


Figura 43 – Espectro de Impedância Eletroquímica das composições com PANI/CN (a), e Diagrama Nyquist do modelo de resistência em serie (b).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Relativo as membranas modificadas com PANI/CN, foi identificado que todas as composições apresentaram valores de resistência menores que  $0,09 \times 10^8 \Omega$ . Além disso, na região de alta frequência foi observada a formação de semicírculos de maior amplitude logo após o primeiro semicírculo, e esse comportamento sugere que o regime de transferência de carga ocorre preferencialmente por difusão (DÍAZ *et al.*, 2018).

Sobre os valores de resistência registrados na região de alta frequência, isto é, baixa impedância real, exibidos em detalhe ampliado na Figura 43 e Figura 44, que o primeiro semicírculo de todas as membranas com PANI e PANI/CN apresentaram as menores resistências reais (DÍAZ *et al.*, 2018). Ou seja, enquanto a resistência elétrica da PES pristina foi  $22 \times 10^8 \Omega$ , as membranas com PANI e PANI/CN foi aproximadamente  $0,2 \times 10^8 \Omega$  e  $0,09 \times 10^8 \Omega$ , respectivamente. Em outras palavras, a condutividade das composições modificadas foi melhorada 110 e 244 vezes maior do que a PES pristina, respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

Ainda segundo DÍAZ *et al.*, (2018), a formação de semicírculos na região de menor frequência pode estar relacionada com a dupla camada difusa construída pelos íons da solução na interface da membrana, sugerindo um caráter parcialmente polarizado.

De maneira a se contemplar os valores registrados nessa seção, em contraste a outros estudos, foi observado por AHMAD *et al.* (2018) que a adição de PANI/OG em proporções de 10, 25 e 40% nas membranas de PVDF-Hexafluorpropileno (PVDF-HFP) melhorou significativamente a força de atração eletrostática. Dessa forma, os autores registraram que o aumento na condutividade elétrica das membranas foi de  $1,98 \times 10^{-4}$  para  $1,04 \times 10^{-3} \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Enquanto a condutividade da composição com OG apenas foi  $6,66 \times 10^{-4} \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Ou seja, identificaram dentre os principais fatores atribuídos a esse comportamento à melhor dispersão da PANI na presença do OG, sugerindo que o OG puro desempenhe mais sua natureza isolante.

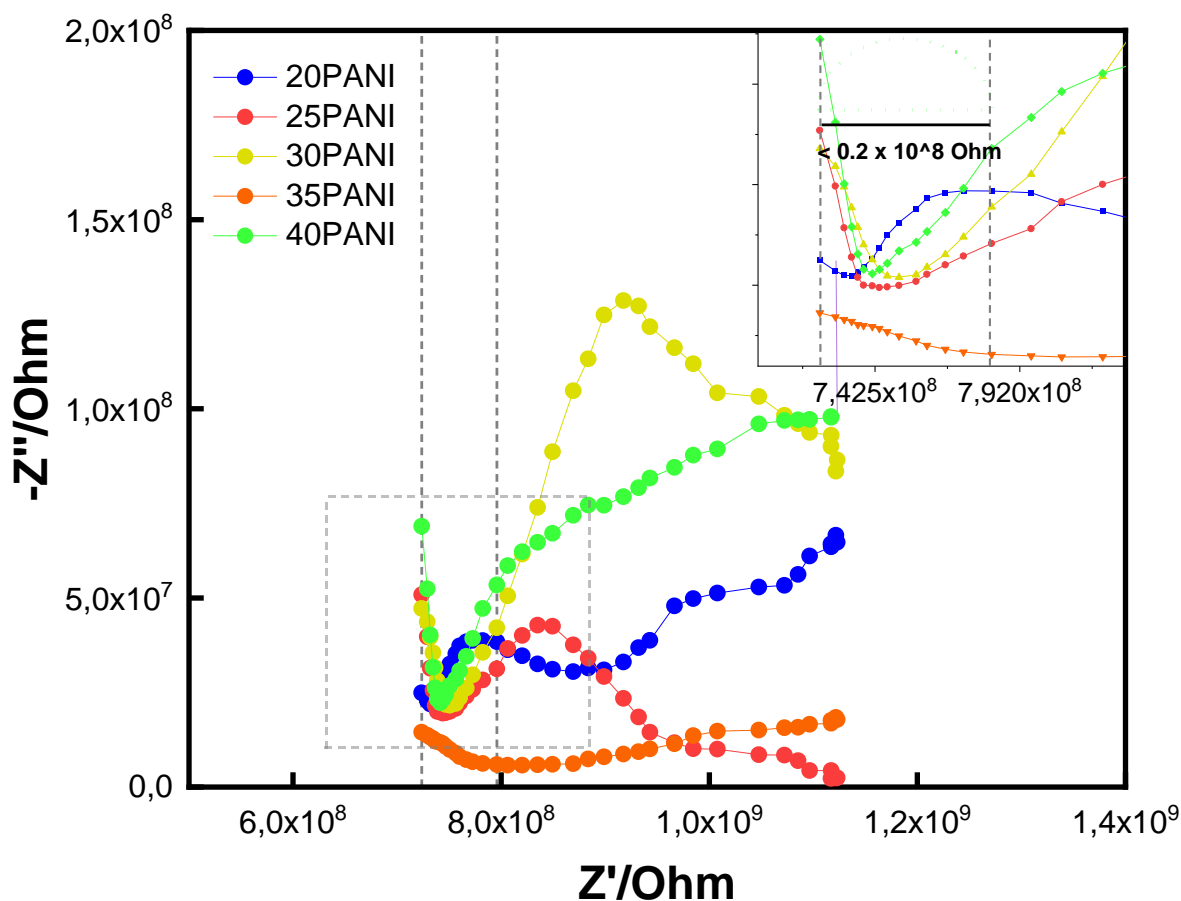


Figura 44 - Diagrama Nyquist ampliado na região de alta frequência.

Fonte: Elaborado pelo autor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

---

Assim, alinhando-se com as conclusões das análises de caracterização eletroquímica apresentadas neste estudo, registrados sobre os valores e tendência observados entre a caracterização de VC e EIE, observa-se um efeito sinérgico positivo nas propriedades condutivas dos compósitos PANI/CN desenvolvidos. Este efeito sinérgico não apenas influencia a estabilidade química dos materiais, mas também contribui o efeito catalítico em superfícies para reações de oxirredução. Ademais, foi notável que o aumento da condutividade das membranas de matriz mista não segue uma relação diretamente proporcional com o teor do polímero condutivo incorporado. Isso se deve à tendência significativa de aglomeração desses polímeros em uma matriz predominantemente orgânica. Em outras palavras, a modificação desses materiais com propriedades híbridas tem desempenhado um papel crucial no avanço da tecnologia de membranas, contribuindo significativamente para controlar a problemática do “*fouling*”, e proporcionando um cenário favorável para o desenvolvimento contínuo nesta área de pesquisa.

#### 5.11 Microscópio Eletroquímico de Varredura - (MEqV)

No que se refere às medições de MEqV, evidenciadas nos mapas da Figura 45 e Figura 46, somente a PES pristina e as composições com melhor desempenho de resistividade foram avaliados nessa etapa. Essa limitação foi imposta devido à restrições na disponibilidade de agenda do equipamento. Ademais, foi observado que a corrente de ponta apresenta uma notável dependência espacial com a resolução das imagens, destacando a influência da rugosidade da superfície no retorno da leitura, conforme explicado por (BERGNER; VATSYAYAN; MATYSIK, 2013; MAREEV *et al.*, 2018; SHI *et al.*, 2020). Essas observações reforçam a importância de considerar não apenas as propriedades intrínsecas dos materiais, mas também as condições de medição e as características da superfície ao interpretar os resultados obtidos por técnicas de microscopia eletrônica.

Foi observado nas composições modificadas que as membranas apresentaram seções com feedback positivo variável, o que significa que algumas regiões são mais catalíticas as reações de oxirredução do ferrocianeto do que outras, conforme indicado pela transição de cor entre o amarelo e vermelho na Figura 45 e Figura 46.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

Além disso, observou-se que a maior intensidade de corrente no feedback positivo foi atribuída às composições 40PANI e PANI/CN 1:1.

No geral, a composição 40PANI apresentou melhor atividade eletroquímica, e os valores de corrente registrados foram entre 46,8 e 50,5  $\mu\text{A}$  (Figura 45 c - d), enquanto as medições para 40PANI/CN 1:1 e 40PANI/CN 1:2 (Figura 46 a - b), exibiram um comportamento diferente na corrente de ponta de -40 nA à 238 nA, e 53 nA à 47 nA, respectivamente. Ou seja, apresentaram menor atividade eletroquímica quando comparada a PANI pura.

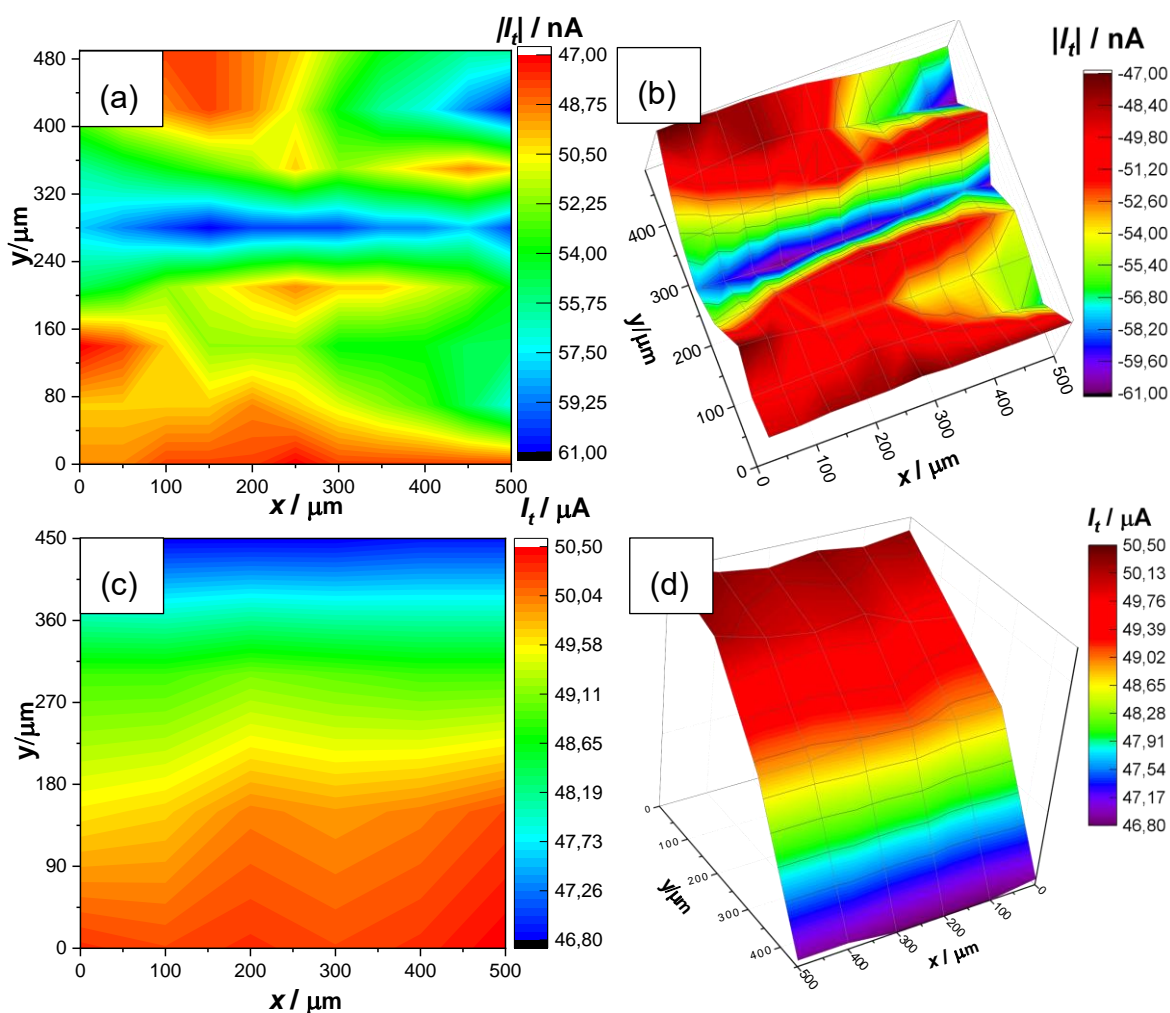


Figura 45 - MEqV e as perspectivas topológicas 3D das composições: PES (a - b), e 40PANI (c - d).

Fonte: Elaborado pelo autor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

No geral, observa-se uma melhoria considerável na atividade eletroquímica da amostra 40PANI em comparação com as outras composições. Esse comportamento evidencia uma forte associação sobre maior atividade eletroquímica, que está associada a condutividade elétrica da polianilina pristina. Em paralelo, ao comparar os compósitos PANI/CN com razões de 1:1 e 1:2, notou-se que a composição 40PANI/CN 1:2 apresentou apenas “*feedback*” negativo. Isso sugere que, nessa condição, as propriedades do CN com um maior teor de nanoargila (na razão de 1:2) um efeito resistivo mais pronunciado. Isso, por sua vez, levou à diminuição do “*feedback*” positivo, conforme observado na Figura 46 (a – c).

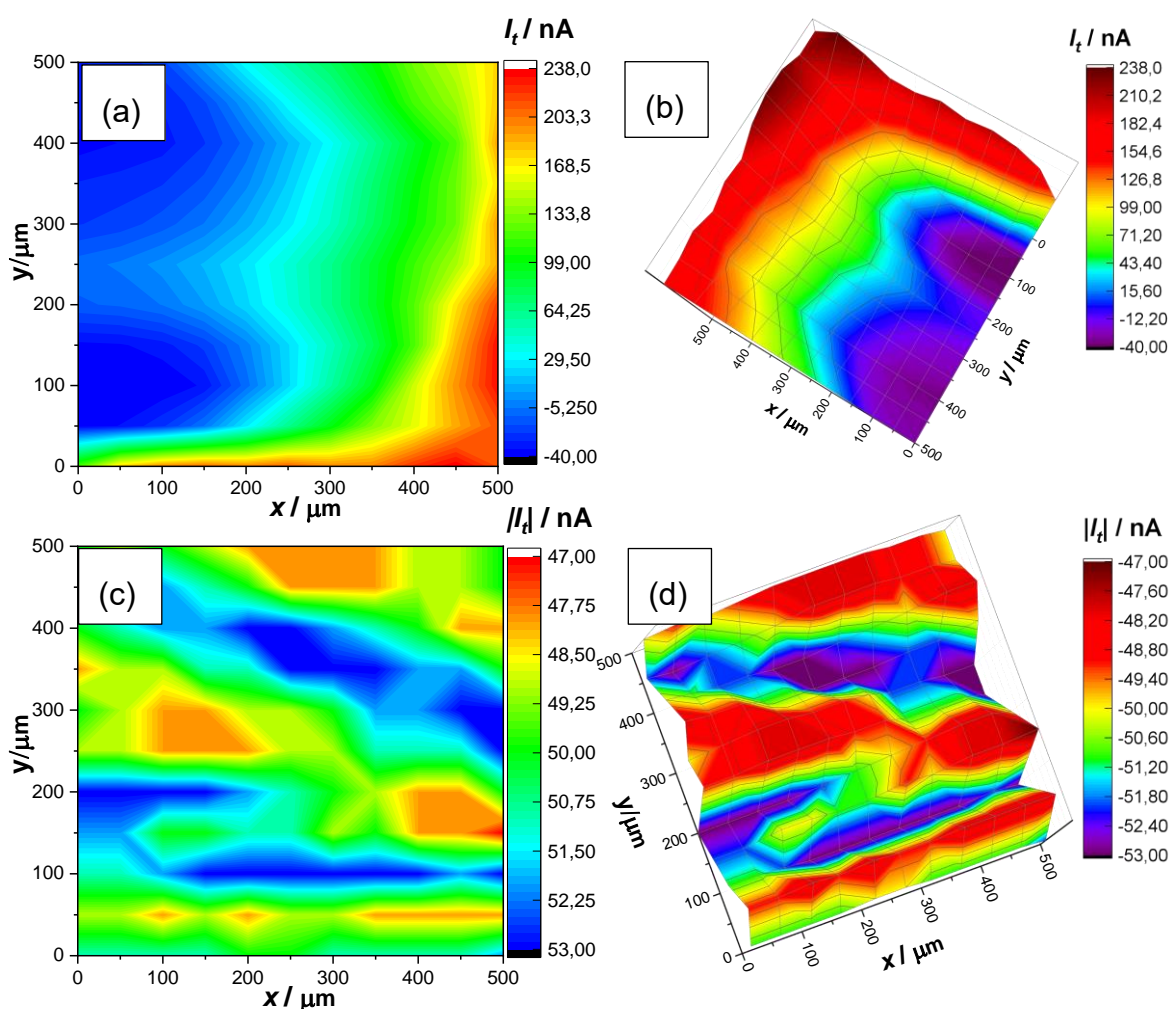


Figura 46 - MEqV e as perspectivas topológicas 3D das composições: 40PANI/CN 1:1 (a - b), e 40PANI/CN 1:2 (c - d).

Fonte: Elaborado pelo autor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

---

Quanto à corrente de pico detectada nas composições com PANI/CN, a intensidade quantificada indica que o compósito com uma razão de PANI/CN1:1 teve uma atividade catalítica superior em comparação com o PANI/CN 1:2. Isso sugere uma melhor intercalação e distribuição do aditivo na superfície da membrana, proporcionando uma maior exposição dos sítios catalíticos e, conseqüentemente, uma resposta eletroquímica mais eficaz.

O comportamento descrito anteriormente pode ser observado na presença de regiões com maior amplitude de corrente no “*feedback*” positivo, entre 133,8 até 238 nA, enquanto a PANI/CN 1:2 apresentou somente “*feedback*” negativo.

Para abordar a variabilidade dos resultados obtidos nas análises eletroquímicas, a caracterização por MEqV desempenhou um papel crucial ao identificar a extensão e a intensidade da corrente de ponta registrada na superfície das membranas modificadas. Desta forma, compreende-se que a contribuição sinérgica do compósito PANI/CN beneficia a atividade eletroquímica por meio de uma melhor distribuição dos sítios catalíticos, mesmo que tenham apresentado menor intensidade de corrente em comparação com a PANI pristina. Essa abordagem integrada permitiu uma compreensão mais abrangente das propriedades condutivas dessas membranas modificadas, fornecendo informações qualitativas sobre elas.

#### 5.12 Potencial Zeta

A fim de avaliar a influência dos modificadores PANI e PANI sobre os valores de carga superficial das membranas, foram realizadas medições de potencial zeta, conforme apresentado na Tabela 13 e Figura 47. Essas medições visavam compreender a interação entre a membrana e as variações de pH, abrangendo desde condições ácidas até alcalinas. Essa análise é crucial para estimar a tendência à incrustação nos processos de separação por membrana, em especial, compreender e controlar o fenômeno de “*fouling*”. Dessa forma, obter informações práticas sobre a capacidade das membranas modificadas de interagir com poluentes e partículas presentes nos sistemas de tratamento de água e esgoto (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2010).

Com base no comportamento gráfico obtidos na análise de potencial zeta das composições avaliadas na Figura 47 (a – b), todas as membranas exibiram um

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

aumento de carga negativa com a varredura do pH para soluções alcalinas. O comportamento é esperado devido à existência dos grupos funcionais sulfonil ( $O=S=O$ ), característicos da PES (AMIRI *et al.*, 2021). Além disso, a carga superficial negativa foi aumentada à medida que o teor de PANI e PANI/CN foi maior, e segundo os autores, essa tendência ocorreu devido à dissociação de grupos funcionais de carboxila e hidroxila.

Outro aspecto relevante a considerar é o aumento do potencial negativo, particularmente observado nas membranas com PANI/CN, o que está diretamente relacionado à contribuição do caráter condutivo dessas membranas. De fato, na literatura, há relatos de que os valores registrados neste estudo são compatíveis aos potenciais medidos por (YUAN *et al.*, 2019). Os autores identificaram uma tendência semelhante ao incorporar PANI em matriz de polisulfona, em nanofibras e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*Nanofibers and Multi-walled Carbon Nanotubes, MWCNTs*). Essas descobertas corroboram a importância da PANI na melhoria das propriedades anti-incrustantes nas membranas poliméricas.

Tabela 13 - Dados de potencial Zeta das membranas poliméricas

Composições	Zeta $\zeta$ (mV)			Ponto Isoelétrico	
	pH 1.9	pH 6 - 6.3	pH 8.7 - 9	pH	mV
PES	1.9	-3.2	-7.1	3.37	0
20PANI	-3.3	-6.3	-16.6	....	....
25PANI	2.9	-2.9	-13.9	2.49	0
30PANI	-6.2	-22.2	-24.7	....	....
40PANI	1	-9.2	-11.3	2.49	0
30PANI/CN 1:1	-5.3	-5	-15.6	....	....
35PANI/CN 1:1	-0.1	-12.3	-19.9	....	....
35PANI/CN 1:1*	-1.1	-9.6	-19.5	....	....
40PANI/CN 1:1	9.5	-3.4	-16.6	3.05	0
30PANI/CN 1:2	12.1	-5.5	-19.6	4.2	0
40PANI/CN 1:2	-1.8	-26.3	-19.4	2.57	0

No caso das composições que apresentaram maior carga negativa, esse comportamento é indicativo de uma condição favorável para a inibição de incrustações. Isso se deve ao fato de que a maioria dos agentes incrustantes possui

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

carga negativa. Portanto, corpos com cargas de mesma natureza (ou sinal) tendem a se repelir. Essa característica torna as membranas mais eficazes na prevenção de depósitos e incrustações indesejadas, contribuindo para a melhoria do desempenho do processo ao todo (AMIRI *et al.*, 2021; BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2010).

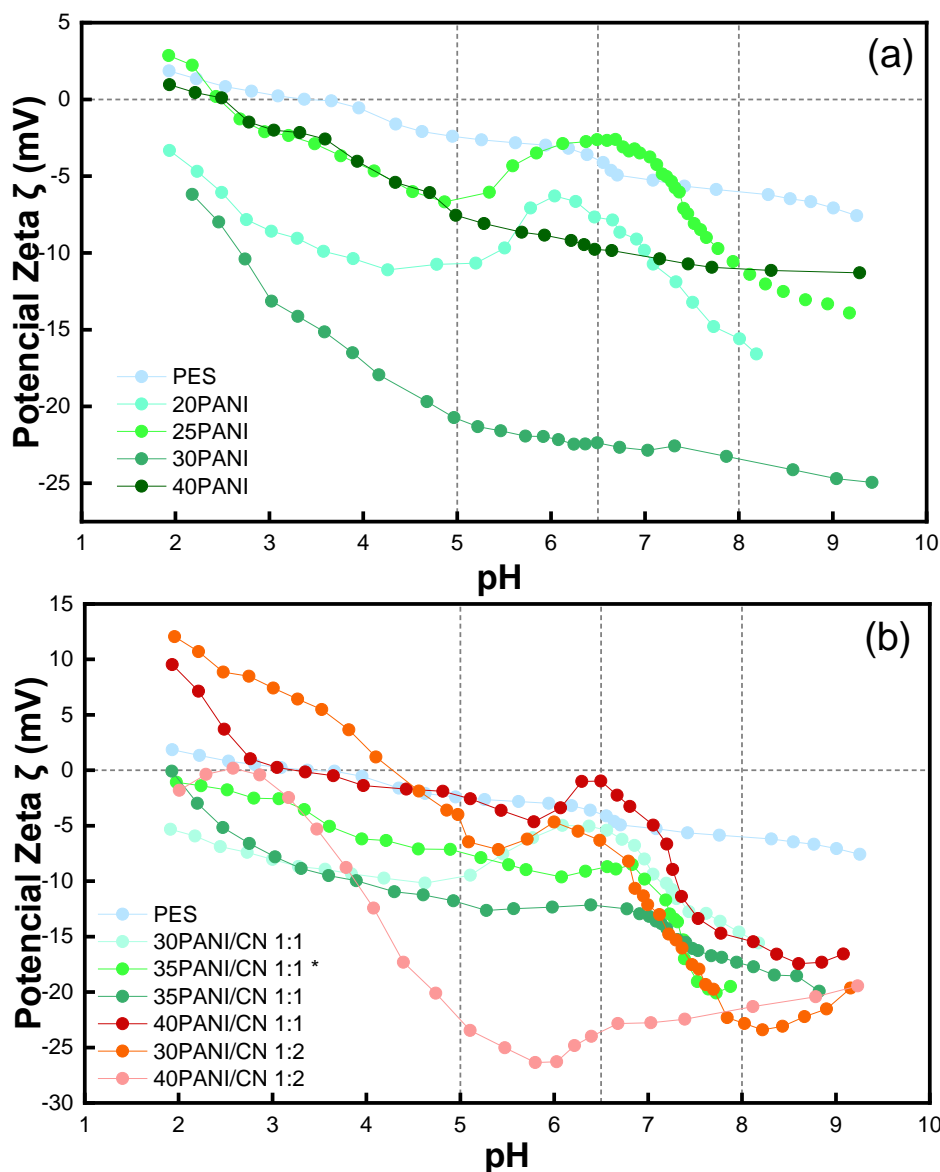


Figura 47 - Carga de superfície das composições: PANI (a), e PANI/CN (b).  
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ou seja, a carga superficial negativa dessas membranas induziu uma força repulsiva maior contra esses poluentes, como observado na Figura 47 e Tabela 13. Assim, a força de repulsão eletrostática se tornou mais forte com o aumento da concentração

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

de PANI/CN, sugerindo à essas composições menores propensão ao depósito em relação à PES e grande maioria das membranas com PANI apenas. Dessa forma, a modificação com PANI/CN em diferentes razões apresentou melhor comportamento “*anti-fouling*” entre o pH 6 e 9.

#### 5.13 Isoterma de Adsorção

De modo a se compreender a influência do pH e temperatura sobre a contribuição da adsorção nas membranas obtidas nesse estudo, foi proposta uma avaliação através da isotermia de equilíbrio de adsorção. Nesse aspecto, a Figura 48 e Figura 49 exibiram o comportamento de adsorção dos corantes MB e CR à 25°C em pH 5.0 e 6.5, e identifica-se que o tempo necessário para se atingir a concentração de equilíbrio foi maior no pH próximo à 6.5, em relação ao pH 5.0 mais ácido.

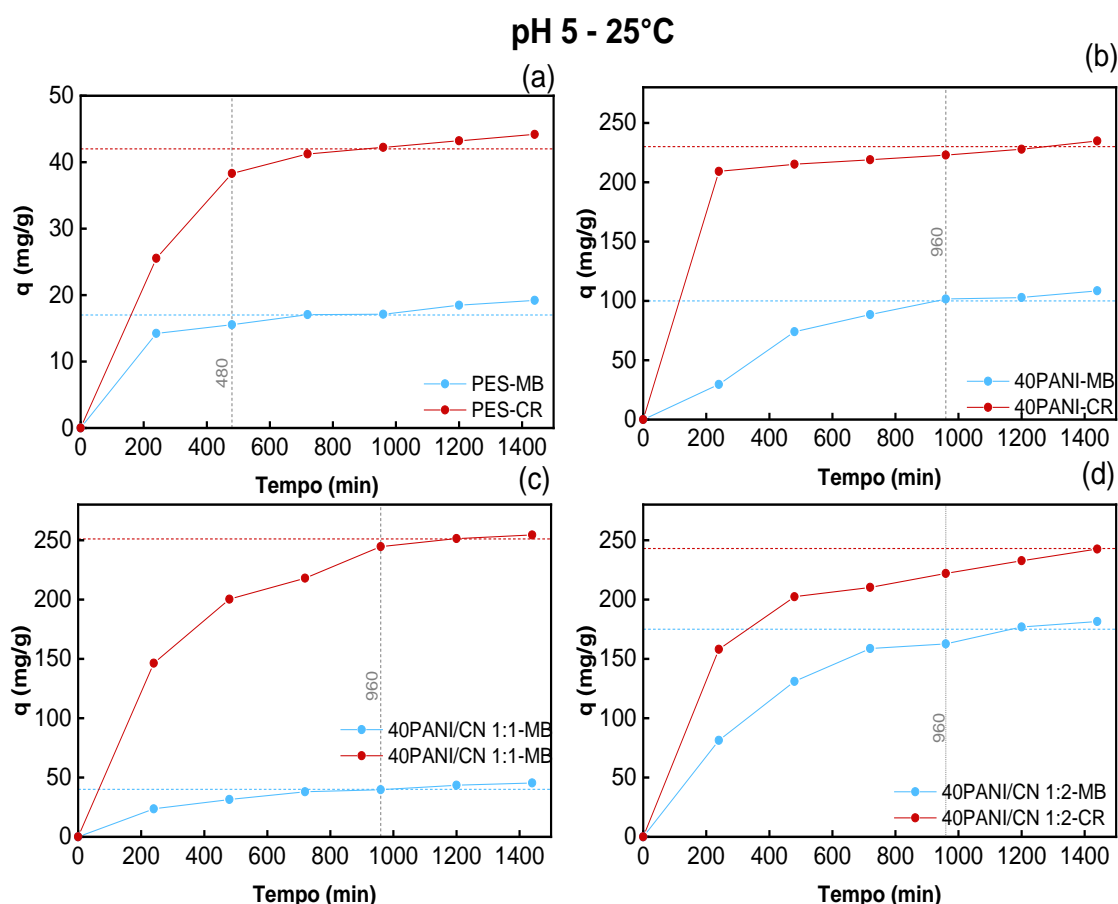


Figura 48 - Concentração de equilíbrio dos corantes MB e CR em pH 5 nas composições: PES (a), 40PANI (b), 40PANI/CN 1:1 (c), e 40PANI/CN 1:2 (d).

Fonte: Elaborado pelo autor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

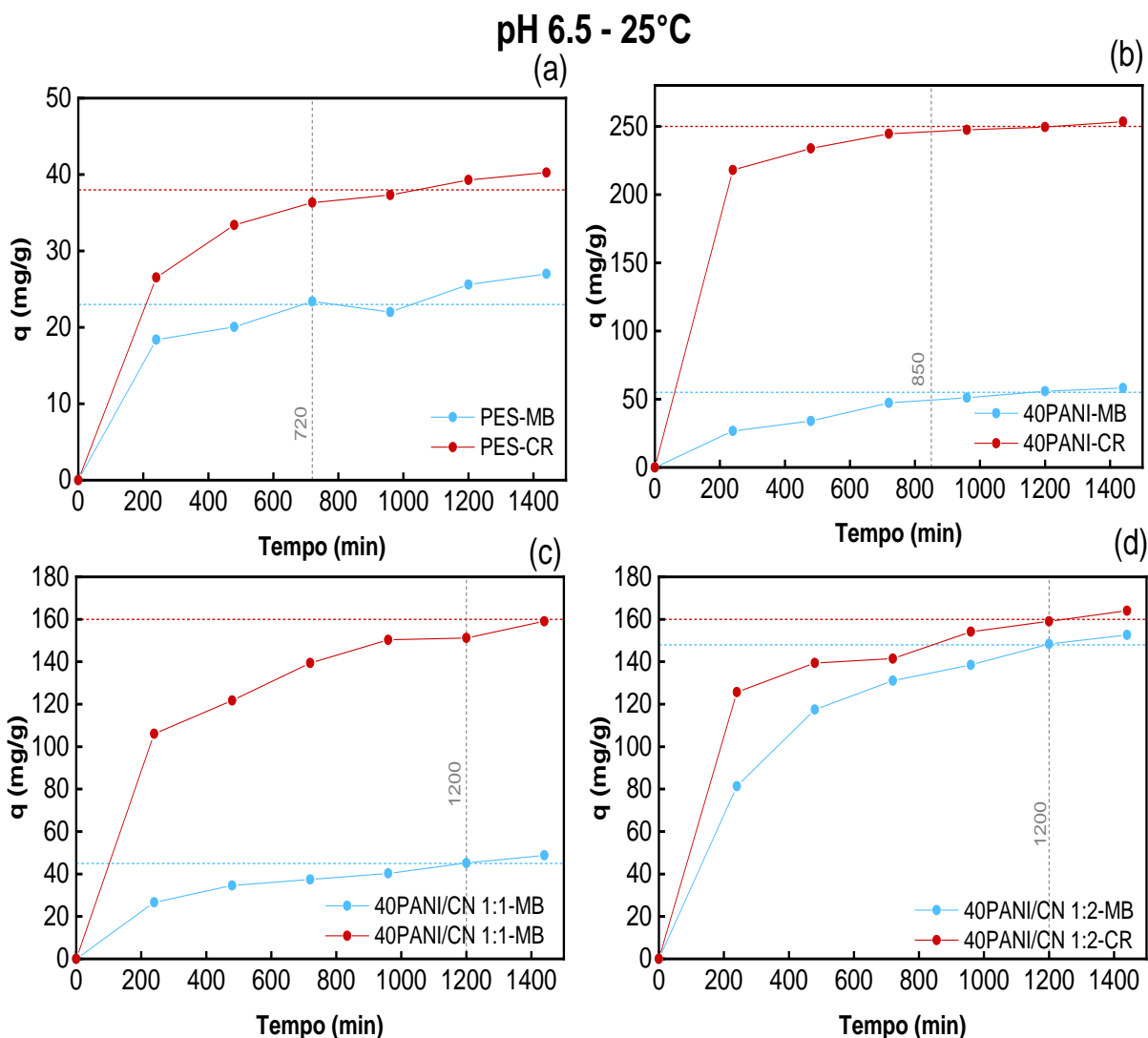


Figura 49 - Concentração de equilíbrio dos corantes MB e CR em pH 6.5 nas composições: PES (a), 40PANI (b), 40PANI/CN 1:1 (c), e 40PANI/CN 1:2 (d).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, enquanto o equilíbrio da adsorção dos corantes na composição PES foi de aproximadamente 480 min em pH 5.0, todas as outras composições com PANI e PANI/CN atingiram a concentração de equilíbrio nos tempos entre 960 e 1200 minutos, pH 5.0 e 6.5, respectivamente. Relativo a esse comportamento, foi reportado na literatura que esse atraso no tempo de equilíbrio ocorre devido à atração eletrostática entre a molécula do corante e materiais com propriedade hidrofílica FAN *et al.*, (2015); SUNDARAN *et al.*, (2019); e ZHAO *et al.*, (2015).

Para melhor compreensão sobre a tendência observada nas Figura 48 e 49, foram aplicadas as equações cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem,

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

---

conforme o modelo proposto na metodologia deste trabalho, e os valores dos parâmetros termodinâmicos obtidos estão apresentados nas Tabela 26-29, e na Tabela 30 do ANEXO C.

Também é discutido na análise que o pH da solução têm um efeito significativo sobre a carga líquida na superfície avaliada, em especial sobre a adsorção de corante em membranas poliméricas (SUNDARAN *et al.*, 2019; TOMBÁ CZ *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2019). Ou seja, à mudança de carga em relação à variação de pH podem sugerir tendências quanto ao aprimoramento no desenvolvimento dos materiais e suas combinações, bem como de sua aplicação para essa finalidade.

A Figura 50, mostra que de modo geral o efeito do pH sobre a adsorção do MB e CR foi significativo com o deslocamento do pH para soluções ácidas e básicas, e que o ponto de inflexão dessa transição foi em pH 6.5, como identificado anteriormente nas análise de potencial zeta, onde foram registrados valores menores de carga negativa próximo ao pH 6.5.

Além disso, observa-se uma tendência de adsorção diferente para os corantes MB e CR com a mudança de pH, conforme apresentado na (Figura 50 a – b). Ou seja, nas composições PANI/CN 1:1 e PANI/CN 1:2, no cenário com o azul de metileno, as composições exibiram uma tendência oposta. Enquanto a membrana PANI/CN 1:1 aumentou a adsorção no pH 6.5, a amostra 40PANI/CN 1:2 diminuiu. Em outras palavras, descreve a própria afinidade do corante pelos constituintes da membrana, ou seja, sugere que em pH mais ácido a adsorção do MB é menor na composição 1:1, enquanto a quantidade adsorvida na razão 1:2 foi substancialmente maior, atribuindo esse comportamento ao maior teor de CN na amostra.

Relativo à adsorção do CR Figura 50 - b, o comportamento das composições PANI/CN 1:1 e 1:2 foram semelhantes em quantidade adsorvida em cada ponto de pH titulado. Ou seja, nesse caso o aumento pH para soluções de maior alcalinidade e acidez melhorou a capacidade de adsorção nas membranas modificadas com o compósito PANI/CN. A tendência pode ser explicada através da protonação do grupo hidroxila e carboxila presente no compósito PANI/CN, isto é, restringem a atração do corante catiônico para a superfície da membrana em pH próximo ao neutro, e, por outro lado,



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

atraem o corante catiônico para a superfície quando a solução está polarizada com maior concentração de espécies  $H^+$  e  $OH^-$  (SUNDARAN *et al.*, 2019):

No geral, o efeito da variação de temperatura sobre a adsorção também foi avaliado, e com base nos parâmetros de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), mudança de entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ), foi possível compreender melhor a espontaneidade da adsorção nas membranas, conforme apresentado na Tabela 14 e na Tabela 30 do ANEXO C. Nesse sentido, foi observado em todas as composições em que o processo é espontâneo e favorável, isto é, quando  $\Delta G < 0$ , e o valor de RL compreendido entre  $0 < RL < 1$ , ou seja, caracterizou que o processo de adsorção em todas as composições foi favorável e espontâneo.

Tabela 14 - Relação RL de Langmuir das composições avaliadas nos corantes MB e CR.

Temp.	RL= Adsorção favorável quando $0 < RL < 1$						
	Composição	Azul de Metileno - MB			Vermelho Congo - CR		
		pH 5	pH 6.5	pH 8	pH 5	pH 6.5	pH 8
20°C	PES	0.086	0.089	0.092	0.092	0.086	0.096
	40PANI	0.088	0.088	0.091	0.189	0.176	0.172
	40PANI/CN 1:1	0.087	0.089	0.095	0.132	0.121	0.132
	40PANI/CN 1:2	0.090	0.089	0.095	0.124	0.120	0.253
25°C	PES	0.037	0.004	0.096	0.024	0.024	0.089
	40PANI	0.090	0.009	0.095	0.001	0.129	0.218
	40PANI/CN 1:1	0.085	0.009	0.107	0.005	0.107	0.130
	40PANI/CN 1:2	0.006	0.007	0.126	0.004	0.002	0.281
30°C	PES	0.085	0.090	0.091	0.088	0.093	0.089
	40PANI	0.087	0.089	0.089	0.427	0.362	0.335
	40PANI/CN 1:1	0.087	0.089	0.094	0.097	0.254	0.127
	40PANI/CN 1:2	0.090	0.089	0.094	0.154	0.294	0.268

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS: PROPRIEDADES ELETROQUÍMICA

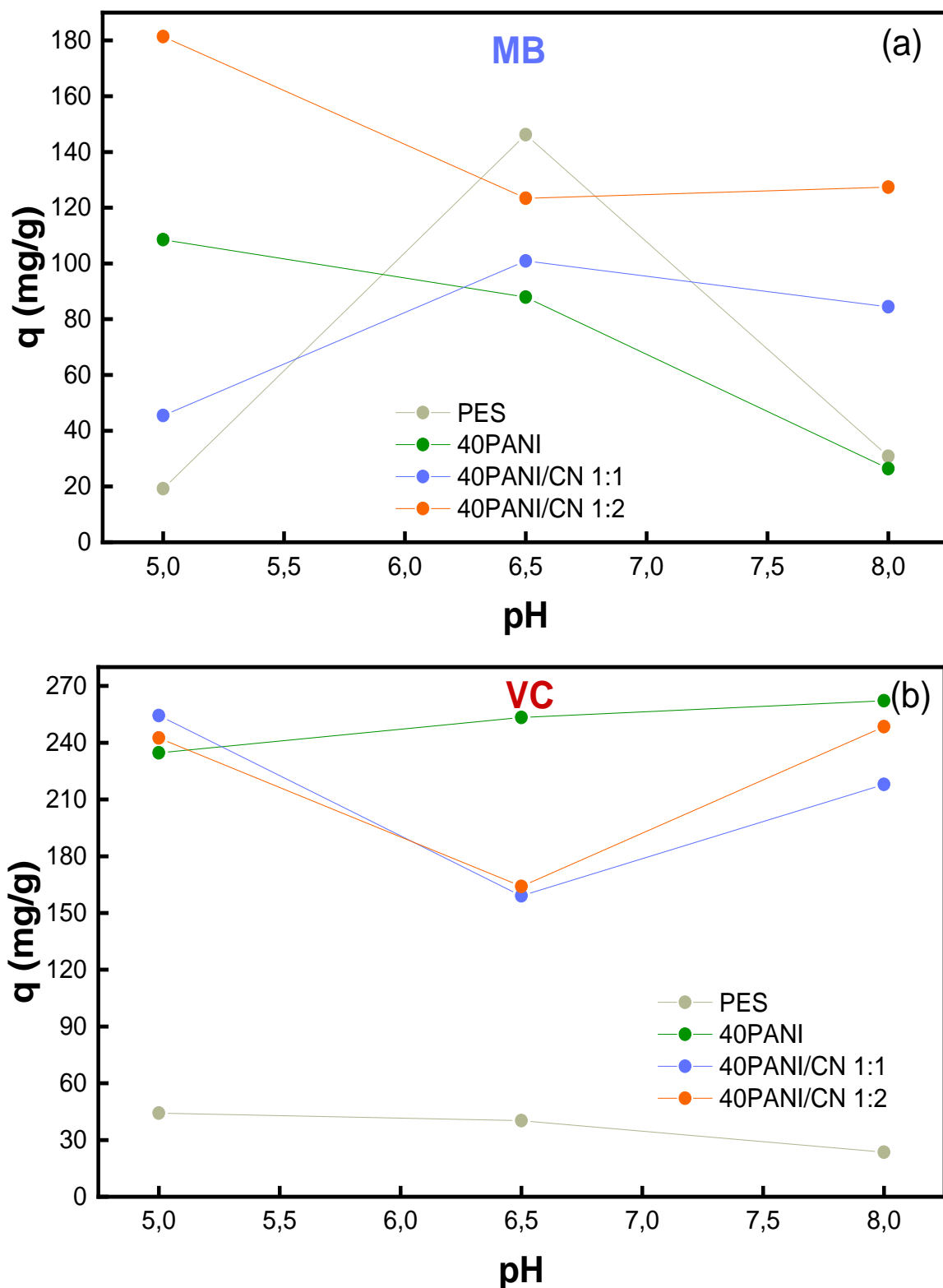


Figura 50 - Efeito do pH sobre a adsorção dos corantes nas membranas avaliadas: azul de metileno - MB (a), Vermelho Congo - CR (b).

Fonte: Elaborado pelo autor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (ETAPA 1)

---

#### 5.14 Ensaios de Oxidação Eletroquímica (Etapa1)

Inicialmente, com o objetivo de avaliar o desempenho global e a estabilidade da célula eletroquímica os testes foram realizados em duas etapas que representam duas configurações distintas de célula, sendo os resultados iniciais apresentados nessa seção, os ensaios conduzidos na etapa 1, conforme apresentado na Figura 23 – (a).

Com base nos resultados obtidos nos testes de oxidação eletroquímica de remoção acumulada ilustrado na Figura 51, foi possível avaliar que o desempenho de remoção via oxidação das membranas condutivas foi significativamente maior com  $P_{\text{valor}} < 0,005$  em comparação a amostra de PES puro, considerando os três cenários com diferentes soluções eletrolíticas: água pura (a), KCl 0.1M (b), e NaCl 0.2M (c).

No primeiro cenário Figura 51 - a, onde os testes foram conduzidos utilizando água pura, observou-se que as membranas 40PANI/CN 1:1 e 40PANI/CN 1:2 oxidaram em 54,8% e 26,75%, respectivamente, quando o corante MB estava presente na alimentação e uma tensão de 30V foi aplicada. Em comparação, o controle oxidou apenas 2,15% sob a mesma tensão. Esse comportamento é atribuído à capacidade eletroquímica das membranas modificadas com PANI/CN, que se beneficia da natureza condutiva do compósito. Esses resultados destacam a eficácia das membranas PANI/CN na oxidação dos corantes MB e CR.

O potencial de oxidação eletroquímico das membranas no cenário dois (b), em solução de KCl 0.1M, apresentaram maior eficiência na remoção total do corante MB, conforme ilustra a Figura 51 - b. A partir desses resultados, pode-se atribuir que as eficiências na remoção também estão associadas aos efeitos sinérgicos dos radicais hidroxila e da oxidação de íons cloreto na solução KCl 0.1M, conforme ilustrado na (Figura 51 b - d). Diferentemente aos cenários um (a) e três (c), aqui, os íons de cloreto são os responsáveis por atuar como “detergentes” no eletrólito, uma vez que, a eletro-oxidação de íons cloreto pode gerar cloro ativo e contribuir para a oxidação indireta das moléculas do corante azul de metileno. Além disso, a presença dos radicais hidroxila, mesmo com baixa estabilidade em solução aquosa de aproximadamente ( $10^{-9}$  s), produzem em superfícies semicondutoras maior potencial oxidativo, ou seja, corroboram para elevar a remoção via oxidação das moléculas do corante (LIU *et al.*, 2021a).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (ETAPA 1)

No terceiro cenário (c), onde os testes foram conduzidos utilizando-se uma solução eletrolítica de NaCl 0.2M, as membranas modificadas tiveram remoções semelhantes em tensões superiores à 1,3V conforme ilustrado na Figura 51 - c. No entanto, foi observado que a corrente fixada em 10 mA para a operação do sistema começou a aumentar significativamente com o ajuste de tensões superiores à 5 V, e foi identificado nesse cenário que os componentes da célula começaram a ser danificados após o aumento na densidade de corrente, conforme ilustrado na Figura 52.

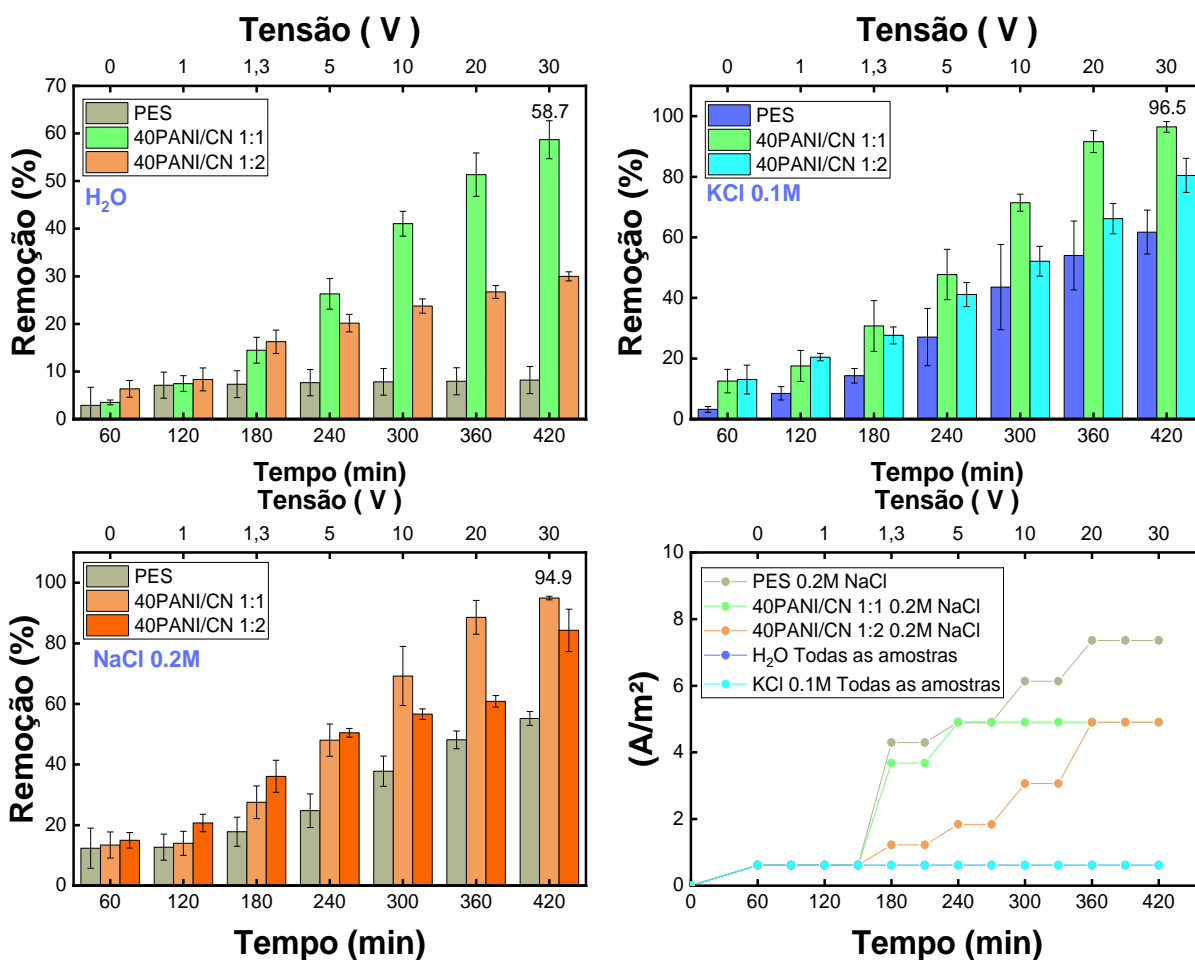


Figura 51 – Remoção do corante MB via de oxidação eletroquímica em três soluções eletrolíticas: cenário (a) H<sub>2</sub>O, KCl 0.1M (b), NaCl 0.2M (c), e o comportamento da densidade de corrente nos três cenários (d).

Fonte: Elaborado pelo autor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (ETAPA 1)

---

De modo a se compreender o que ocorreu durante a operação do sistema eletroquímico, especialmente no caso da amostra PES pristino no cenário três (c), é importante considerar as condições estabelecidas para a operação da célula. Foi observado que o sistema se mostrou instável ao operar com solução de NaCl 0.2M. Nessa condição, a operação segura da célula foi comprometida devido à dificuldade em controlar os ajustes iniciais de corrente e tensão estabelecidos como padrão de operação. Como resultado, os ensaios realizados na Etapa 2 foram conduzidos apenas com água e solução de KCl 0.1M.

Também foi observado que o aumento da densidade de corrente não pode ser controlado através dos ajustes na fonte de alimentação, conforme tratado anteriormente, que nessa condição aumentou de 0,61 A/m<sup>2</sup> para 7,4 A/m<sup>2</sup>, ou seja, foi 12 vezes maior a densidade observada nos ensaios conduzidos com água e KCl 0.1M, conforme ilustrado na Figura 51 - d. Além disso, o aumento na densidade de corrente deu origem a alterações significativas no gradiente de concentração entre as espécies reduzidas e oxidada, e promoveu a oxidação dos componentes da célula no lado do cátodo, conforme identificado na Figura 52, comprometendo o desempenho global do sistema eletroquímico.

O evento ocorrido no cenário (c) com a membrana de PES puro, descrito anteriormente, não foi reproduzido para as composições de 40PANI/CN 1;1 e 40PANI/CN 1:2, ambas mantiveram uma densidade de corrente baixa entre 0,6 A/m<sup>2</sup> e 4 A/m<sup>2</sup>, mesmo em tensões mais elevadas de 20V e 30 V. Portanto, além da contribuição da solução eletrolítica, a estabilidade do sistema tem relação direta com a capacidade de condução elétrica da membrana, ao atuar efetivamente como um eletrodo de trabalho, atenuando os efeitos de migração das espécies provenientes da reação redox, e contribuindo para garantir a integridade dos componentes da célula

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (ETAPA 1)

---

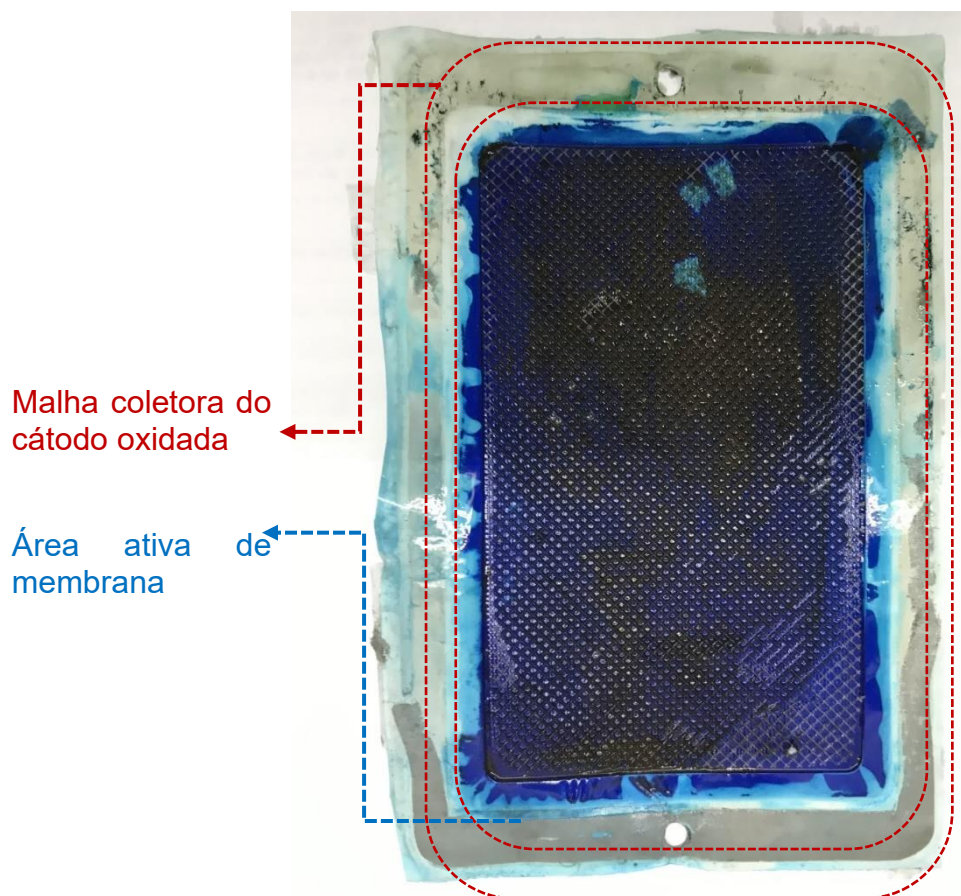


Figura 52 - Membrana após teste de oxidação com MB.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ainda sobre a estabilidade do processo avaliado nesse estudo, é esperado em sistemas eletroquímicos que operam com elevada densidade de corrente, que o efeito de “*crossover*” se manifeste. O fenômeno mencionado é caracterizado pelo cruzamento de espécies redox através da membrana, e é considerado problemático, pois reduz a eficiência coulômbica, além de comprometer a estabilidade do sistema, danificando os componentes e a própria membrana. Nesse sentido, se faz necessário explorar simultaneamente a propriedade dos componentes que constituem a célula e sua modelagem.

Outro aspecto que compromete a eficiência coulômbica ( $\epsilon_c$ ), que contempla as variáveis: temperatura, pressão e densidade de corrente, respectivamente (T; P, DC) em um sistema eletroquímico, está associado à dois principais fatores: (1) reações de transferência de carga do parasita (contaminante) em uma das interfaces ou em

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (ETAPA 1)

---

ambas; e (2), a recombinação espontânea indesejada de produtos na reação (BESSARABOV; MILLET, 2018).

Com base nos resultados apresentados na (Etapa 1), nos cenários onde a célula operou com soluções eletrolíticas de NaCl e KCl, foi evidente que as rejeições via oxidação eletroquímica em tensões de 1 a 1,3V nas soluções com KCl e NaCl foram maiores para a composição 40PANI/CN 1:2, em comparação ao controle e 40PANI/CN 1:1. De acordo com (ALMEIDA *et al.*, 2009), o comportamento observado sugere que a maior contribuição da adsorção ao corante pode estar atrelada as propriedades hidrofílica e elétricas da nanoargila, e a própria polaridade do mineral, que nessa amostra teve maior proporção na razão 1:2 PANI/CN.

Além disso, é compreendido que a adsorção desempenha um papel significativo sobre a retenção do corante, devido à atração eletrostática intermolecular e as ligações entre o hidrogênio, azul de metileno e a PANI protonada (ZHANG *et al.*, 2019b). No entanto, as amostras de 40PANI/CN 1:1 apresentaram maior regularidade nas remoções nos três cenários, com 58,7% - H<sub>2</sub>O, 96,5% - KCl e 94,9- NaCl, com melhor desempenho global nos testes de oxidação, em tensões superiores à 5V, conforme ilustrado na Figura 51. Contudo, diante do que foi apresentado sobre os resultados de oxidação eletroquímica, e com base nas referências utilizadas durante o desenvolvimento desse trabalho foi possível identificar e validar alguns aspectos significativos na interpretação dos resultados apresentados abaixo.

Dentre os aspectos avaliados, foi observado a tendência não linear na rejeição via oxidação eletroquímica do corante azul de metileno em função do aumento da tensão aplicada. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que as moléculas do corante possuem carga mais positiva, ou seja, uma forte força de atração com o cátodo da membrana, que geralmente facilita a permeação das moléculas do composto. No entanto, quando a tensão atinge um nível entre 20 e 30 V, a força de atração é melhorada e potencializa a tendência para retenção das moléculas do corante, em vez de promover a permeação delas (ZHANG *et al.*, 2019b; ZHAO *et al.*, 2019).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (ETAPA 1)

---

Outro aspecto observado durante a operação da célula foi a grande quantidade de bolhas de gás formado no permeado conforme ilustrado na Figura 53, especialmente quando o ajuste da tensão foi superior à 10V. De acordo com ZHANG *et al.*, (2019b), a possível reação que ocorre na superfície da membrana é a reação de evolução de hidrogênio, e geralmente ocorre quando excede o potencial de equilíbrio da água  $E_0=1,23V$ , dando origem a ionização da água e a formação de gases de hidrogênio e oxigênio.

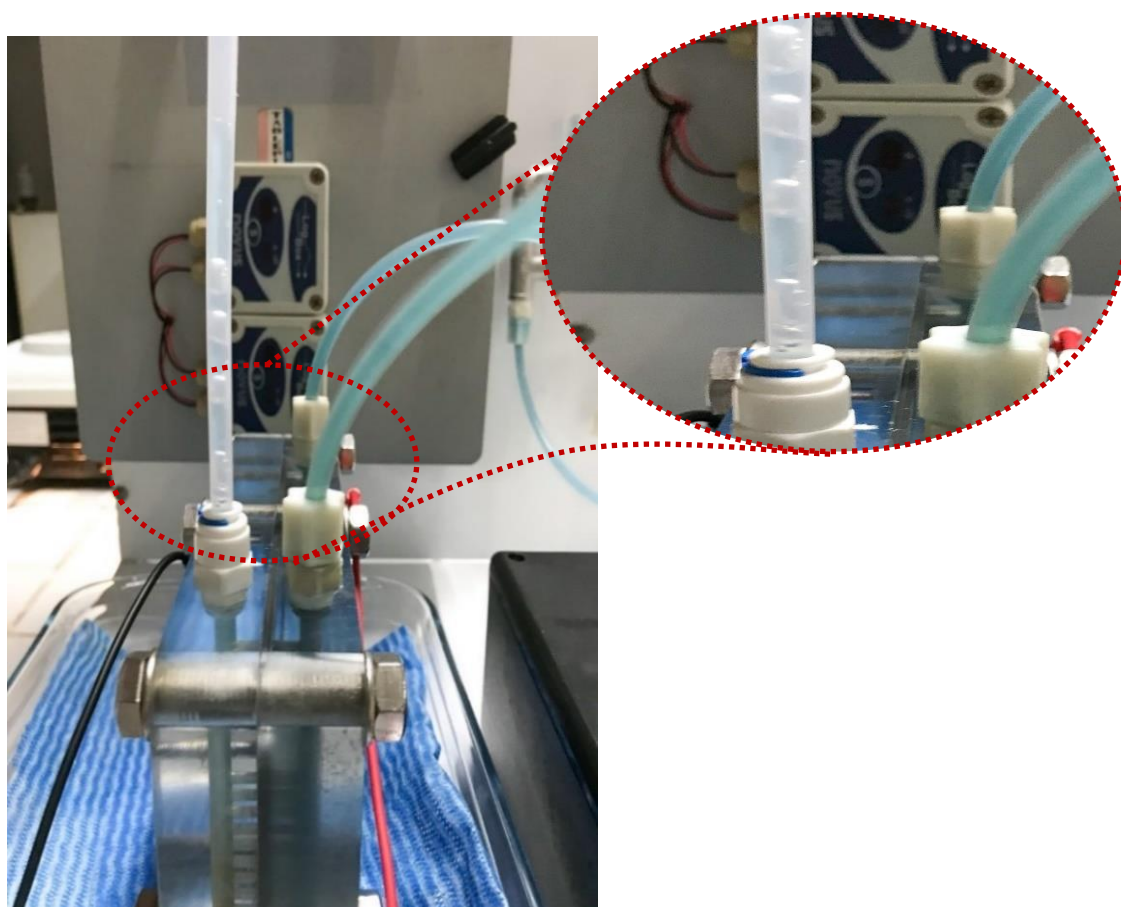


Figura 53 - Formação de bolhas de ar no permeado da célula de teste

Fonte: Elaborado pelo autor.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (ETAPA 2)

#### 5.15 Ensaios de oxidação Eletroquímica (Etapa 2)

Nessa seção são apresentados os resultados de oxidação eletroquímica na remoção do corante azul de metileno - MB e vermelho congô - CR, após as alterações feitas na célula de teste. Nessa etapa, os ensaios foram conduzidos com duas soluções eletrolíticas: água (a) e solução de KCl 0.1M (b), portanto, dois cenários para cada corante. Além disso, as equações cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram aplicadas. Assim, a porcentagem de remoção de MB no cenário (a), e a vazão correspondente a uma densidade de corrente para o intervalo avaliado são representadas na Figura 54 a - b, respectivamente, e os valores experimentais com os pontos discretos no modelo cinético mostrado abaixo na Figura 54 c - d.

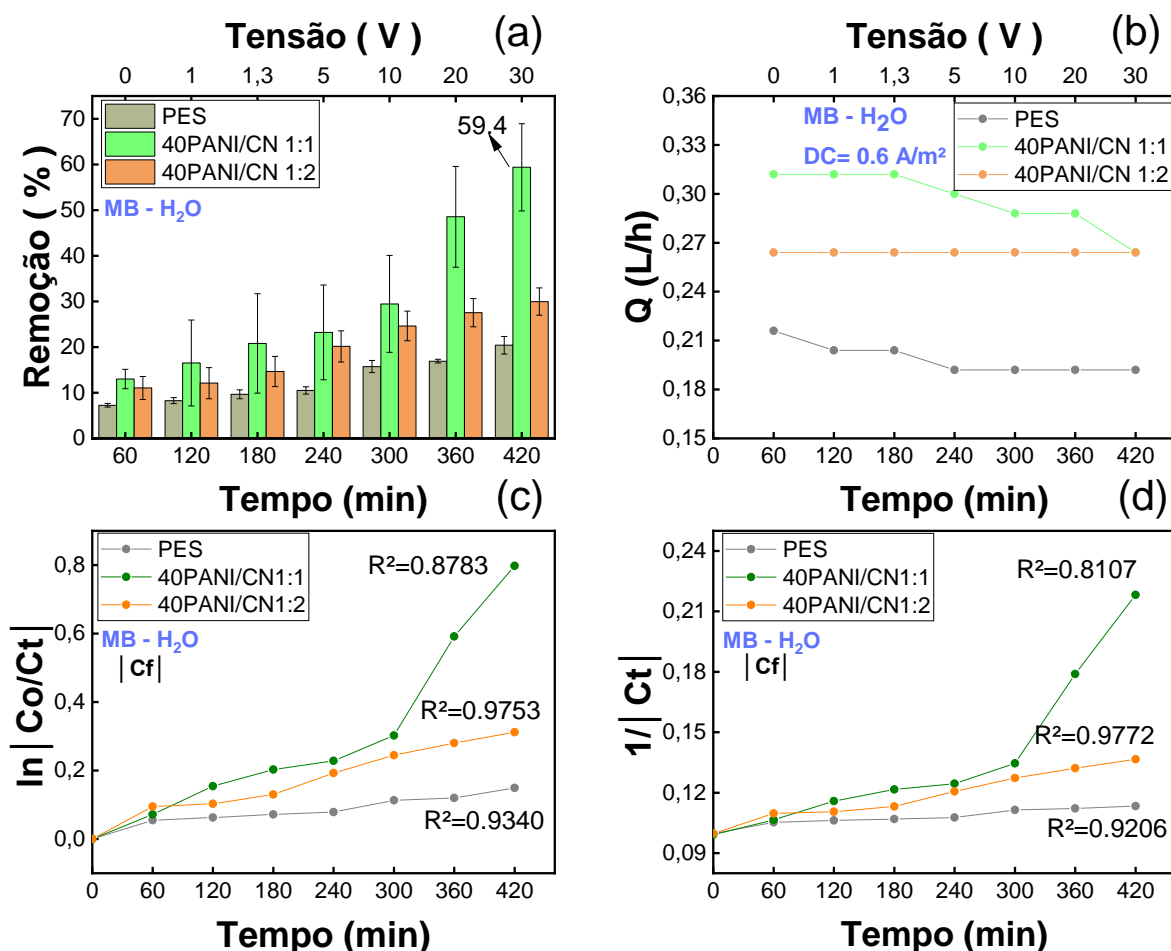


Figura 54 - Remoção do MB (%) (a), comportamento da Q(L/h) no tempo (b), estudo cinético de pseudo-primeira ordem (c) e pseudo-segunda ordem (d) - (condições do ensaio MB: 10 mg/L, pH: 6.8, eletrólito: H<sub>2</sub>O e DC: 0.60 A/m<sup>2</sup>).

Fonte: Elaborado pelo autor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (ETAPA 2)

---

Conforme evidenciado na Figura 54 - a, a composição 40PANI/CN 1:1 apresentou uma remoção significativa de  $59,4\% \pm 9,6$  do corante MB por meio da oxidação, quando submetida a uma tensão de 30V. Além disso, foi avaliada uma tendência crescente na oxidação do MB quando a tensão foi aumentada para além de 5V. Posteriormente, foi observado um leve declínio na vazão ao longo do tempo na membrana de PES pristina e na 40PANI/CN 1:1, conforme demonstrado na Figura 54 - b. Esse padrão difere da composição 40PANI/CN 1:2, onde a vazão permaneceu constante desde o início até o final após 7 horas de teste.

A Figura 54 c – d, mostram que o modelo cinético de primeira e segunda ordem obtidos para o cenário (a) foi semelhante nas condições otimizadas da célula, e com base nos valores de  $R^2$ , a cinética de pseudo-primeira ordem teve melhor resposta para as três composições. Em essência, o modelo cinético utilizado revela que a oxidação do MB aumentou com o tempo, variando-se a tensão e fixando a densidade de corrente a  $0,6 \text{ A/m}^2$ .

Como base no resultado do cenário dois (b) ilustrado na Figura 55, foi observado que em solução de KCl 0.1M a remoção do corante MB aumentou significativamente em comparação ao cenário (a), com a maior remoção de  $97,2\% \pm 1,0$ , atribuída a amostra 40PANI/CN 1:1 em tensão de 30V. Além disso, as vazões apresentaram comportamento semelhante nos dois cenários, sendo a membrana com maior vazão, também foi a composição com maior adição de argila 40PANI/CN 1:2,  $Q_{\text{média}} = 0,38 \text{ L/hora}$ , enquanto a PES e 40PANI/CN 1:1 tiveram vazões médias de  $0,23 \text{ L/hora}$  e  $0,26 \text{ L/hora}$ , respectivamente.

Além disso, foi observado que para as mesmas condições de operação do sistema eletroquímico, a membrana 40PANI/CN 1:2 manteve normalidade na produção de fluxo do início ao fim do teste, e sugere que para os diferentes cenários que a argila contribuiu significativamente para atenuar os efeitos de saturação do corante na superfície da membrana, atribuindo-lhe maior estabilidade quanto a produção de água. No entanto, a partir das comparações páreas em ambos os cenários, a composição com maior eficiência de remoção foi a 40PANI/CN1:1, ou seja, demonstrou maior potencial de aplicação, tanto em termos de vazão produzida, quanto para a qualidade do efluente tratado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (ETAPA 2)

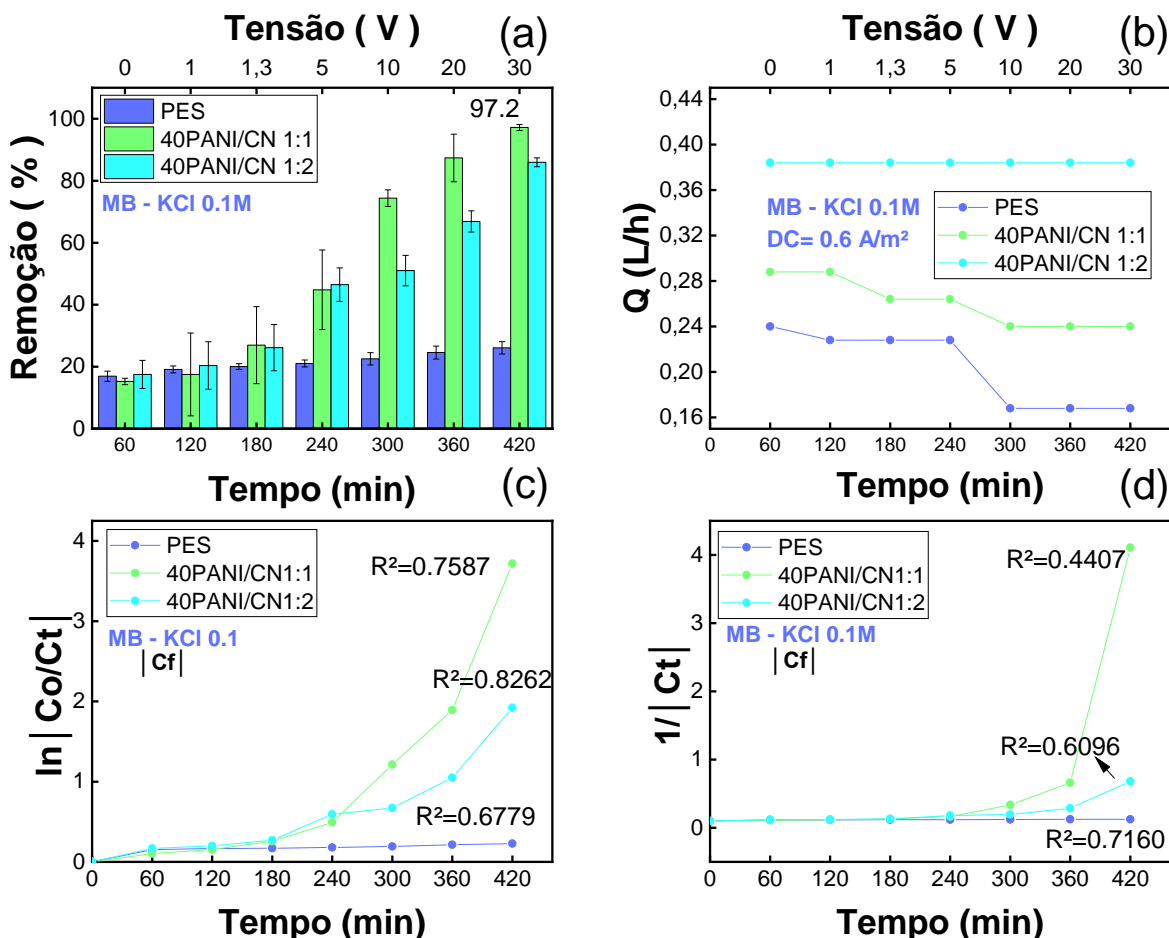


Figura 55 - Remoção do MB (%) (a), Comportamento da Q(L/h) no tempo (b), Estudo cinético de pseudo-primeira ordem (c) e pseudo-segunda ordem (d) - (condições do ensaio MB: 10 mg/L, pH: 6.8, eletrólito: KCl 0.1M e DC: 0.60 A/m²).

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 55 c - d, mostram que os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem obtidos para solução com KCl foi semelhante ao cenário (a), e com base nos valores de  $R^2$ , também atendeu melhor ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Quanto a remoção do corante CR apresentados na Figura 56 e Figura 57, foi observado em ambos os cenários que as membranas apresentaram maiores remoções via oxidação em comparação ao MB, mesmo em tensões inferiores a 10V. Esse comportamento sugere que o vermelho congo possui carga mais negativa do que o azul de metileno. Dessa forma, o resultado pode ser explicado pelo aumento da força de repulsão entre as moléculas do corante e as membranas avaliadas, que irão

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (ETAPA 2)

repelir mais fortemente as moléculas de CR e, assim, aumentar a rejeição desse corante mesmo em tensões menores que 5V.

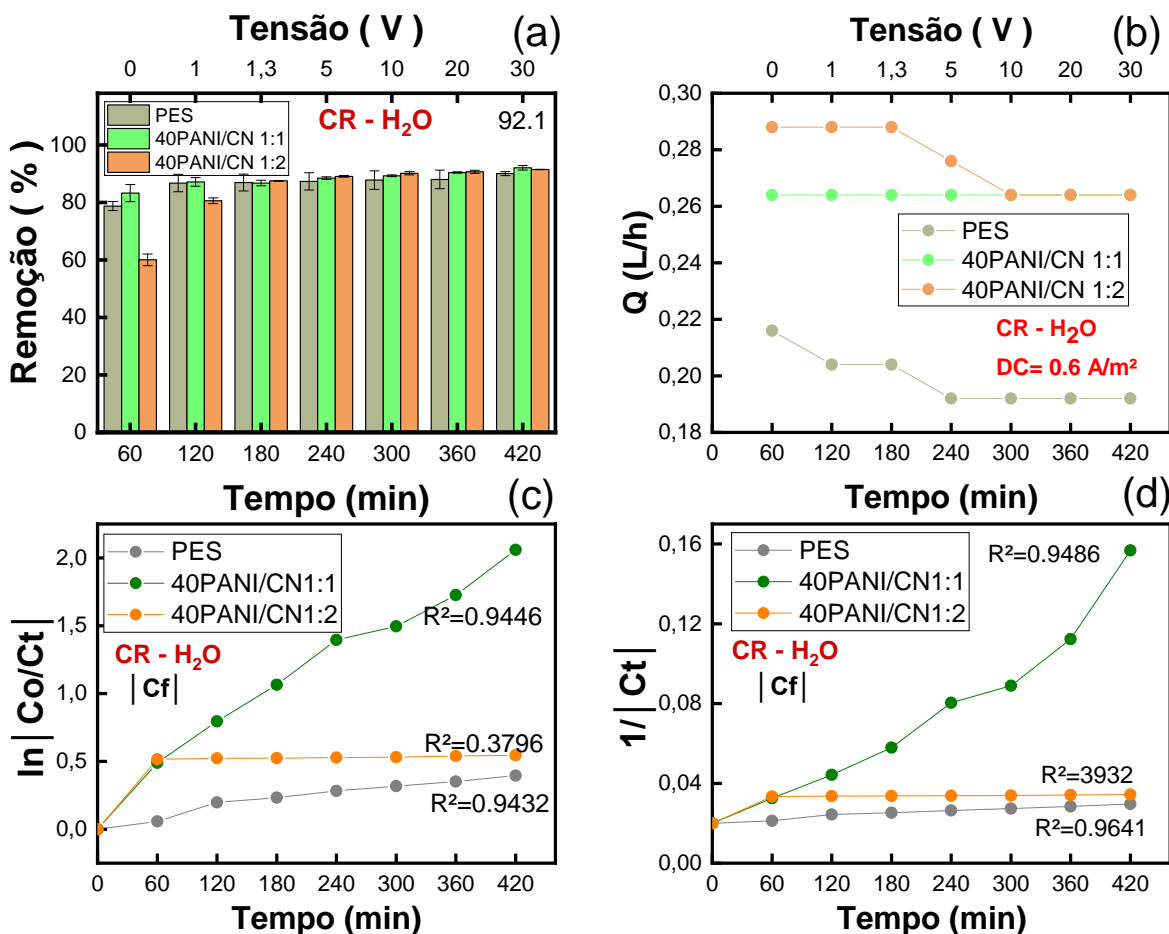


Figura 56 - Remoção do CR (%) (a), comportamento da Q(L/h) no tempo (b), estudo cinético de pseudo-primeira ordem (c) e pseudo-segunda ordem (d) - (condições do ensaio CR: 50 mg/L, pH: 6.8, eletrólito: H<sub>2</sub>O e DC: 0.60 A/m<sup>2</sup>).

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 56 e 54 - c e d, revelam que o modelo cinético de primeira e segunda ordem obtidos para o cenário com H<sub>2</sub>O e KCl 0.1M foi diferente ao observado na oxidação do MB, e com base nos valores de R<sup>2</sup>, a cinética de pseudo-segunda ordem teve melhor resposta para as três composições. Em essência, o modelo cinético descreve que a oxidação do CR foi mais rápida do que o MB nas mesmas condições de operação da célula eletroquímica, conforme apresentado na Tabela 15.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (ETAPA 2)

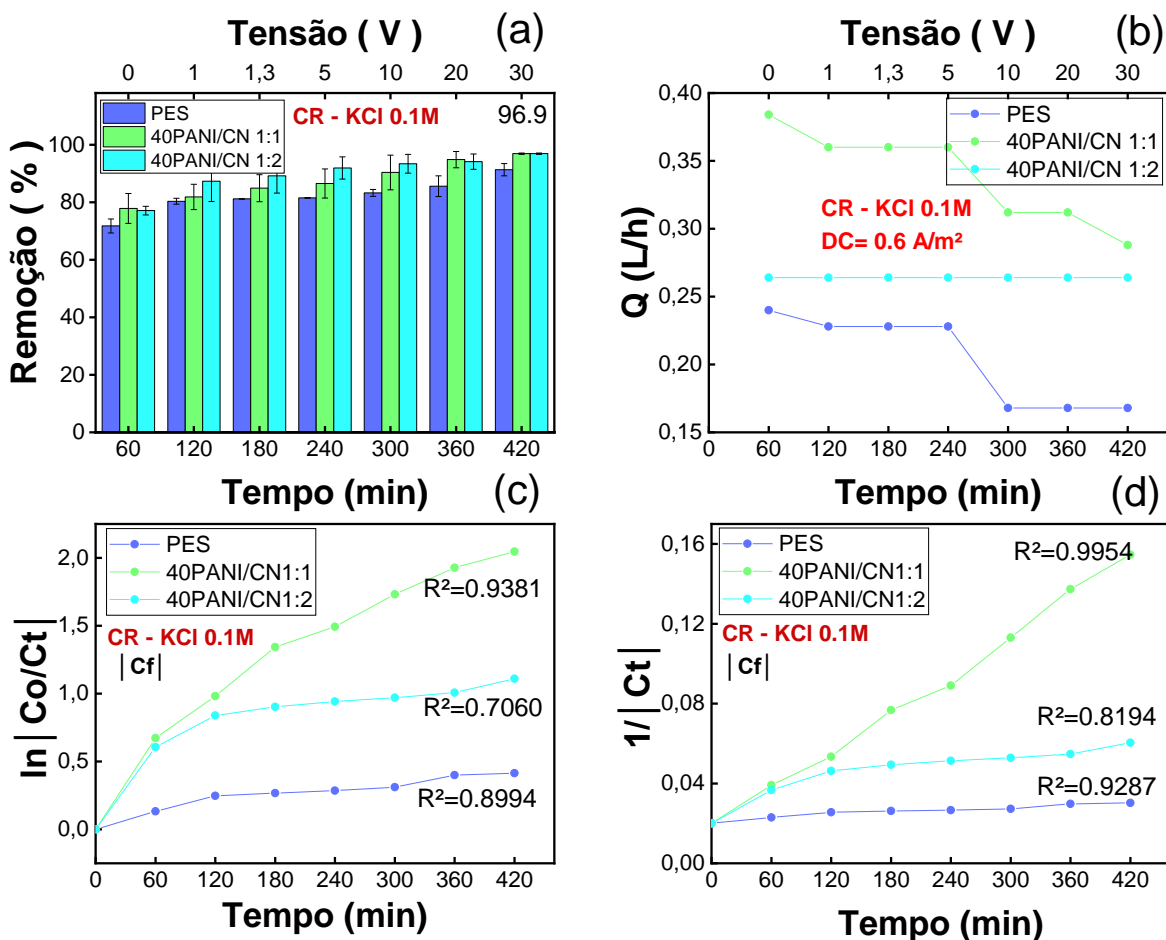


Figura 57 - Remoção do CR (%) (a), Comportamento da Q(L/h) no tempo (b), Estudo cinético de pseudo-primeira ordem (c) e pseudo-segunda ordem (d) - (condições do ensaio CR: 50 mg/L, pH: 6.8, eletrólito: KCl 0.1M e DC: 0.60 A/m²).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em consonância com os resultados de oxidação apresentados nesta seção, ao considerar as constantes de velocidade de reação do modelo cinético aplicado e apresentadas na Tabela 15, pode-se observar que a velocidade de reação na oxidação dos corantes foi significativamente maior para a composição 40PANI/CN 1:1, em ambos os cenários. Além disso, destaca-se que a constante  $K = \text{min}^{-1}$  para os dois modelos apresentou os maiores valores no cenário (b), em solução de KCl 0.1M. Esse comportamento decorre da menor resistência da membrana em solução eletrolítica, conforme identificado nos espectros de EIE. Os valores de resistência na transferência de carga diminuíram com a adição de PANI/CN, favorecendo a mobilidade elétrica nas reações de oxirredução em solução eletrolítica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (ETAPA 2)

Tabela 15 - Constante de velocidade da reação de oxidação dos corantes MB e CR em diferentes soluções eletrolíticas.

Condição do Ensaio	MB - K ( $10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ )				CR - K ( $10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ )			
	H <sub>2</sub> O	KCl 0.1M	H <sub>2</sub> O	KCl 0.1M	H <sub>2</sub> O	KCl 0.1M	H <sub>2</sub> O	KCl 0.1M
Amostra	1ª ordem		2ª ordem		1ª ordem		2ª ordem	
PES	2.5	3.8	0.2	0.2	6.6	6.9	2.8	5.1
*Relação: KCl/H <sub>2</sub> O	1.5		1.1		1.0		1.8	
40PANI/CN 1:1	13.3	62.0	0.3	25.8	34.3	34.1	1.9	114.0
*Relação: KCl/H <sub>2</sub> O	4.7		77.3		1.0		61.6	
40PANI/CN 1:2	5.2	32.0	0.1	1.3	9.1	18.5	3.3	115.6
*Relação: KCl/H <sub>2</sub> O	6.2		14.1		2.0		34.8	

NOTA1: \* Quantas vezes K foi maior entre as soluções KCl 0.1M e H<sub>2</sub>O

Os resultados gerais acima sugerem que a composição 40PANI/CN 1:1 teve melhor desempenho global nos ensaios eletroquímicos nas diferentes soluções eletrolítica. Além disso, com base no desempenho de alguns trabalhos projetados para remoção de corantes apresentados na Tabela 16, foi possível estabelecer algumas relações de causa e efeito sobre os fatores que corroboram para o desempenho desse processo, bem como, justificar os valores de remoção obtidos nesse trabalho, correlacionando em paralelo aos valores encontrados literatura.

No âmbito geral da remoção de contaminantes por meio da oxidação eletroquímica, observa-se em estudos preliminares que, em sua maioria, foram conduzidos em células eletroquímicas com áreas significativamente menores em comparação com aquela utilizada neste estudo. A diferença de escala foi substancial, com ordens de magnitude variando entre 4,3 e 40,8 vezes menor do que a área da célula deste trabalho. Essa disparidade sugere que, ao considerar os resultados em um contexto de escala maior, o modelo cinético e os dados experimentais possuem uma maior probabilidade de serem reproduzidos e validados em condições reais.

Os autores DAI *et al.*, 2016; SHARAN *et al.*, 2023; e YANG *et al.*, 2016 bordam outro aspecto importante a ser explorado em relação aos resultados de oxidação: a influência da densidade de corrente (DC) na remoção de corantes. Indicam que a DC é uma variável de processo dominante entre outras para a oxidação eletroquímica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (ETAPA 2)

Em geral, o processo redox para a oxidação do MB e CR depende da taxa de oxidação da água na superfície da membrana, o que resulta na formação do radical hidroxila. Esse mecanismo justifica a elevada remoção dos corantes nas composições avaliadas.

Além disso, a densidade de corrente (DC) de 0,06 mA/cm<sup>2</sup>, equivalente a 0,6 A/m<sup>2</sup>, aplicada nos ensaios da Etapa 2, revelou-se significativamente menor em comparação com os estudos mencionados na Tabela 16, com uma diferença de ordem de grandeza variando entre 167 e 2000 vezes menor. Em outras palavras, com base nas condições experimentais estabelecidas, é plausível inferir que o consumo específico de energia eletroquímica (*Electrochemical Specific Energy Consumed, ECSEC*) para a oxidação dos corantes será consideravelmente inferior em comparação com os trabalhos referenciados.

Tabela 16 - Remoção do corante MB e CR através de membranas modificadas

Membrana Tipo	Rejeição		Tensão (V)	Fluxo (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup> )	Área (m <sup>2</sup> )	Duração (horas)	Referência
	MB%	CR%					
N30F	40	100	30	3.8 ± 0.8	0.00385	2	(BUONOMENNA <i>et al.</i> , 2007)
PF45	100	20	30	5 ± 2	0.00385	2	(BUONOMENNA <i>et al.</i> , 2007)
PP-PEI- CMCNa	/	99.4	/	5.7	0.00314	3	(CHEN <i>et al.</i> , 2015)
CA-MWCNT	/	99.2	/	19.56	/	03:20	(JIE <i>et al.</i> , 2015)
PVDF-GO- Ni	/	98.02	30	38.39	0.0012	/	(ZHAO <i>et al.</i> , 2019)
PAN-g-PEO	/	96	/	85 ± 25	0.00134	1-3	(ASATEKIN; OLIVETTI; MAYES, 2009)
PANI/PI/ poliamida	100	/	10	/	0.0004	/	(LIU <i>et al.</i> , 2021b)
DEA-PA- TFC	99.8	99.6	/	31.5	/	1-3	(LIU <i>et al.</i> , 2017b)
PES- PANI/CN	97.2	96.9	30	156 ± 18	0.01632	1-7	Esse Trabalho

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (ETAPA 2)

---

Sobre a permeabilidade média das composições com PANI/CN de 155,84 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>, a ordem de grandeza foi 1,8 e 41 vezes maior em comparação aos trabalhos referenciados na Tabela 16. Nesse contexto, os valores de remoção obtidos nesse trabalho passam a ser competitivos aos resultados apresentados pelos autores (BUONOMENNA *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2021b; ZHAO *et al.*, 2019), ao se considerar as variáveis de operação como DC e permeabilidade, que nesse estudo a DC foi significativamente menor, enquanto a permeabilidade foi maior.

Por fim, ainda é destacado na literatura a preocupação sobre a permeabilidade dessas membranas contendo agentes condutores (XU *et al.*, 2018). Os autores observaram que, devido ao aumento na densidade de corrente, a membrana inchava levemente, resultando em uma redução na permeabilidade, sugerindo que esse tipo de aplicação requer uma investigação mais detalhada para uma melhor interpretação, que permitirá uma compreensão mais completa dos fenômenos relacionados à influência da condutividade sobre o fluxo nas membranas poliméricas.

#### 5.16 Permeabilidade

A permeabilidade média das membranas à água pura foi uma análise empregada para avaliar o desempenho de permeado, ou seja, a capacidade de produção em termos de área e pressão, e os resultados obtidos são exibidos na Figura 58 e na Tabela 25 – ANEXO B.

Os resultados de permeabilidade foram obtidos somente para as composições com PANI/CN, uma vez que as membranas modificadas com PANI apenas romperam durante a etapa de compactação na célula de teste. Esse comportamento avaliado também foi observado por PIAIA (2017), onde as membranas com PANI apresentaram menor resistência mecânica e maior porosidade aparente.

Outro aspecto relativo às composições com PANI apenas, foi a ocorrência de nucleação do aditivo quando em maior proporção. Nesse caso, a aglomeração do aditivo pode ter favorecido à criação de macro vazios e a formação de irregularidades nas regiões mais pobres em polímero, isto é, condições que comprometem a resistência mecânica, como foi apresentado na Figura 37 - a. No entanto, foi avaliado



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: PERMEABILIDADE, MWCO E QUALIDADE DA ÁGUA

que a incorporação da nanoargila atribuiu melhor comportamento mecânico às membranas, visto que foi possível a realização dos testes de permeabilidade apenas nas composições com o compósito PANI/CN.

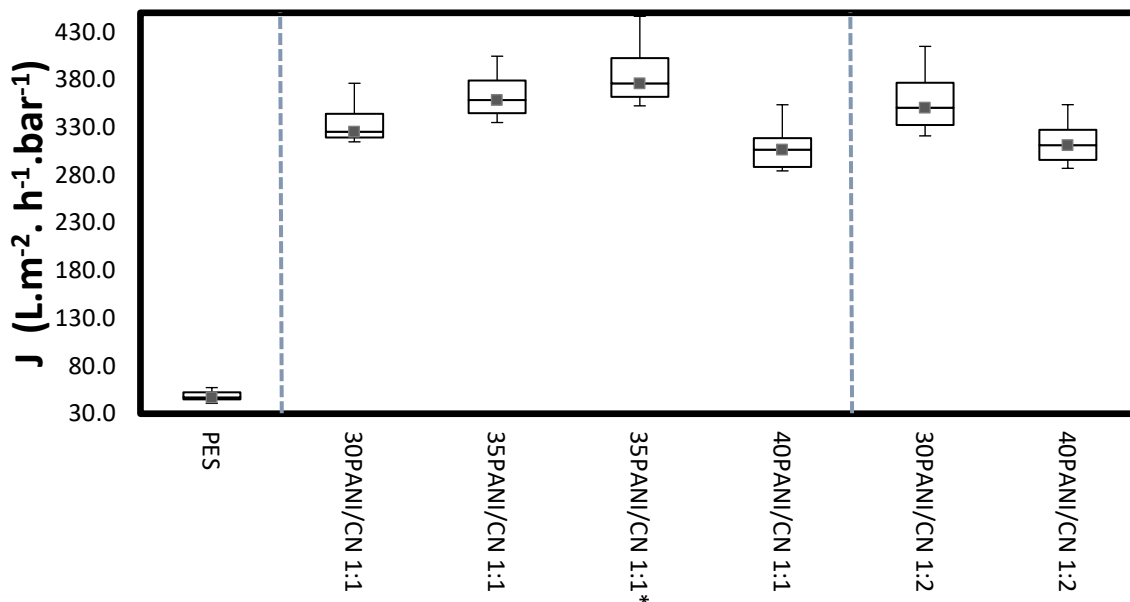


Figura 58 - Desempenho de permeabilidade das membranas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A membrana que registrou a maior permeabilidade foi a 35PANI/CN 1:1, com um valor de  $385,17 \pm 18,74 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  e um Pvalor  $< 0,05$ , indicando que o fluxo médio foi aproximadamente 8 vezes maior em comparação com o controle, que apresentou permeabilidade de  $48,6 \pm 18,69 \text{ L/m}^2.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ , conforme ilustrado na Figura 58. Esse comportamento observado pode ser atribuído ao aumento da porosidade calculada. Dessa forma, a correlação de Pearson mostrou-se positiva entre porosidade e permeabilidade, com um coeficiente de correlação de  $(r= 0,63)$  para as composições PANI/CN 1:1 e  $(r= 0,84)$  para as membranas com PANI/CN 1:2.

Assim, os resultados gerais obtidos com as membranas modificadas com PANI/CN revelaram uma tendência de permeabilidade semelhante aos estudos de LIU *et al.*, (2016) e NASSERI *et al.*, (2018). Esses autores observaram que as membranas de PVDF com PANI e PES com OG, respectivamente, apresentaram um aumento na

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: PERMEABILIDADE, MWCO E QUALIDADE DA ÁGUA

permeabilidade à medida que a concentração dos aditivos aumentava, o que resultava em uma maior porosidade.

#### 5.17 Massa Molar de Corte

A Massa Molecular de Corte (*Molecular Weight Cut-Off*, MWCO) é definida como o soluto rejeitado pela membrana em um nível de 90%, e foi determinada apenas para cinco composições de membranas nesse estudo. Assim, o percentual médio de rejeição para um referencial molecular de PEG foi apresentado na Figura 59, com o propósito de examinar a influência dos aditivos na capacidade de rejeição diante do aumento significativo da permeabilidade das membranas com PANI/CN. Além disso, o experimento foi conduzido com uma permeabilidade média entre 30 e 34 L.m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup> para todas as amostras.

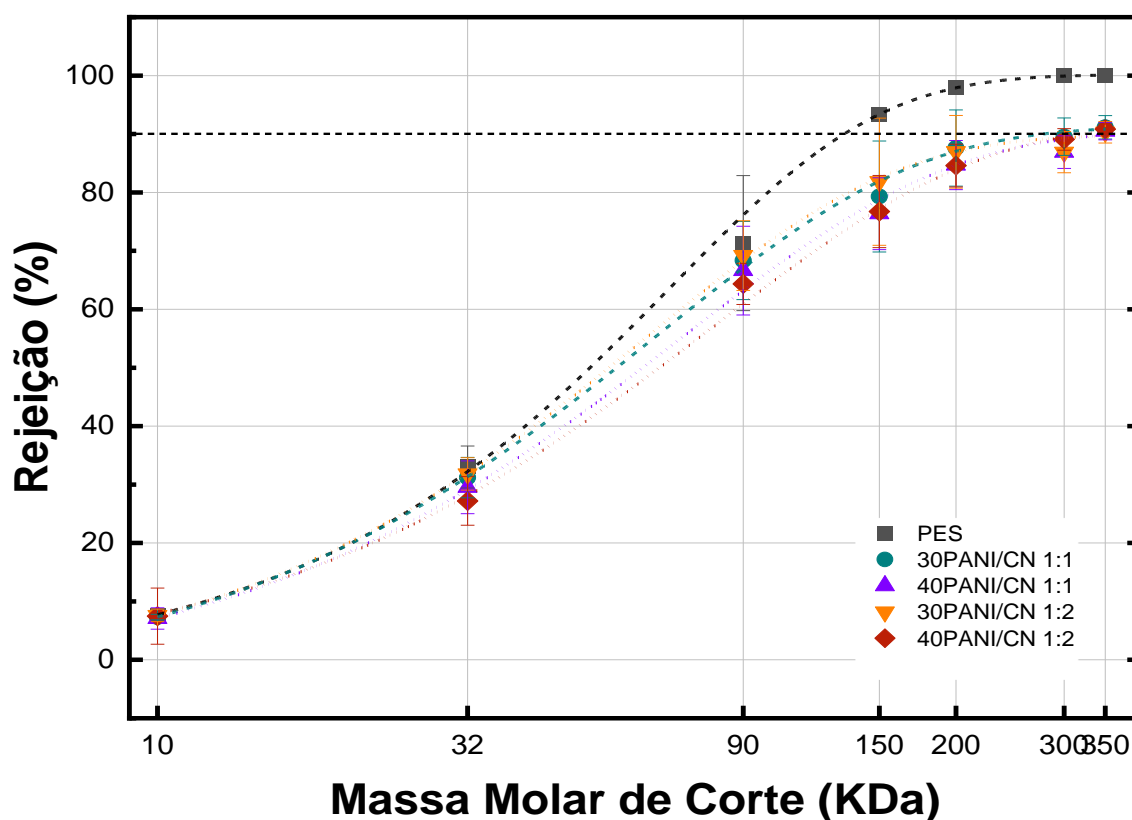


Figura 59 - Desempenho de Massa Molar de Corte.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: PERMEABILIDADE, MWCO E QUALIDADE DA ÁGUA

---

Avaliando o perfil das curvas em ajuste sigmoide na Figura 59, a MWCO obtido para PES pristina ficou entre 130 e 150 KDa, enquanto todas as composições com PANI/CN (1:2 e 1:2) atingiram valores maiores que 150 KDa para o referencial de 90% de rejeição, com MWCO entre 320 e 350 KDa, esses valores foram obtidos através da extrapolação do perfil sigmoidal.

Com base nos resultados de MWCO, as membranas modificadas com PANI/CN podem ser classificadas como membranas de microfiltração uma vez que, os 90% de rejeição obtido para as massas moleculares foi superior à 300 KDa. Esse comportamento era esperado, uma vez que a adição dos modificadores em teor de 30 a 40% em massa, aumentou substancialmente o tamanho e distribuição dos poros, conforme discutido no item 5.8, assim como, o desempenho de permeabilidade, que foi significativamente maior em comparação a membrana de PES pristina, e o aumento foi de  $48,6 \pm 18,7$  para  $308,2 \text{ L. m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ .

Para investigar o impacto da tensão elétrica no fluxo e na rejeição, três membranas de cada tipo de composição com PANI/CN foram submetidas à duas soluções de PEG, com pesos moleculares de 90 kDa e 150 kDa. O experimento foi realizado por 1 hora, aplicando tensões de 0V, 10V e 30V. Uma observação importante em relação ao MWCO foi o aumento na rejeição conforme a tensão aumentava, como demonstrado na Figura 60. Em geral, em todas as composições, a rejeição aumentou e a permeabilidade diminuiu com os ajustes na tensão. Houve um aumento nas taxas de rejeição para a solução de 90 kDa, variando de 5,8% a 9,9%, enquanto para a solução de 150 kDa, a variação foi de 1,5% a 6,2%.

A relação observada também foi reportada por (XU *et al.*, 2018), onde os autores discorrem que em alta tensão a PANI alterava a fixação dos agentes dopantes, ou seja, a posição estérica na estrutura do polímero, e que nessa condição poderia inchar a membrana. Isso reduziria o volume vazio dos poros, e por consequência aumentaria a rejeição. Em outras palavras, sugerem uma razão de proporcionalidade ao inchaço com a concentração de PANI. Além disso, apontaram que as variáveis de processo podem ser controladas à medida que se deseja aumentar a eficiência nas rejeições.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: PERMEABILIDADE, MWCO E QUALIDADE DA ÁGUA

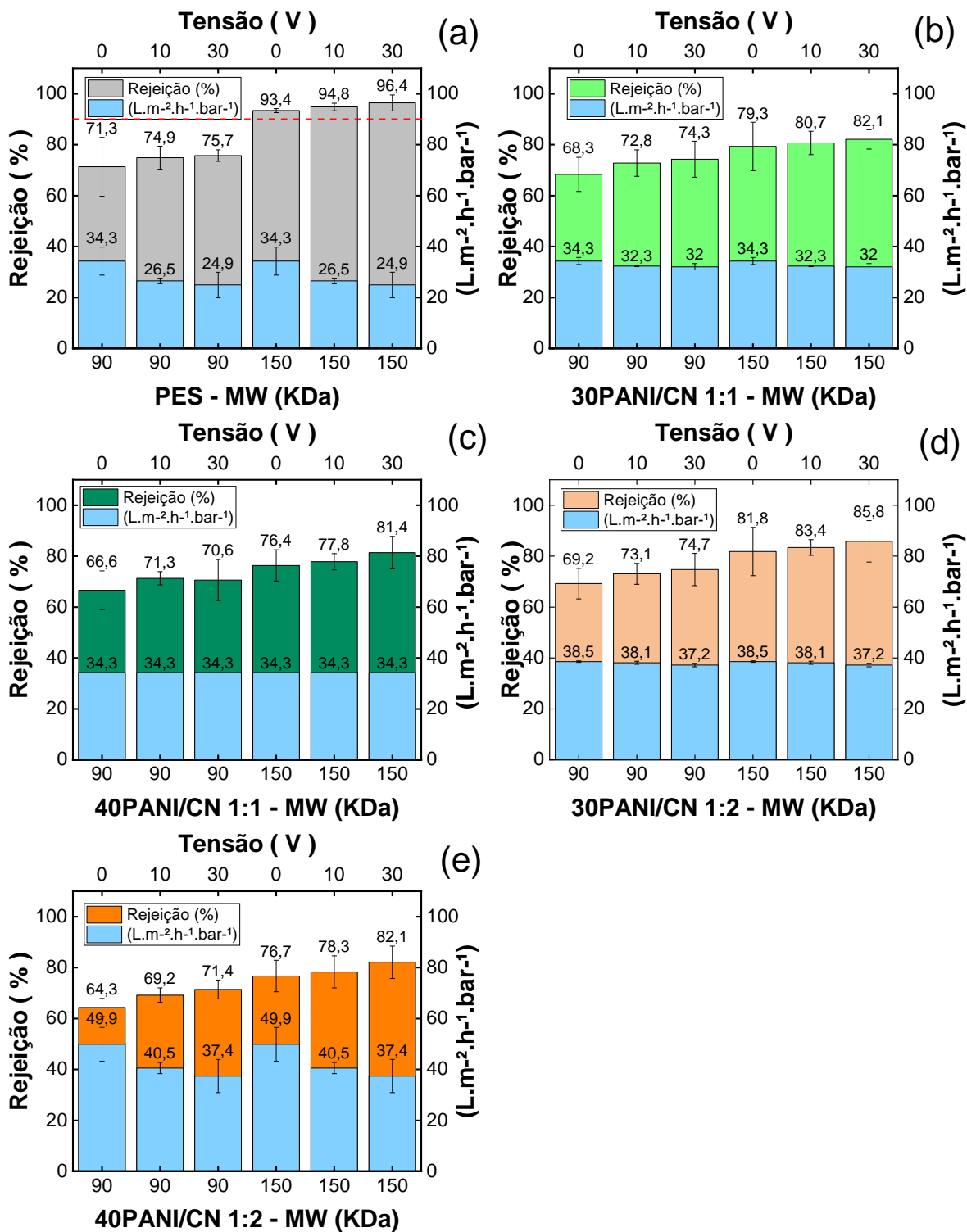


Figura 60 – Rejeição e permeabilidade das membranas sob potencial aplicado de 0V, 10V e 30V, das composições: PES (a), 30PANI/CN 1:1 (b), 40PANI/CN 1:1 (c), 30PANI/CN 1:2 (d), 40PANI/CN 1:2 (e).

Fonte: Elaborado pelo autor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: PERMEABILIDADE, MWCO E QUALIDADE DA ÁGUA

---

Além do aumento das taxas de rejeição, um fenômeno correlato é o efeito de inchamento das membranas poliméricas, conforme descrito por DARVISHMANESH; *et al.*, (2009). Os autores explicam que quando um potencial elétrico é aplicado em membranas porosas, os poros da camada ativa tendem a estreitar-se, tornando a membrana mais restritiva e resultando em maiores taxas de rejeição. Esse fenômeno ilustra a complexa interação entre as propriedades das membranas e os efeitos elétricos durante processos de separação com a atuação de um campo elétrico.

Relativo à tendência observada nos resultados apresentados nessa seção, em convergência às outras análises, foi possível inferir que ainda que se entenda o mecanismo de expansão do polímero como o mais aparente, outros fatores podem potencialmente contribuir para os resultados de *MWCO*, como por exemplo, a carga de superfície que interage com o dipolo da água. Nesse caso, as mudanças de propriedades químicas passam a controlar a seletividade da membrana.

Em geral, embora não tenham sido encontrados na literatura estudos detalhados sobre os fundamentos e mecanismos exatos que governam o ajuste operacional da rejeição em membranas condutivas, algumas explicações e tendências puderam ser inferidas por meio de correlações e analogias. Além disso, outros conhecimentos prévios sobre as propriedades dos materiais e processos foram empregados para embasar a interpretação dos resultados. Nesse sentido, a análise conjunta das caracterizações realizadas permitiu a elaboração da discussão sobre o potencial das membranas condutivas PANI/CN no presente estudo.

#### 5.18 Qualidade da Água

Para avaliar o potencial das membranas com PANI/CN em termos de tratabilidade, foram propostas algumas análises de qualidade microbiológica da água em complementação às exigências relativas aos indicadores apresentados na Portaria Nº888 de 2021. Nas condições de célula proposta nesse estudo, os experimentos foram conduzidos usando água superficial natural da Raia Olímpica da USP, que possui as características apresentadas na Tabela 17. As membranas foram operadas continuamente por 2 horas e a leitura de turbidez, cor, UV<sub>254</sub>, coliformes totais e DQO da alimentação e permeado foram registrados, e após o tratamento foram medidos e

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: PERMEABILIDADE, MWCO E QUALIDADE DA ÁGUA

comparados. Além disso, as composições 40PANI/CN 1:1 e 1:2 foram avaliadas quanto a eficiência de remoção do fármaco paracetamol em ensaios de 1 hora.

Tabela 17 - Parâmetros microbiológico de controle

Padrões Legais de Controle	Portaria do MS Nº 888 de 2021. Anexo 11	Água da Raia Olímpica
COR Aparente (uH)	15	21.7 ± 7.1
Turbidez (NTU) Filtração rápida	≤ 0.3 uT - ≤0.1 uT	10.8 ± 1.8
UV-vis <sub>254</sub> cm <sup>-1</sup>	————	0.13 ± 0.02
pH	6.0 a 9.5	7.0 ± 0.6
Coliformes Totais*	Ausência em 100mL	11 NMP
DQO (mg/L) Alimentação	————	58.3

NOTA 1: § 1º Nos Sistemas e soluções alternativas coletivas de abastecimento de água para consumo humano, supridos por manancial superficial devem realizar análise dos parâmetros Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Oxigênio Dissolvido (OD), Turbidez, Cor Verdadeira, pH, Fósforo Total, Nitrogênio Amoniacal Total e dos parâmetros inorgânicos, orgânicos e agrotóxicos, exigidos neste Anexo.

NOTA 2: CAPÍTULO V - DO PADRÃO DE POTABILIDADE § 12º: Para SAA e SAC com tratamento por filtração em membrana, deve-se obter um efluente filtrado com turbidez menor ou igual a 0,1 uT em pelo menos 99% das medições realizadas no mês.

NOTA 3: § 7º Quando a média aritmética da concentração de oocistos de *Cryptosporidium* spp. for maior ou igual a 1,0 oocisto/L no(s) ponto(s) de captação de água, deve-se obter efluente em filtração rápida com valor de turbidez menor ou igual a 0,3 uT em 95% (noventa e cinco por cento) das amostras mensais ou uso de processo de desinfecção que comprovadamente alcance a mesma eficiência de remoção de oocistos.

NOTA 4: UV-VIS 254 é um Indicador de compostos solúveis de fácil monitoramento em laboratório

\*Art. 56, ANEXO 1- Para SAA e SAC Na saída do tratamento Coliformes totais Ausência em 100 mL.

No que se refere a eficiência de remoção dos padrões monitorados nessa seção, foi avaliado que o aumento na tensão teve significativa influência sobre a eficiência na remoção de cor e UV<sub>254</sub>, ou seja, a fração solúvel dos contaminantes. Os resultados apresentados na Figura 61 a - b, evidenciaram novamente a composição 40PANI/CN 1:1 com as maiores remoções na tensão de 30V, equivalentes à 69,8% e 76,5% para cor e UV<sub>254</sub>, respectivamente. O resultado observado converge com os valores de oxidação apresentados na seção 5.14 e 5.15, a mesma composição apresentou os melhores desempenhos quanto a oxidação dos corantes MB e CR.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: PERMEABILIDADE, MWCO E QUALIDADE DA ÁGUA

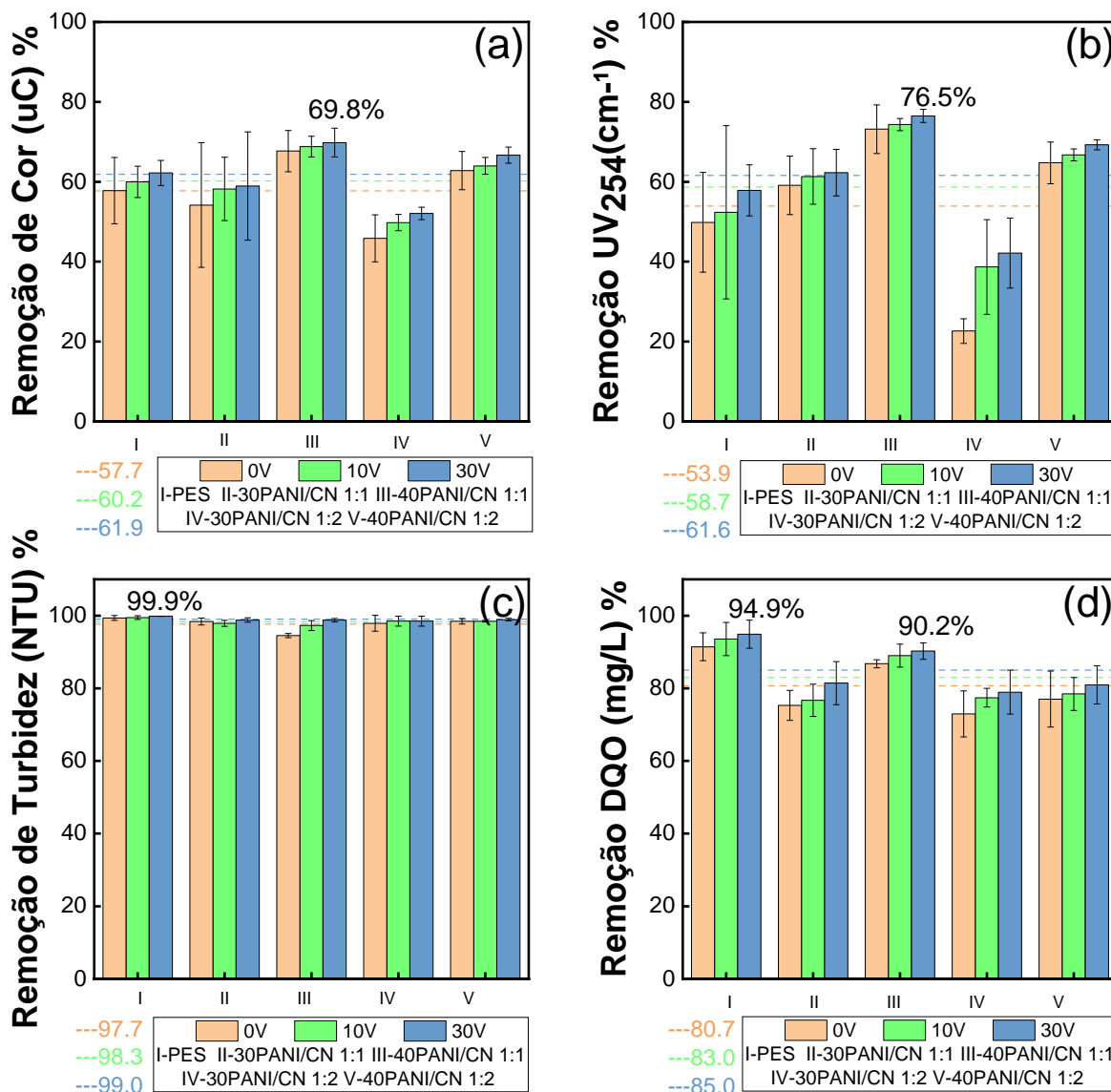


Figura 61 - Eficiência de remoção: Cor (a), UV<sub>254</sub> (b), Turbidez (c), e DQO (d).  
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ainda no que se refere o desempenho da amostra 40PANI/CN 1:1, a composição teve a segunda maior remoção de DQO com 90,2% ± 2,3, sendo que o maior valor foi atribuído a amostra de PES puro com 94,9% ± 3,9. O comportamento de ambas as composições pode ter dois direcionamentos que justifique os desempenhos. Ou seja, era de se esperar que a membrana PES, mais restritiva de acordo com o resultado de MWCO, também apresentasse maior rejeição a fração de sólidos suspensos ao ser comparada as composições com PANI/CN. O outro aspecto, pode ser direcionado

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: PERMEABILIDADE, MWCO E QUALIDADE DA ÁGUA

---

às propriedades do compósito PANI/CN na razão 1:1, que teve melhor estabilidade nas análises de oxidação eletroquímica como apresentado anteriormente.

De modo a se compreender a contribuição sinérgica entre PANI e CN, que podem simultaneamente ancorar íons de metais pesados e substâncias orgânicas de acordo com (DE BARROS *et al.*, 2015; FERREIRA *et al.*, 2014), o compósito PANI/CN atua como catalisador foto eletroquímico e um adsorvente para sequestrar e oxidar esses compostos através dos sítios catalíticos, como identificados anteriormente na análise de MEqV. Ou seja, na presença de uma densidade de corrente, essa característica é potencializada na superfície condutora. Assim, justificaria o aumento nas remoções com o ajuste de tensões maiores em todos os padrões avaliados, conforme apresentados na Figura 61 e Tabela 18.

De acordo com os valores de turbidez apresentados na (Figura 61 - c), a remoção média foi  $97,7\% \pm 1,9$  em todas as composições na tensão de 0V, e conforme o ajuste na tensão de 10V e 30V, a remoção aumentou de  $98,3\% \pm 0,8$  para  $99,0\% \pm 0,5$ , respectivamente. O comportamento pode ser interpretado através da ação da repulsão eletrostática, que sob ação de campo elétrico, polariza a membrana e contribui para afastar os solutos dessa superfície polarizada, como também observado por (GAO *et al.*, 2018). Os autores discutiram sobre essa tendência de comportamento ao testar membranas condutivas à base de carbono com catalisador de  $MnO_2$ , submetidas ao tratamento de águas residuárias em sistema bioeletroquímico (*Bio-electrochemical System, BES*).

Quanto a contagem de Coliformes Totais, a remoção foi de 100% para todas as composições nas diferentes tensões aplicadas, conforme exibido na Tabela 18



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: PERMEABILIDADE, MWCO E QUALIDADE DA ÁGUA

Os estudos de desinfecção, discorrem que no processo de oxidação eletroquímica a inativação dos microrganismos é elevada quanto maior for o potencial das espécies oxidativas ( $\bullet\text{OH}$ ) geradas no sistema. Ou seja, a desinfecção ocorre à medida que os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) degradam os poluentes orgânicos, principalmente via abstração de hidrogênio e hidroxilação, enquanto no processo de desinfecção por cloro, os radicais de cloro abstraem o hidrogênio e oxidam o eletrodo de cloro (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2008; ZHANG *et al.*, 2023).

MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS (2008), observaram que, embora o potencial redox do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH} = 2,8 \text{ V}$ ) seja superior ao do íon cloreto ( $\text{ClO}^- = 1,6 \text{ V}$ ), este último possui uma reatividade maior com ácido benzóico e fenol, que na prática são os agentes responsáveis pela inativação do coliforme. No entanto, a oxidação de poluentes orgânicos pelos radicais de cloro pode gerar subprodutos clorados, o que levanta preocupações devido ao potencial risco à saúde humana.

Tabela 18 - Padrões de qualidade obtidos após o tratamento com as membranas.

Composições	Cor (uC)			UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )		
	0V	10V	30V	0V	10V	30V
PES	6.3±1.5	6.0±0.7	5.7±0.6	0.064±0.015	0.060±0.030	0.054±0.008
30PANI/CN 1:1	8.3±2.9	7.7±1.0	7.4±2.2	0.043±0.010	0.041±0.009	0.040±0.008
40PANI/CN 1:1	10.7±2.1	10.3±1.0	10.0±1.5	0.039±0.012	0.037±0.001	0.034±0.004
30PANI/CN 1:2	8.7±1.2	8.0±0.4	7.7±0.3	0.082±0.004	0.065±0.015	0.061±0.011
40PANI/CN 1:2	9.7±1.5	9.4±0.7	8.7±0.7	0.046±0.003	0.044±0.005	0.041±0.005

Composições	Turbidez (NTU)			DQO (mg/L)		
	0V	10V	30V	0V	10V	30V
PES	0.08±0.10	0.06±0.08	0.02±0.00	5.0±3.9	3.7±4.6	3.0±3.9
30PANI/CN 1:1	0.25±0.09	0.23±0.01	0.14±0.08	14.4±4.1	13.6±4.4	10.8±5.9
40PANI/CN 1:1	0.64±0.08	0.32±0.20	0.15±0.07	15.8±6.3	13.2±2.6	12.3±6.0
30PANI/CN 1:2	0.16±0.20	0.11±0.13	0.11±0.13	7.7±1.1	6.4±3.2	5.7±2.3
40PANI/CN 1:2	0.17±0.11	0.15±0.07	0.11±0.06	13.4±7.7	12.6±4.6	11.1±5.2

<b>Coliformes Totais (NMP)</b>	100%: ≤ 1 para todas as composições nas tensões de 0V-10V-30V
--------------------------------	---

Em linha com os conceitos abordados nesta seção, este estudo também visa contribuir para os métodos de desinfecção, propondo a inativação e remoção de microrganismos patogênicos por meio da oxidação eletroquímica, em conjunto com o

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: PERMEABILIDADE, MWCO E QUALIDADE DA ÁGUA

---

processo de separação por membranas. Uma das vantagens desse método é seu baixo consumo energético, permitindo o ajuste modular da tensão aplicada e da densidade de corrente (DC) para otimizar a eficiência de remoção durante a operação, além de dispensar o uso de agentes químicos oxidantes.

Os resultados obtidos na análise de qualidade indicaram que as maiores taxas de remoção foram alcançadas sob tensão de 0V: PES com  $55\% \pm 0,13$ , 40PANI/CN 1:1 com  $37\% \pm 0,09$  e 40PANI/CN 1:2 com  $35\% \pm 0,16$ . Adicionalmente, observou-se uma degradação média mais pronunciada na alimentação final para a composição 40PANI/CN 1:1, com  $9\% \pm 0,03$ .

Quanto à remoção do paracetamol por meio das composições com PES pristina, 40PANI/CN 1:1 e 1:2, conforme ilustrado na Figura 62 a - b - c, revelaram uma tendência: o aumento da tensão de 0V até 30V resultou em uma diminuição na remoção do fármaco no permeado ( $C_p$ ) de todas as composições. Essa observação sugere a possibilidade de que a permeação do contaminante tenha sido facilitada na superfície catódica da membrana com o aumento da tensão. No entanto, um aspecto crucial a ser considerado é que, apesar da menor remoção no permeado, a degradação do paracetamol na alimentação final após 1 hora de ensaio foi maior em tensões mais elevadas, como demonstrado na Figura 62 - d.

Esses resultados ressaltam a necessidade de considerar a polaridade do contaminante e sua interação com uma interface de carga igual ou oposta para se alcançar um equilíbrio entre a eficiência de remoção no permeado e a degradação do contaminante. Dessa forma, será possível otimizar as condições operacionais do sistema eletroquímico para alcançar uma eficiente remoção de fármacos e outros poluentes específicos. Esse equilíbrio se torna ainda mais crucial ao considerar a diversidade de fatores envolvidos, como a polaridade do contaminante em relação à sua carga superficial líquida em uma faixa específica de pH. Nesse sentido, a análise do potencial zeta pode contribuir significativamente para direcionar com mais precisão outras funções operacionais do sistema eletroquímico.

De modo a se compreender o ocorrido com a tendência de permeação do paracetamol nas condições de operação estabelecidas para o ensaio, foi encontrado na literatura que a remoção do paracetamol apresentou melhores desempenhos em superfície

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: PERMEABILIDADE, MWCO E QUALIDADE DA ÁGUA

anódica (PERIYASAMY; MUTHUCHAMY, 2018). De acordo com os autores, os resultados demonstraram que a reatividade eletroquímica do paracetamol é notavelmente melhorada na interface anódica, onde a oxidação do fármaco é deslocada para um potencial mais positivo.

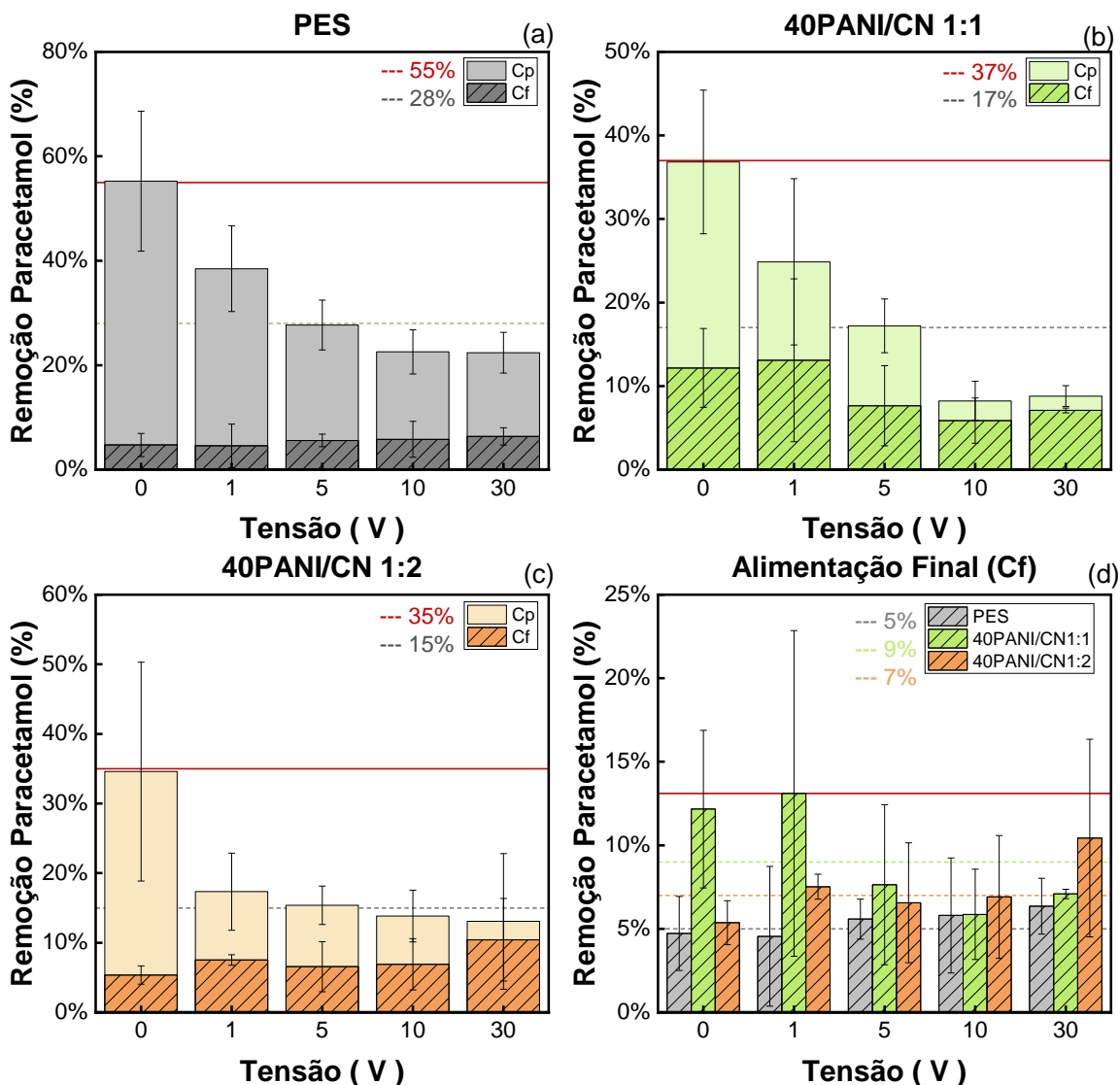


Figura 62 - Remoção do Paracetamol por oxidação eletroquímica das composições: PES (a), 40PANI/CN 1:1 (b), 40PANI/CN 1;2 (c), e degradação na alimentação final Cf de todas as composições (d).

Fonte: Elaborado pelo autor.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: PERMEABILIDADE, MWCO E QUALIDADE DA ÁGUA

---

O comportamento identificado pelos autores durante a análise de voltametria cíclica, sugeriu que a interação  $\pi$ - $\pi$  favoravelmente formada entre as moléculas de paracetamol e os átomos de carbono constituídos no grafite da superfície anódica, somado a contribuição da adsorção pelo catalizador, possivelmente favoreceu o aumento da atividade eletrocatalítica para a oxidação do fármaco (PERIYASAMY; MUTHUCHAMY, 2018).

Outro aspecto relevante sobre a degradação e oxidação de micropoluentes orgânicos, está associado ao pH e a própria densidade de corrente ajustada no sistema concebido para essa finalidade. De acordo com PERIYASAMY; e MUTHUCHAMY, (2018), a eficiência na remoção do paracetamol era melhorada em pH mais ácido, e os valores de remoção registrados pelos autores foram (pH4= 90%, pH6= 85% e pH8= 80%). Além disso, eles observaram que o efeito da densidade de corrente (DC), testada em três configurações de ajustes (3,1, 5 e 7,1 mA.cm<sup>-2</sup>), mostrou que a maior DC foi predominante na eficiência de degradação para o mesmo intervalo de tempo. Em outras palavras, comparada à densidade de corrente de 0,06 mA.cm<sup>-2</sup> utilizada neste trabalho, a diferença foi de aproximadamente 52 vezes menor que a DC aplicada pelos autores PERIYASAMY e MUTCHUCHAMY, (2018). Dessa forma, seria necessário explorar diferentes ajustes na DC para se estabelecer correlações entre os parâmetros de processo e desempenho obtidos aos valores reportados na literatura.

Adicionalmente, um dos objetivos ao avaliar a remoção de fármaco via oxidação eletroquímica, foi contextualizar a complexidade do tema e estabelecer alguns comparativos entre as diferentes rotas tecnológicas que possibilitam o controle e monitoramento a cerca dessa preocupação na saúde pública. Nesse sentido, foi identificado em alguns estudos de escala laboratorial apresentados na Tabela 19, que a eficiência de remoção do paracetamol via degradação eletroquímica, comparada a outras tecnologias de tratamento como ozonização, Foto-Fenton, fotocátalise etc., apresentam algumas vantagens ao se contemplar as variáveis de escala de tratamento e consumo energético em comparação aos outros processos, mas com algumas ressalvas, dado que se faz necessário a modelagem mais precisa do processo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: PERMEABILIDADE, MWCO E QUALIDADE DA ÁGUA

Tabela 19 – Estudo e aplicação de tecnologias destinadas a remoção do paracetamol no tratamento de águas residuárias em escala laboratorial

Processos	Paracetamol	Alimentação	Considerações	Referência
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	1M	Água Deionizada	Mineralização do paracetamol entre 30% e 40%	(ANDREOZZI et al., 2003)
Foto-Fenton	1 mM	Água Deionizada	Nível de mineralização aumentou com o tempo de exposição	(JORDÁ et al., 2011)
Eletro-Fenton	8 mM	Esgoto	O método eletro-Fenton foi mais eficiente na remoção do paracetamol do que o foto-Fenton	(DE LUNA et al., 2012)
Fotocatálise	2 mM	Água Ultrapura	A radiação UVA não degradou o paracetamol, mas a UVC, na presença de TiO <sub>2</sub> teve degradação e mineralização mais rápida	(YANG; YU; RAY, 2008)
Radiólise	10 <sup>-6</sup> mM	Água Destilada	A solução saturada de ar facilitou a remoção do paracetamol por irradiação.	(SZABÓ et al., 2012)
Fotoquímica, eletrólise e foto-eletrólise	96 mg. L <sup>-1</sup>	Água Deionizada	A degradação na presença de UV foi 95% com TiO <sub>2</sub> /RVC/UV e 99% com CuO/TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /RVC/UV.	(ARREDONDO VALDEZ et al., 2012)
Foto-eletroquímico	40 mg. L <sup>-1</sup>	Água pura	A eficiência da degradação do paracetamol foi 86,96%.	(XIE et al., 2016)
Sistema TiO <sub>2</sub> /UV	50 mg. L <sup>-1</sup>	Água Bidestilada	A degradação do paracetamol foi elevada. No entanto, a mineralização não foi completa.	(MOCTEZUMA et al., 2012)
UV/luz solar-TiO <sub>2</sub>	2.65 x 10 <sup>-4</sup> M	Esgoto	A ação das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> e P25 acelerou a fotodegradação e a mineralização foi > 90.	(JALLOULI et al., 2017)
Oxidação Eletroquímica	0.2 mM	Água Milli-Q	O ânodo constituído por Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> apresentou elevada eficiência na oxidação do paracetamol. Além disso, teve excelente nível de mineralização em SO <sub>4</sub> , e baixa mineralização no meio com Cl <sup>-</sup>	(GANIYU et al., 2019)
Oxidação Eletroquímica	0.57 mg. L <sup>-1</sup>	Água desmineralizada	A membrana como catodo não favoreceu a degradação do paracetamol. Ainda assim, o aumento da tensão resultou em maior degradação na alimentação final para as composições PANI/CN.	Este trabalho

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### DESEMPENHO DAS MEMBRANAS: PERMEABILIDADE, MWCO E QUALIDADE DA ÁGUA

---

Ou seja, de acordo com os autores GANIYU *et al.*, (2019); PERIYASAMY; MUTHUCHAMY, (2018), uma das vantagens na oxidação eletroquímica é a formação de oxidantes fortes com baixa demanda energética, de fácil controle e compatibilidade ambiental que possibilitam um ajuste modular nas instalações. Assim, os processos de oxidação eletroquímica têm atraído atenção como uma das tecnologias promissoras para o tratamento de águas residuárias.

Por fim, concluiu-se com base nos resultados apresentados nessa seção e comparado aos valores de literatura, que a eficiência na remoção do paracetamol por oxidação eletroquímica poderia ter um desempenho diferente se a interface de contato com o fármaco ocorresse no lado anódico do sistema eletroquímico. Além disso, foi reportado que a DC teria um comportamento mais dominante na eficiência de degradação do fármaco do que o próprio aumento da tensão elétrica. Nesse sentido, se faz necessário explorar outros ajustes na operação do sistema que possibilite uma comparação paritária aos resultados encontrados na literatura.

### 6. CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou uma abordagem significativa na síntese e caracterização de membranas eletricamente condutoras, as quais foram modificadas com PANI/CN. O objetivo principal foi aprimorar diversas características de desempenho dessas membranas condutivas, incluindo permeabilidade, rejeição e, principalmente, a propriedade anti-incrustante, a qual desempenha um papel crucial na redução dos problemas associados ao "fouling". Além disso, o escopo do trabalho visou validar o potencial dessa tecnologia como uma barreira eficaz para processos de oxidação eletroquímica. Desse modo, criar uma superfície capaz de remover e oxidar os poluentes presentes na fase solúvel.

Na análise dos grupos funcionais realizada pela técnica Raman, observou-se que novas bandas foram identificadas no compósito PANI/CN em comparação com o espectro da PANI pristina. Mesmo na razão PANI/CN 1:2, onde há uma maior adição de nanoargila, algumas bandas características da PANI condutora permaneceram inalteradas. Essa observação evidencia que as concentrações em massa propostas neste estudo ainda garantem estabilidade química da PANI no compósito PANI/CN.

Na caracterização por MEV, foi avaliado que todas as composições exibiram uma morfologia assimétrica, com a formação de poros na forma de canais ou "*finger-like structure*". Além disso, notou-se que o grau de anisotropia aumentou à medida que o teor de CN foi incrementado na razão PANI/CN 1:2, resultando em membranas com volumes e conectividade de poros mais pronunciados em comparação com o PES pristino e PANI/CN 1:1. Isso evidencia a contribuição significativa da CN para o aumento da porosidade.

Para os valores da razão RGB, as composições 40PANICN 1:1 e 40PANI/CN 1:2 apresentaram os seguintes valores: RGB = 0,22:0,36:0,43 e RGB = 0,24:0,31:0,46, respectivamente. Observa-se que, na composição PANI/CN 1:1, houve um aumento no valor da cor verde, enquanto o valor da cor azul diminuiu. Por outro lado, na razão PANI/CN 1:2, a tendência foi inversa, sugerindo que o compósito formado entre PANI e CN nas mesmas proporções em massa, ou seja, na razão 1:1, resultou em uma membrana mais dopada.

Além disso, os resultados obtidos das caracterizações eletroquímica e de resistividade elétrica permitiram avaliar que a membrana 40PANI demonstrou uma maior atividade química na análise de MEqV, indicada pelo pico de corrente em microampère ( $\mu\text{A}$ ), ao contrário do PES pristino e das composições PANI/CN, que exibiram correntes de pico na ordem de nanoampère (nA). Esse comportamento contrastante não corresponde às medidas de resistividade elétrica, onde todas as composições com maior teor de PANI/CN apresentaram valores de resistividade em torno de  $0,07 \pm 0,1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ , enquanto o controle registrou  $1,67 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ , ou seja, todas as composições com 40% de aditivo exibiram valores aproximadamente 24 vezes menores ao controle.

Adicionalmente, conforme evidenciado pelas medidas obtidas na análise de EIE, a resistividade das membranas modificadas com PANI e PANI/CN foi aprimorada significativamente, cerca de 110 e 244 vezes menor em relação ao PES pristino, respectivamente. Os valores registrados foram de  $22\text{E}+10^8 \Omega$  para o PES, enquanto para as membranas modificadas foram de  $0,2\text{E}+10^8 \Omega$  e  $0,09\text{E}+10^8 \Omega$  para PANI e PANI/CN, respectivamente.

Na análise de potencial zeta e adsorção, observou-se que todas as composições com PANI/CN apresentaram uma carga negativa mais pronunciada, resultando em uma maior quantidade de corantes MB e CR adsorvidos. Além disso, o pH da solução teve um impacto significativo no tempo necessário para atingir o equilíbrio das concentrações adsorvidas durante o intervalo monitorado. Por exemplo, enquanto no pH 5 o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 450 minutos, nos pHs 6,5 e 8, o tempo necessário foi de cerca de 960 e 1200 minutos, respectivamente. Em geral, o processo foi caracterizado como espontâneo e favorável, indicando que a contribuição da adsorção nas composições das membranas obtidas neste estudo foi significativa para as características que favorecem o processo de oxidação eletroquímica.

Sobre a influência da tensão elétrica no desempenho do fluxo e MWCO, observou-se que as rejeições aumentaram à medida que a permeabilidade diminuía. Esse fenômeno pode ser justificado pela redução do volume de vazios de poros na membrana sob a ação de um campo elétrico, conforme explicado por (XU *et al.*, 2018). Além disso, com base nos resultados apresentados sobre a degradação do paracetamol, concluiu-se que o desempenho do processo seria diferente se a



interface de contato com o fármaco ocorresse no lado anódico do sistema eletroquímico, ou seja, se o contaminante tivesse seu primeiro contato com o lado anódico da célula (PERIYASAMY; MUTHUCHAMY, 2018).

Foi avaliado o aumento significativo na permeabilidade de todas as composições modificadas com PANI/CN, ou seja, a ordem de grandeza foi de aproximadamente 8 vezes maior em comparação ao controle, isto é, o aumento foi de  $48,6 \pm 18,69 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}^1 \cdot \text{bar}^1$  - PES, para  $385,17 \pm 18,74 \text{ L.m}^2 \cdot \text{h}^1 \cdot \text{bar}^1$  e  $P_{\text{valor}} < 0,05$  – 35PANI/CN 1:1, conforme exibido na Figura 58.

Na análise da qualidade da água, os padrões microbiológicos monitorados permitiram avaliar que o aumento na tensão teve uma influência significativa sobre a eficiência na remoção de cor,  $UV_{254}$  e DQO, ou seja, a fração solúvel dos contaminantes. Os resultados apresentados evidenciaram novamente a composição 40PANI/CN 1:1 com as maiores remoções na tensão de 30V, alcançando 69,8% e 76,5% para cor e  $UV_{254}$ , e aproximadamente 90,2% e 97,2% para DQO, respectivamente. Além disso, esse comportamento é consistente com os valores de oxidação apresentados nas seções 5.14 e 5.15, onde a mesma composição demonstrou as maiores remoções via oxidação de MB e CR., ou seja, a aplicação dessas membranas com propriedade híbridas podem favorecer em especial o desenvolvimento da tecnologia, contribuindo significativamente para controlar a problemática do “fouling”

Por fim, ao integrar os resultados gerais obtidos, foi possível concluir que o desempenho do sistema estudado demonstrou uma estabilidade operacional que viabiliza sua aplicação em uma escala de maior porte, destacando-se especialmente a membrana na composição 40PANI/CN 1:1, que apresentou o melhor desempenho na avaliação global das caracterizações aplicadas. Além disso, essa tecnologia oferece um amplo campo de atuação por meio da otimização dos equipamentos e processos que compõem a operação nos sistemas de tratamento de água e esgoto.

## CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES

---

Diante do exposto, uma abordagem que guiará futuros trabalhos e a validação dos ensaios eletroquímicos inclui:

1. Otimização e adaptação da célula eletroquímica: Foi identificado na literatura que a equivalência de área entre os coletores catódicos e anódicos da célula melhoram o desempenho das reações.
- 2 Substituição dos contatos da fonte por aço 316: Problemas associados a diferença de potencial nos materiais que constituem os componentes da célula, que resultou na instabilidade de célula em tensões elevadas.
- 3 Realizar os ensaios de oxidação variando a densidade de corrente.
- 4 Validar os ensaios de desempenho através de outros parâmetros monitorados pela Portaria Nº 888 de 2021,
- 5 Como curiosidade da pesquisa, é importante destacar que foram produzidas 1134 folhas de membrana, das quais 1096 foram utilizadas. Isso representa um aproveitamento total de 96,7%. Além disso, o processo envolveu aproximadamente 886 horas de operação na célula eletroquímica.

## 7. REFERÊNCIAS

A. ABDULLAH, T. et al. Promotional effect of metal oxides ( $MxOy = TiO_2, V_2O_5$ ) on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) for kerosene removal from contaminated water. **Materials Letters**, v. 292, 2021.

AHMAD, A. L.; FAROOQUI, U. R.; HAMID, N. A. Synthesis and characterization of porous poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) (PVDF-co-HFP)/poly(aniline) (PANI)/graphene oxide (GO) ternary hybrid polymer electrolyte membrane. **Electrochimica Acta**, v. 283, p. 842–849, 2018.

AHMED, F. E.; HILAL, N.; HASHAIKEH, R. Electrically conductive membranes for in situ fouling detection in membrane distillation using impedance spectroscopy. **Journal of Membrane Science**, v. 556, n. March, p. 66–72, 2018.

AL-ASHEH, S.; BAGHERI, M.; AIDAN, A. Membrane bioreactor for wastewater treatment: A review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 4, n. April, 2021.

ALI, W. et al. Reverse osmosis as one-step wastewater treatment: A case study on groundwater pollution. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 17, n. 4, p. 42–48, 2015.

ALMEIDA, C. A. P. et al. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, n. 1, p. 46–53, 2009.

AMIRI, S. et al. Fabrication of chitosan-aminopropylsilane graphene oxide nanocomposite hydrogel embedded PES membrane for improved filtration performance and lead separation. **Journal of Environmental Management**, v. 294, n. April, p. 112918, 2021.

ANDREOZZI, R. et al. **Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system** *Water Research*, 2003.

ANGLADA, Á.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 12, p. 1747–1755, 2009.

ARREDONDO VALDEZ, H. C. et al. Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO<sub>2</sub> and CuO/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Chemosphere**, v. 89, n. 10, p. 1195–1201, 2012.

ASATEKIN, A.; OLIVETTI, E. A.; MAYES, A. M. Fouling resistant, high flux nanofiltration membranes from polyacrylonitrile-graft-poly(ethylene oxide). **Journal of Membrane Science**, v. 332, n. 1–2, p. 6–12, 2009.

ASTM. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, ASTM D882 - 18 International. **Www.Astm.Org**, p. 1–12, 2018.

ASTM D3878 - 18. Standard Terminology for Composite materials. **Annual Book of ASTM Standards**, v. 01, n. 01, p. 1–6, 2016.

BALDISSERA, A. F.; SOUZA, J. F.; FERREIRA, C. A. Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 183, p. 69–72, 2013a.

- BALDISSERA, A. F.; SOUZA, J. F.; FERREIRA, C. A. Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 183, p. 69–72, 1 nov. 2013b.
- BANAN HUDAIB, VINCENT GOMES, JEFFREY SHI, CUIFENG ZHOU, Z. L. Poly (vinylidene fluoride)/polyaniline/MWCNT nanocomposite ultrafiltration membrane for natural organic matter removal. **Separation and Purification Technology**, v. 190, p. 143–155, 2018.
- BANI-MELHEM, K.; ELEKTOROWICZ, M. Development of a novel submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR): Performance for fouling reduction. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. 3298–3304, 2010.
- BARTH, C. et al. Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: Effects of thermodynamic conditions during formation on their performance. **Journal of Membrane Science**, v. 169, n. 2, p. 287–299, 2000.
- BATISTA, F. A. et al. Synthesis, characterization and electrochemical properties of composites synthesized from silver-tannic acid hybrid nanoparticles and different clays. **Applied Clay Science**, v. 181, n. June, p. 105219, 2019.
- BDIRI, M. et al. Characterization and cleaning of anion-exchange membranes used in electrodialysis of polyphenol-containing food industry solutions; comparison with cation-exchange membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 210, n. August 2018, p. 636–650, 2019.
- BEALL, G. W.; POWELL, C. E. **Fundamentals of Polymer Clay Nanocomposites**. [s.l: s.n.], 2011.
- BERGNER, S.; VATSYAYAN, P.; MATYSIK, F. M. Recent advances in high resolution scanning electrochemical microscopy of living cells - A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 775, p. 1–13, 2013.
- BESSARABOV, D.; MILLET, P. **Fundamentals of Water Electrolysis**. [s.l: s.n.].
- BLANCO, J. F. et al. Formation and morphology studies of different polysulfones-based membranes made by wet phase inversion process. **Journal of Membrane Science**, v. 283, n. 1–2, p. 27–37, 2006.
- BORETTI, A.; ROSA, L. Reassessing the projections of the World Water Development Report. **npj Clean Water**, v. 2, n. 1, 2019.
- BRASIL. Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Ministério da Saúde**, p. 926, 2017.
- BUONOMENNA, M. G. et al. New PVDF membranes: The effect of plasma surface modification on retention in nanofiltration of aqueous solution containing organic compounds. **Water Research**, v. 41, n. 19, p. 4309–4316, 2007.
- CARLOS MIERZWA, J. et al. Anion dopant effects on the structure and performance of polyethersulfone membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 421–422, p. 91–102, 2012a.
- CARLOS MIERZWA, J. et al. Anion dopant effects on the structure and performance of polyethersulfone membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 421–422, p. 91–102, 1 dez. 2012b.

CARLOS, R.; DOMINGUES, C. **Desenvolvimento de Membranas de Poli(Ácido Lático) Para Aplicação Como Conduíte de Guia Neural**, p.160, 2017.

CHEN, Q. et al. High-flux composite hollow fiber nanofiltration membranes fabricated through layer-by-layer deposition of oppositely charged crosslinked polyelectrolytes for dye removal. **Journal of Membrane Science**, v. 492, p. 312–321, 2015.

DAI, Q. et al. Electrochemical oxidation metronidazole with Co modified PbO<sub>2</sub> electrode: Degradation and mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 166, p. 109–116, 2016.

DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 970–979, 2004.

DARVISHMANESH, S.; DEGRÈVE, J.; VAN DER BRUGGEN, B. Comparison of pressure driven transport of ethanol/n-hexane mixtures through dense and microporous membranes. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 17, p. 3914–3927, 2009.

DE BARROS, A. et al. Synergy between polyaniline and OMT clay mineral in Langmuir-Blodgett films for the simultaneous detection of traces of metal ions. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 12, p. 6828–6834, 2015.

DE CARVALHO, L. A.; DE ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Eespectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo Das Reações Heterogêneas Em Ânodos Dimensionalmente Estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.

DE LUNA, M. D. G. et al. Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217–218, p. 200–207, 2012.

DÍAZ, D. R. et al. Impedance spectroscopy and membrane potential analysis of microfiltration membranes. The influence of surface fractality. **Chemical Engineering Science**, v. 178, p. 27–38, 2018.

DO NASCIMENTO, G. M. et al. Aniline polymerization into montmorillonite clay: A spectroscopic investigation of the intercalated conducting polymer. **Macromolecules**, v. 37, n. 25, p. 9373–9385, 2004.

DO NASCIMENTO, G. M. et al. Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite clay. **Polymer**, v. 47, n. 17, p. 6131–6139, 2006.

DO NASCIMENTO, G. M. et al. The role of cross-linking structures to the formation of one-dimensional nano-organized polyaniline and their Raman fingerprint. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, n. 3, p. 869–875, 1 dez. 2008.

DO NASCIMENTO, G. M.; PRADIE, N. A. Deprotonation, Raman dispersion and thermal behavior of polyaniline-montmorillonite nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 217, p. 109–116, 2016.

FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química nova na escola**, v. 11, p. 13–18, 2000.

- FAN, X. et al. Enhanced permeability, selectivity, and antifouling ability of CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane under electrochemical assistance. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 2293–2300, 2015.
- FAN, X. et al. Nanocarbon-based membrane filtration integrated with electric field driving for effective membrane fouling mitigation. **Water Research**, v. 88, p. 285–292, 2016.
- FARAHANI, M. H. D. A.; VATANPOUR, V. A comprehensive study on the performance and antifouling enhancement of the PVDF mixed matrix membranes by embedding different nanoparticulates: Clay, functionalized carbon nanotube, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>. **Separation and Purification Technology**, v. 197, n. January, p. 372–381, 2018.
- FELDHEIM, D. L.; ELLIOTT, C. M. Switchable gate membranes. Conducting polymer films for the selective transport of neutral solution species. **Journal of Membrane Science**, v. 70, n. 1, p. 9–15, 1992.
- FENG, C.-H. et al. Bio-Electro-Fenton Process Driven by Microbial Fuel Cell for Wastewater Treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 5, p. 1875–1880, mar. 2010.
- FERREIRA, M. et al. Nanocomposites based on LbL films of polyaniline and sodium montmorillonite clay. **Synthetic Metals**, v. 197, p. 119–125, 2014.
- FONSECA, I.; PROENÇA, L.; CAPELO, S. A Voltametria Cíclica E De Varrimento Linear Unidirecional: Suas Potencialidades Na Caracterização De Processos De Corrosão. **Corros. Prot. Mater**, v. 34, n. 1, p. 12–21, 2015.
- FREIRE, K. R. R. Avaliação do Desempenho de Inibidores de Corrosão em Armaduras de Concreto. p. 211, 2005.
- GANIYU, S. O. et al. Efficiency of plasma elaborated sub-stoichiometric titanium oxide (Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) ceramic electrode for advanced electrochemical degradation of paracetamol in different electrolyte media. **Separation and Purification Technology**, v. 208, n. April 2018, p. 142–152, 2019.
- GAO, C. et al. Development of a novel carbon-based conductive membrane with in-situ formed MnO<sub>2</sub> catalyst for wastewater treatment in bio-electrochemical system (BES). **Journal of Membrane Science**, v. 549, n. April 2017, p. 533–542, 2017.
- GAO, C. et al. Development of a novel carbon-based conductive membrane with in-situ formed MnO<sub>2</sub> catalyst for wastewater treatment in bio-electrochemical system (BES). **Journal of Membrane Science**, v. 549, n. April 2017, p. 533–542, 2018.
- GAO, C.; LIU, L.; YANG, F. Novel carbon fiber cathode membrane with Fe/Mn/C/F/O elements in bio-electrochemical system (BES) to enhance wastewater treatment. **Journal of Power Sources**, v. 379, n. January, p. 123–133, 2018.
- GHAEMI, N. et al. Preparation, characterization and performance of polyethersulfone/organically modified montmorillonite nanocomposite membranes in removal of pesticides. **Journal of Membrane Science**, v. 382, n. 1–2, p. 135–147, 2011.
- GU, H. et al. Self-adaptive feed flow reversal operation of reverse osmosis desalination. **Desalination**, v. 308, p. 63–72, 2013.

GUERRET-LEGRAS, L. et al. Combined SECM-fluorescence microscopy using a water-soluble electrofluorochromic dye as the redox mediator. **Electrochimica Acta**, v. 305, p. 370–377, 2019.

GUO, H. et al. Thermal conductivity of PVDF/PANI-nanofiber composite membrane aligned in an electric field. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, p. 1213–1218, 2018.

GUO, J. et al. Ultrafiltration performance of EfOM and NOM under different MWCO membranes: Comparison with fluorescence spectroscopy and gel filtration chromatography. **Desalination**, v. 344, p. 129–136, 2014.

HASAN, S. W.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Start-up period investigation of pilot-scale submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) treating raw municipal wastewater. **Chemosphere**, v. 97, p. 71–77, 2014.

HASSAN SAWALHA, KARIN SCHROEN, R. B. Polylactide Films Formed by Immersion Precipitation: Effects of Additives, Nonsolvent, and Temperature. **Wiley InterScience**, v. 21, 2006.

HO, J. S. et al. Monitoring fouling behavior of reverse osmosis membranes using electrical impedance spectroscopy: A field trial study. **Desalination**, v. 407, p. 75–84, 2017.

IBEID, S.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Electro-conditioning of activated sludge in a membrane electro-bioreactor for improved dewatering and reduced membrane fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 494, p. 136–142, 2015.

JALLOULI, N. et al. Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO<sub>2</sub> nanoparticles and TiO<sub>2</sub>/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3640–S3645, 2017.

JANSEN, J. C. et al. **Rheological evaluation of the influence of polymer concentration and molar mass distribution on the formation and performance of asymmetric gas separation membranes prepared by dry phase inversion** *Polymer*, 2005.

JAWAD, N. H.; NAJIM, S. T. Removal of Methylene Blue by Direct Electrochemical Oxidation Method Using a Graphite Anode. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 454, n. 1, 2018.

JIE, G. et al. Preparation and characterization of carboxyl multi-walled carbon nanotubes/calcium alginate composite hydrogel nano-filtration membrane. **Materials Letters**, v. 157, p. 112–115, 2015.

JING, Y.; GUO, L.; CHAPLIN, B. P. Electrochemical impedance spectroscopy study of membrane fouling and electrochemical regeneration at a sub-stoichiometric TiO<sub>2</sub> reactive electrochemical membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 510, p. 510–523, jul. 2016.

JORDÁ, L. S. J. et al. Economic evaluation of the photo-Fenton process. Mineralization level and reaction time: The keys for increasing plant efficiency. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 1924–1929, 2011.

KALLIO, T. et al. Proton transport in radiation-grafted membranes for fuel cells as detected by SECM. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 7, p. 561–565, 2003.

- KAVANAGH, J. M. et al. Fouling of reverse osmosis membranes using electrical impedance spectroscopy: Measurements and simulations. **Desalination**, v. 236, n. 1–3, p. 187–193, 2009.
- KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 51, p. 127–187, 2015.
- KULHÁNKOVÁ, L. et al. Electrically conductive and optically transparent polyaniline/montmorillonite nanocomposite thin films. **Thin Solid Films**, v. 562, p. 319–325, 2014.
- LASTRE-ACOSTA, A. M. et al. Removal of sulfadiazine from simulated industrial wastewater by a membrane bioreactor and ozonation. **Journal of Environmental Management**, v. 271, n. July, 2020.
- LETÍCIA GUERREIRO DA TRINDADE. **Membranas Poliméricas Para Células A Combustível: Estudo De Resinas Trocadoras De Íons Combinadas A Líquidos Iônicos**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2015.
- LIAO, Y. et al. Design, development and evaluation of nanofibrous composite membranes with opposing membrane wetting properties for extractive membrane bioreactors. **Journal of Membrane Science**, v. 551, n. December 2017, p. 55–65, 2018.
- LIU, H. et al. PTFE conductive membrane for EVMD process and the application of electro-catalysis. **Separation and Purification Technology**, v. 187, p. 327–333, 31 out. 2017a.
- LIU, M. et al. High efficient removal of dyes from aqueous solution through nanofiltration using diethanolamine-modified polyamide thin-film composite membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 173, p. 135–143, 2017b.
- LIU, M. L. et al. Scalable conductive polymer membranes for ultrafast organic pollutants removal. **Journal of Membrane Science**, v. 617, n. July 2020, 2021a.
- LIU, M. L. et al. Scalable conductive polymer membranes for ultrafast organic pollutants removal. **Journal of Membrane Science**, v. 617, n. August 2020, 2021b.
- LIU, M.; LI, J.; GUO, Z. Polyaniline coated membranes for effective separation of oil-in-water emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 467, p. 261–270, 2016.
- MACHADO, P. S. T.; HABERT, A. C.; BORGES, C. P. Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: flat and hollow fiber polysulfone membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 155, p. 171–183, 1999.
- MAKHETHA, T. A.; MOUTLOALI, R. M. Antifouling properties of Cu(tpa)@GO/PES composite membranes and selective dye rejection. **Journal of Membrane Science**, v. 554, n. March, p. 195–210, 2018.
- MAREEV, S. A. et al. Geometric heterogeneity of homogeneous ion-exchange Neosepta membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 563, n. June, p. 768–776, 2018.



MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Electrochemical alternatives for drinking water disinfection. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, n. 11, p. 1998–2005, 2008.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324–1340, 2006.

MAZINANI, S. et al. Phase separation analysis of Extem/solvent/non-solvent systems and relation with membrane morphology. **Journal of Membrane Science**, v. 526, n. October 2016, p. 301–314, 2017.

MENG, F. et al. Fouling in membrane bioreactors: An updated review. **Water Research**, v. 114, p. 151–180, 2017.

MERMIER, N. R. J. Sistemas para preparo de fibras ocas compostas acoplando inversão de fases e polimerização interfacial simultâneas. p. 145, 2012.

MIERZWA, J. C. et al. Effect of clay nanoparticles on the structure and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 314, p. 147–158, 2 abr. 2013.

MOCTEZUMA, E. et al. Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 130–138, 2012.

MORIHAMA, A. C. D. **Síntese de membranas planas compostas de PVDF e nanopartículas de argila**. [s.l: s.n.].

MORIHAMA, A. C. D.; MIERZWA, J. C. Clay nanoparticles effects on performance and morphology of poly(vinylidene fluoride) membranes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 1, p. 79–93, 2014.

MOYA, A. A.; SISTAT, P. Reaching the limiting current regime by linear sweep voltammetry in ion-exchange membrane systems. **Journal of Membrane Science**, v. 555, n. February, p. 134–145, 2018.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. [s.l: s.n.].

NAN, T.; YANG, J.; CHEN, B. Electrochemical mechanism of tin membrane electrodeposition under ultrasonic waves. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 42, n. October 2017, p. 731–737, 2018.

NAN ZHENG, WEIFU SUN B, HONG-YUAN LIU B, YUDONG HUANG, JIEFENG GAO, Y.-W. M. Effects of carboxylated carbon nanotubes on the phase separation behaviour and fracture-mechanical properties of an epoxy/ polysulfone blend. **Composites Science and Technology**, v. 159, p. 180–188, 2018.

NARAYANAN, B. N. et al. Preparation and characterization of exfoliated polyaniline/montmorillonite nanocomposites. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 168, n. 1, p. 242–244, 2010.

NASROLLAHI, N. et al. Preparation and characterization of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane modified with a CuO/ZnO nanocomposite to improve permeability and antifouling properties. **Separation and Purification Technology**, v. 192, n. October 2017, p. 369–382, 2018.

- NASSERI, S. et al. Synthesis and characterization of polysulfone/graphene oxide nano-composite membranes for removal of bisphenol A from water. **Journal of Environmental Management**, v. 205, p. 174–182, 2018.
- NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210–227, abr. 2018.
- OLLER, S.; OÑATE, E. A hygro-thermo-mechanical constitutive model for multiphase composite materials. **International Journal of Solids and Structures**, v. 33, n. 20–22, p. 3179–3186, 1996.
- ORietta MONTICELLI, ALDO BOTTINO, IVAN SCANDALE, GUSTAVO CAPANNELLI, S. R. Preparation and Properties of Polysulfone–Clay Composite Membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 5, p. 3637–3644, 2007.
- PEREIRA, C. C.; NOBREGA, R.; BORGES, C. P. Membranes obtained by simultaneous casting of two polymer solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 192, n. 1–2, p. 11–26, 2001.
- PERIYASAMY, S.; MUTHUCHAMY, M. Electrochemical oxidation of paracetamol in water by graphite anode: Effect of pH, electrolyte concentration and current density. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7358–7367, 2018.
- PIAIA, A. Síntese e caracterização de membrana condutiva para tratamento de água e efluentes. 2017.
- PILE, D. L.; ZHANG, Y.; HILLIER, A. C. Electrochemically Modulated Permeability of Poly ( aniline ) and Composite Poly ( aniline ) -Poly ( styrenesulfonate ) Membranes. **Electroanalysis**, n. 26, p. 5925–5931, 2006.
- RAHIM, M.; YASEEN, S.; ULLAH, R. Electrochemical supercapacitor based on polyaniline/bismuth-doped zinc oxide (PANI/Bi–ZnO) composite for efficient energy storage. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 182, n. August, p. 111610, 2023.
- RIBEIRO, D. V. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy ( EIS ) to monitoring the corrosion of reinforced concrete para monitoramento da corrosão em concreto armado. **Revista Ibracon de estruturas e materiais**, v. 8, n. 4, p. 529–546, 2015.
- RODRIGUES, R. **Synthesis and characterization of polysulfone/nanoclay/polyethylene oxide composite ultrafiltration membranes.** [s.l.] University of São Paulo, 2016.
- RODRIGUES, R. et al. Clay Nanoparticles Composite Membranes Prepared with Three Different Polymers: Performance Evaluation. **Journal of Membrane and Separation Technology**, v. 55, n. 2, p. 1–11, 2018.
- RODRIGUES, R.; MIERZWA, J. C.; VECITIS, C. D. Mixed matrix polysulfone/clay nanoparticles ultrafiltration membranes for water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, n. 2, p. 100788, 2019.
- RONEN, A.; WALKER, S. L.; JASSBY, D. Electroconductive and electroresponsive membranes for water treatment. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 32, n. 5, p. 533–550, 2016.

SANYAL, O. et al. Designing fouling-resistant clay-embedded polyelectrolyte multilayer membranes for wastewater effluent treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 512, p. 21–28, 2016.

SEYEDEH MOHADDESEH MOUSAVI, SABA RAVESHIYAN, YOUNES AMINI, A. Z. A. A critical review with emphasis on the rheological behavior and properties of polymer solutions and their role in membrane formation, morphology, and performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 319, 2023.

SHAKOOR, A.; RIZVI, T. Z. Raman spectroscopy of conducting poly (methyl methacrylate)/polyaniline dodecylbenzenesulfonate blends. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, n. 2, p. 237–240, 2010.

SHARAN, S. et al. Development of 3D network of Zn-oxide nanorods assisted with PbO<sub>2</sub>/Pb electrode for electrochemical oxidation of methylene blue in aqueous phase. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 144, n. November 2022, p. 104739, 2023.

SHI, X. et al. Atomic force microscopy - Scanning electrochemical microscopy (AFM-SECM) for nanoscale topographical and electrochemical characterization: Principles, applications and perspectives. **Electrochimica Acta**, v. 332, p. 135472, 2020.

SHOKROLLAHI, M.; REZAKAZEMI, M.; YOUNAS, M. Producing water from saline streams using membrane distillation: Modeling and optimization using CFD and design expert. **International Journal of Energy Research**, v. 44, n. 11, p. 8841–8853, 2020.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.

SLATE, A. J. et al. Microbial fuel cells: An overview of current technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, n. March 2018, p. 60–81, 2019.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7 edição ed. [s.l: s.n.].

SOUNDARARAJAH, Q. Y.; KARUNARATNE, B. S. B.; RAJAPAKSE, R. M. G. Montmorillonite polyaniline nanocomposites: Preparation, characterization and investigation of mechanical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 2–3, p. 850–855, 2009.

STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. Polyaniline. Preparation Of A Conducting Polymer (IUPAC Technical Report) Prepared. **Internationa Unio Of Pure And Applied Chemistry Polyaniline**, v. 74, n. 5, p. 857–867, 2002.

STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. **Polyaniline preparation of a conducting ploymer (IUPAC Technical Report)**Pure and Applied Chemistry, 2006.

STILWELL, D. E. Electrochemistry of Conductive Polymers IV Electrochemical Studies on Polyaniline Degradation—Product Identification and Coulometric Studies. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 135, n. 10, p. 2497–2502, 1988.

SUDHA, J. D. et al. Development of electromagnetic shielding materials from the conductive blends of polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite-EVA: Preparation and properties. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 3–4, p. 358–364, 2009.

- SUNDARAN, S. P. et al. Multifunctional graphene oxide loaded nanofibrous membrane for removal of dyes and coliform from water. **Journal of Environmental Management**, v. 240, n. November 2018, p. 494–503, 2019.
- SUTHERLAND, A. J.; RUIZ-CALDAS, M. X.; DE LANNOY, C. F. Electro-catalytic microfiltration membranes electrochemically degrade azo dyes in solution. **Journal of Membrane Science**, v. 611, n. March, p. 118335, 2020.
- SZABÓ, L. et al. Radiolysis of paracetamol in dilute aqueous solution. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, n. 9, p. 1503–1507, 2012.
- TANG, C. Y.; CHONG, T. H.; FANE, A. G. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 164, n. 1–2, p. 126–143, 2011.
- TOMA, H. E. Ligação Química: abordagem clássica ou quântica? **Química Nova na Escola**, v. 6, p. 8–12, 1997.
- TOMBÁ CZ, E. et al. Striking analogies and dissimilarities between graphene oxides and humic acids: pH-dependent charging and colloidal stability. **Journal of Molecular Liquids**, v. 306, p. 112948, 2020.
- WANG, H. et al. The green synthesis rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanocomposites for enhanced electromagnetic waves absorption. **Progress in Organic Coatings**, v. 139, n. November 2019, p. 105476, 2020.
- WANG, J.; IROH, J. O.; HALL, S. Effect of polyaniline-modified clay on the processing and properties of clay polyimide nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 215–219, 2014.
- WANG, K. et al. Development of polyaniline conductive membrane for electrically enhanced membrane fouling mitigation. **Journal of Membrane Science**, v. 570–571, n. July 2018, p. 371–379, 2019a.
- WANG, Y. et al. Polyvinylamine/graphene oxide/PANI@CNTs mixed matrix composite membranes with enhanced CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance. **Journal of Membrane Science**, v. 589, n. July, p. 117246, 2019b.
- WEI, D. et al. PVDF/palygorskite composite ultrafiltration membranes: Effects of nano-clay particles on membrane structure and properties. **Applied Clay Science**, v. 181, n. May, p. 105171, 2019.
- WEIDLICH, C.; MANGOLD, K. M. Electrochemically switchable polypyrrole coated membranes. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 10, p. 3481–3484, 2011.
- XIE, G. et al. Photoelectrochemical degradation of acetaminophen and valacyclovir using nanoporous titanium dioxide. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 7, p. 1062–1069, 2016.
- XU, L. et al. Stimuli responsive conductive polyaniline membrane: In-filtration electrical tuneability of flux and MWCO. **Journal of Membrane Science**, v. 552, n. January, p. 153–166, 2018.
- XU, L. L. et al. Electrically responsive ultrafiltration polyaniline membrane to solve fouling under applied potential. **Journal of Membrane Science**, v. 572, n. November 2018, p. 442–452, 2019.

- YADAV, D. K. et al. Electrochemical sensing platform for hydrogen peroxide determination at low reduction potential using silver nanoparticle-incorporated bentonite clay. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 46, n. 1, p. 103–112, 2016.
- YANG, H. et al. Electrochemical oxidation degradation of methyl orange wastewater by Nb/PbO<sub>2</sub> electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 2, p. 1121–1134, 2016.
- YANG, L.; YU, L. E.; RAY, M. B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Water Research**, v. 42, n. 13, p. 3480–3488, 2008.
- YANG, Q.; WANG, K. Y.; CHUNG, T. S. A novel dual-layer forward osmosis membrane for protein enrichment and concentration. **Separation and Purification Technology**, v. 69, n. 3, p. 269–274, 2009.
- YU, W. et al. A conductive PVDF-Ni membrane with superior rejection, permeance and antifouling ability via electric assisted in-situ aeration for dye separation. **Journal of Membrane Science**, v. 581, n. December 2018, p. 401–412, 2019.
- YUAN, X. S. et al. **Enhanced performance of conductive polysulfone/MWCNT/PANI ultrafiltration membrane in an online fouling monitoring application**. [s.l.] Elsevier B.V., 2019.
- ZHANG, J. et al. Comprehensive study on the role of reactive oxygen species and active chlorine species on the inactivation and subcellular damage of E.coli in electrochemical disinfection. **Separation and Purification Technology**, v. 304, n. September 2022, p. 122408, 2023.
- ZHANG, L. et al. Characterization of Fouling and Concentration Polarization in Ion In-situ State Key Laboratory of Membrane filtration and Processes , Tianjin School of Environmental Science and Engineering , Tianjin Polytechnic. **Journal of Membrane Science**, p. 117443, 2019a.
- ZHANG, Y. et al. Reduced graphene oxide/polyaniline conductive anion exchange membranes in capacitive deionisation process. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 383–390, 2015.
- ZHANG, Y. et al. Novel conductive membranes breaking through the selectivity-permeability trade-off for Congo red removal. **Separation and Purification Technology**, v. 211, n. September 2018, p. 368–376, 2019b.
- ZHAO, C. et al. Modification of polyethersulfone membranes - A review of methods. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 1, p. 76–150, 2013.
- ZHAO, R. et al. Synthesis of  $\beta$ -cyclodextrin-based electrospun nanofiber membranes for highly efficient adsorption and separation of methylene blue. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 48, p. 26649–26657, 2015.
- ZHAO, Y. et al. Electric field endowing the conductive polyvinylidene fluoride (PVDF)-graphene oxide (GO)-nickel (Ni) membrane with high-efficient performance for dye wastewater treatment. **Applied Surface Science**, v. 483, n. April, p. 1006–1016, 2019.
- ZHIFENG FAN, ZHI WANG, NING SUN, JIXIAO WANG, S. W. Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofiber. **Journal of Membrane Science journal**, v. 320, p. 363–371, 2008.

ZHOU, T. et al. Influence of external voltage on the reprotonated polyaniline films by Fourier Transform Infrared spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 73, n. 1, p. 84–88, 2009.

ZHU, S. et al. Improved performance of polyamide thin-film composite nanofiltration membrane by using polyethersulfone/polyaniline membrane as the substrate. **Journal of Membrane Science**, v. 493, p. 263–274, 2015.

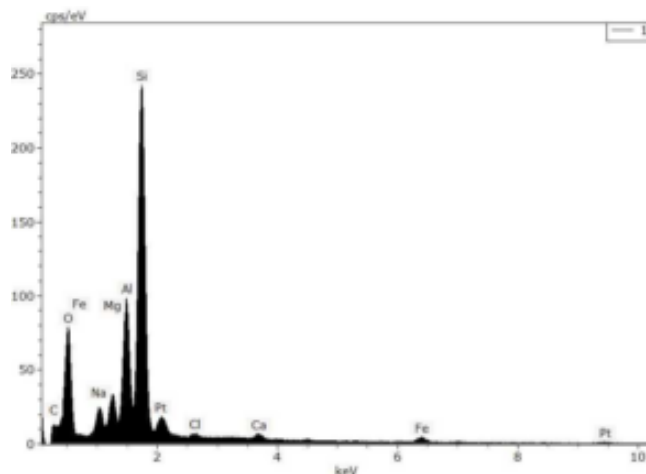
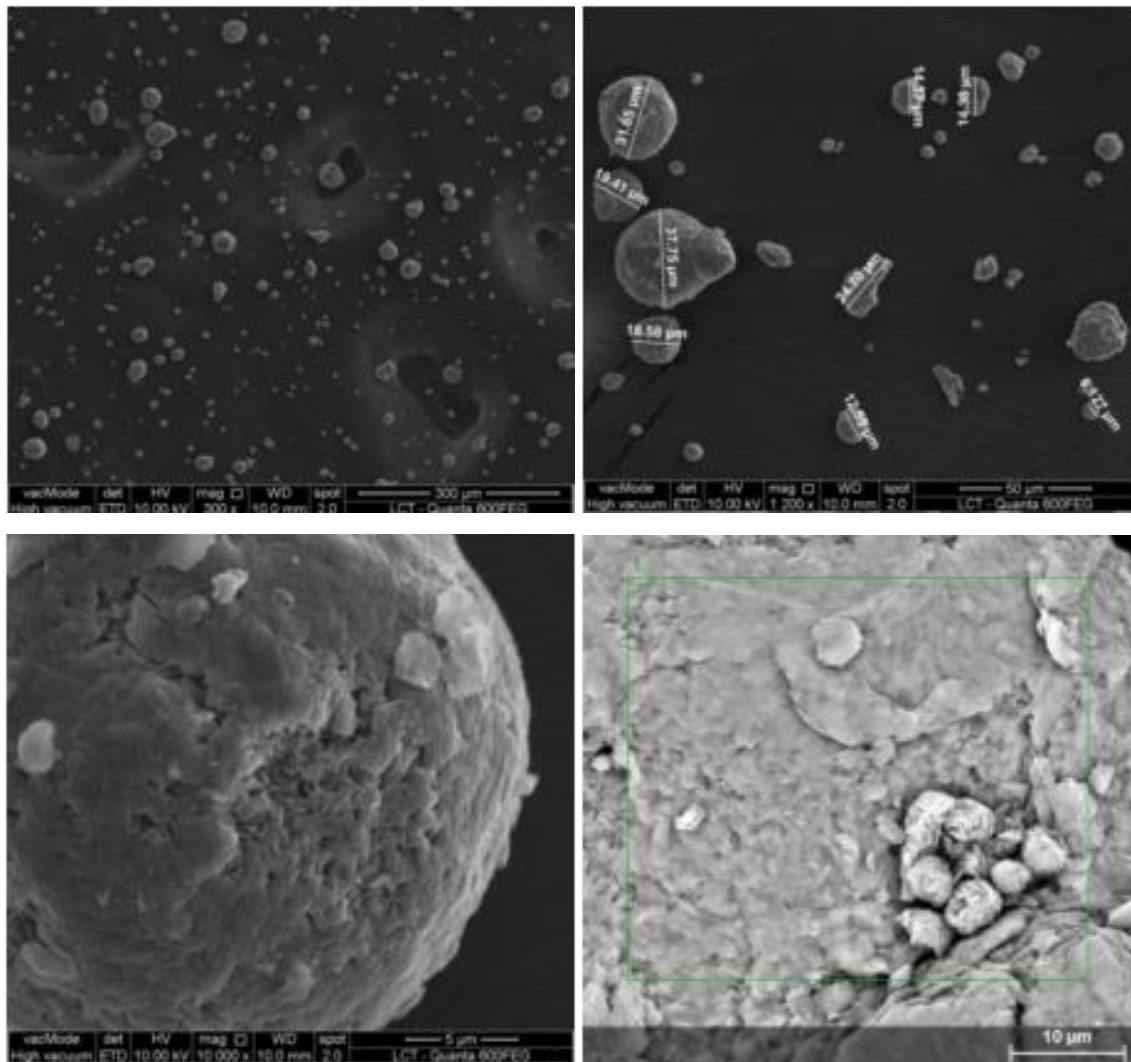
ZSIRAI, T. et al. Efficacy of relaxation, backflushing, chemical cleaning and clogging removal for an immersed hollow fibre membrane bioreactor. **Water Research**, v. 46, n. 14, p. 4499–4507, 2012.

ZULARISAM, A. W.; ISMAIL, A. F.; SALIM, R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review. **Desalination**, v. 194, n. 1–3, p. 211–231, jun. 2006a.

ZULARISAM, A. W.; ISMAIL, A. F.; SALIM, R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review. **Desalination**, v. 194, n. 1–3, p. 211–231, 10 jun. 2006b.

ANEXO A. Informações complementares da análise de MEV.

Figura 63 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, backscattered e EDS da Nanopartículas de argila (bentonita)



Fonte: (MORIHAMA, 2016).

## ANEXO B. Informações complementares e análise estatística ANOVA.

Tabela 20 - Análise de ANOVA: Resistência mecânica das membranas.

Resistência Mecânica			ANOVA			
Composições	E (MPa)		Combinação	F. calc	F. crit	Pvalor
PES	162.12	± 4.94	PES + 20PANI	1786.03	4.41	0.000
20PANI	75.35	± 1.65	PES + 25PANI	2029.58	4.41	0.000
25PANI	73.59	± 1.26	PES + 30PANI	1345.52	4.41	0.000
30PANI	71.20	± 3.52	PES + 40PANI	1946.00	4.41	0.000
40PANI	69.03	± 2.36	PES + 30PANI/CN 1:1	1401.27	4.41	0.000
30PANI/CN 1:1	79.88	± 2.83	PES + 35PANI/CN 1:1	1126.55	4.41	0.000
35PANI/CN 1:1	82.21	± 4.22	PES + 35PANI/CN 1:1*	1479.83	4.41	0.000
35PANI1/CN 1:1*	77.52	± 3.22	PES + 40PANI/CN 1:1	658.23	4.41	0.000
40PANI/CN 1:1	99.07	± 4.60	PES + 30PANI/CN 1:2	1297.68	4.41	0.000
30PANI/CN 1:2	76.20	± 4.24	PES + 40PANI/CN 1:2	892.25	4.41	0.000
40PANI/CN 1:2	80.28	± 5.86	40PANI + 30PANI	1.46	4.41	0.243
			40PANI + 40PANI/CN 1:1	289.10	4.41	0.000
			40PANI + 40PANI/CN 1:2	27.60	4.41	0.000
			40PANI/CN 1:1 + 40PANI/CN 1:2	57.15	4.41	0.000
			30PANI + 30PANI/CN 1:2	5.61	4.41	0.029
			35PANI1/CN1 + 35PANI1/CN1 *	7.03	4.41	0.016

Tabela 21 – Análise de ANOVA: Ângulo de Contato das membranas.

Ângulo de Contato		ANOVA			
Composição	( ° )	Combinação	F calc	F crit	Pvalor
PES	53.81 ± 2.45	PES + 25PANI	2.89	5.32	0.13
20PANI	54.61 ± 0.65	PES + 20PANI	0.50	5.32	0.50
25PANI	55.85 ± 1.10	PES + 30PANI	3.16	5.32	0.11
30PANI	55.92 ± 1.03	PES + 40PANI	7.06	5.32	0.03
40PANI	57.55 ± 1.90	PES + 35PANI/CN 1:1	0.00	5.32	1.00
30PANI/CN 1:1	52.73 ± 1.02	PES + 35PANI/CN 1:1 *	0.08	5.32	0.79
35PANI/CN 1:1	53.82 ± 1.95	PES + 40PANI/CN 1:1	2.43	5.32	0.16
35PANI/CN 1:1*	53.46 ± 1.29	PES + 30PANI/CN 1:1	1.19	5.32	0.31
40PANI/CN 1:1	56.06 ± 2.10	PES + 40PANI/CN 1:2	1.87	5.32	0.21
30PANI/CN 1:2	53.42 ± 1.30	PES + 30PANI/CN 1:2	0.10	5.32	0.76
40PANI/CN 1:2	49.93 ± 4.35	40PANI + 40PANI/CN 1:1	1.34	5.32	0.28
		40PANI + 40PANI/ CN 1:2	10.89	5.32	0.04
		40PANI/CN 1:1 + 40PANI/CN 1:2	6.38	5.32	0.04
		40PANI + 30PANI	2.67	5.32	0.14
		30PANI + 30PANI/CN 1:2	11.40	5.32	0.01
		35PANI/CN 1:1 + 35PANI/CN 1:1*	0.11	5.32	0.74



Tabela 22 - Análise de ANOVA: Espessura das membranas.

Espessura		ANOVA			
Composição	( $\mu\text{m}$ )	Combinação	F. calc	F. crit	Pvalor
PES	58.1 $\pm$ 3.4	PES + 25PANI	39.19	7.71	0.00
20PANI	63.3 $\pm$ 6.0	PES + 20PANI	0.31	5.99	0.60
25PANI	71.5 $\pm$ 1.5	PES + 30PANI	23.32	7.71	0.01
30PANI	72.5 $\pm$ 3.9	PES + 40PANI	11.76	7.71	0.03
40PANI	70.5 $\pm$ 5.3	PES + 35PANI/CN 1:1	28.39	7.71	0.01
30PANI/CN 1:1	71.4 $\pm$ 1.1	PES + 35PANI/CN 1:1 *	4.45	7.71	0.10
35PANI/CN 1:1	69.4 $\pm$ 1.4	PES + 40PANI/CN 1:1	49.93	7.71	0.00
35PANI/CN 1:1*	70.5 $\pm$ 9.5	PES + 30PANI/CN 1:1	70.75	5.99	0.00
40PANI/CN 1:1	86.6 $\pm$ 6.1	PES + 40PANI/CN 1:2	1.66	5.99	0.25
30PANI/CN 1:2	68.9 $\pm$ 10.0	PES + 30PANI/CN 1:2	3.11	5.99	0.13
40PANI/CN 1:2	65.9 $\pm$ 9.8	40PANI + 40PANI/CN 1:1	11.91	7.71	0.03
		40PANI + 40PANI/ CN 1:2	0.54	5.99	0.49
		40PANI/CN 1:1+40PANI/CN 1:2	10.40	5.99	0.02
		40PANI + 30PANI	0.26	7.71	0.64
		30PANI + 30PANI/CN 1:2	0.33	5.99	0.59
		35PANI/CN 1:1+35PANI/CN 1:1*	0.04	7.71	0.86

Tabela 23 - Análise de ANOVA: Porosidade aparente das membranas.

Porosidade Aparente		ANOVA			
Composição	(%)	Combinação	F calc	F crit	Pvalor
PES	70.80 $\pm$ 3.4	PES + 25PANI	22.77	7.71	0.01
20PANI	63.01 $\pm$ 4.2	PES + 20PANI	9.17	5.99	0.02
25PANI	75.00 $\pm$ 0.6	PES + 30PANI	0.01	7.71	0.92
30PANI	70.90 $\pm$ 2.1	PES + 40PANI	52.45	7.71	0.00
40PANI	83.40 $\pm$ 2.7	PES + 35PANI/CN 1:1	2.43	7.71	0.19
30PANI/CN 1:1	72.30 $\pm$ 0.6	PES + 35PANI/CN 1:1 *	7.41	7.71	0.05
35PANI/CN 1:1	74.80 $\pm$ 4.2	PES + 40PANI/CN 1:1	17.54	7.71	0.01
35PANI/CN 1:1*	75.20 $\pm$ 2.5	PES + 30PANI/CN 1:1	4.92	5.99	0.05
40PANI/CN 1:1	77.90 $\pm$ 2.6	PES + 40PANI/CN 1:2	0.35	5.99	0.57
30PANI/CN 1:2	71.60 $\pm$ 4.6	PES + 30PANI/CN 1:2	0.10	5.99	0.77
40PANI/CN 1:2	72.30 $\pm$ 4.2	40PANI + 40PANI/CN 1:1	6.71	7.71	0.06
		40PANI + 40PANI/ CN 1:2	16.24	5.99	0.01
		40PANI/CN 1:1+40PANI/CN 1:2	4.11	5.99	0.09
		40PANI + 30PANI	40.35	7.71	0.00
		30PANI + 30PANI/CN 1:2	0.06	5.99	0.81
		35PANI/CN 1:1+35PANI/CN 1:1*	0.03	7.71	0.88

Tabela 24 - Análise de ANOVA: Resistividade elétrica das membranas.

Resistividade			ANOVA		
Composição	MΩ-cm <sup>-1</sup>	Combinação	F. calc	F. crit	P. valor
PES	1.65 ± 0.54	PES+20PANI	29.22	5.32	0.00
20PANI	0.32 ± 0.08	PES+25PANI	32.46	5.32	0.00
25PANI	0.23 ± 0.11	PES+30PANI	31.74	5.32	0.00
30PANI	0.20 ± 0.18	PES+40PANI	42.35	5.32	0.00
40PANI	0.07 ± 0.01	PES+35PANI/CN 1:1	37.37	5.32	0.00
30PANI/CN 1:1	0.24 ± 0.03	PES+P35PANI/CN 1:1*	35.25	5.32	0.00
35PANI/CN 1:1	0.16 ± 0.01	PES+P40PANI/CN 1:1	41.57	5.32	0.00
35PANI/CN 1:1*	0.20 ± 0.01	PES+30PANI/CN 1:1	33.17	5.32	0.00
40PANI/CN 1:1	0.07 ± 0.04	PES+40PANI/CN 1:2	42.10	5.32	0.00
30PANI/CN 1:2	0.14 ± 0.02	PES+30PANI/CN 1:2	38.28	5.32	0.00
40PANI/CN 1:2	0.07 ± 0.01	40PANI+40PANI/CN 1:1	0.42	5.32	0.53
		40PANI+40PANI/CN 1:2	1.18	5.32	0.31
		40PANI/CN 1:1+40PANI/CN 1:2	0.14	5.32	0.72
		40PANI+30PANI	3.12	5.32	0.12
		30PANI+30PANI/CN 1:2	0.63	5.32	0.45
		30PANI/CN 1:1+30PANI/CN 1:2	42.93	5.32	0.00
		35PANI/CN 1:1+35PANI/CN 1:1*	29.98	5.32	0.00

Tabela 25 - Análise de ANOVA: Permeabilidade das membranas

Permeabilidade			ANOVA		
Composição	(L/m <sup>2</sup> . h <sup>1</sup> . bar <sup>1</sup> )	Combinação	F. calc	F. crit	Pvalor
PES	48.62 ± 18.69	PES + 30PANI/CN 1:1	1003.68	5.32	0.00
30PANI/CN 1:1	333.66 ± 7.46	PES + 35PANI/CN 1:1	682.61	5.32	0.00
35PANI/CN 1:1	362.91 ± 19.35	PES + 35PANI/CN 1:1*	808.85	5.32	0.00
35PANI/CN 1:1*	385.17 ± 18.74	PES + 40PANI/CN 1:1	514.62	5.32	0.00
40PANI/CN 1:1	308.17 ± 17.47	PES + 30PANI/CN 1:2	638.82	5.32	0.00
30PANI/CN 1:2	356.70 ± 19.84	PES + 40PANI/CN 1:2	710.47	5.32	0.00
40PANI/CN 1:2	313.64 ± 12.05	30PANI/CN 1:1+30PANI/CN 1:2	5.91	5.32	0.04
		40PANI/CN 1:1+40PANI/CN 1:2	0.33	5.32	0.58
		30PANI/CN 1:1+40PANI/CN 1:1	9.00	5.32	0.02
		30PANI/CN 1:1+40PANI/CN 1:2	9.99	5.32	0.01
		30PANI/CN 1:2+40PANI/CN 1:2	17.21	5.32	0.00
		35PANI/CN 1:1+30PANI/CN 1:1	9.95	5.32	0.01
		35PANI/CN 1:1*+40PANI/CN 1:1	22.04	5.32	0.00
		35PANI/CN 1:1*+30PANI/CN 1:2	5.44	5.32	0.05
		35PANI/CN 1:1*+40PANI/CN 1:2	51.57	5.32	0.00
		35PANI/CN 1:1+35PANI/CN 1:1*	3.42	5.32	0.10

**ANEXO C.** Informações complementares sobre o cálculo cinético de adsorção.

Tabela 26 – Cinética da reação de adsorção dos corantes em pseudo-primeira ordem.

Composição / Condição do Teste		K1	q <sub>le</sub>	R <sup>2</sup>	K1	q <sub>le</sub>	R <sup>2</sup>
		(min <sup>-1</sup> )	(mg/g)		(min <sup>-1</sup> )	(mg/g)	
		Azul de Metileno - MB			Vermelho Congo - CR		
20°C - pH 6.5	PES	1.98	119.8	0.9711	1.53	42.1	0.7631
	40PANI	1.77	71.1	0.9585	2.18	191.4	0.8134
	40PANI/CN 1:1	1.88	88.5	0.7846	2.39	187.1	0.9104
	40PANI/CN 1:2	2.07	106.1	0.8962	2.21	152.8	0.8074
25°C - pH 6.5	PES	1.92	131.7	0.8336	1.51	37.5	0.8116
	40PANI	1.67	80.8	0.8515	2.10	191.8	0.9300
	40PANI/CN 1:1	1.88	93.1	0.8028	2.09	144.9	0.8332
	40PANI/CN 1:2	2.01	113.2	0.8866	2.04	148.5	0.8689
30°C - pH 6.5	PES	1.73	144.1	0.5192	1.51	34.8	0.6558
	40PANI	1.93	101.7	0.7359	1.98	151.2	0.7733
	40PANI/CN 1:1	1.88	97.6	0.8182	1.73	64.2	0.7105
	40PANI/CN 1:2	2.01	120.4	0.8569	1.72	140.6	0.8144
20°C - pH 5	PES	1.30	18.63	0.6641	1.60	38.60	0.5729
	40PANI	1.81	41.94	0.7265	2.15	182.84	0.9214
	40PANI/CN 1:1	1.62	34.50	0.6530	2.76	203.95	0.9295
	40PANI/CN 1:2	2.17	96.97	0.8404	2.56	196.45	0.9363
25°C - pH 5	PES	1.12	12.54	0.7112	1.56	41.26	0.8538
	40PANI	2.09	81.65	0.7587	1.99	190.34	0.8601
	40PANI/CN 1:1	1.65	32.41	0.7244	2.46	198.63	0.9496
	40PANI/CN 1:2	2.30	106.32	0.8442	2.26	196.19	0.8547
30°C - pH 5	PES	1.06	15.03	0.8001	1.30	40.71	0.7692
	40PANI	1.53	34.92	0.6539	2.07	154.07	0.7363
	40PANI/CN 1:1	1.65	30.16	0.7769	2.26	192.78	0.7536
	40PANI/CN 1:2	2.41	106.42	0.8314	2.23	185.97	0.6786
20°C - pH 8	PES	1.24	19.66	0.7818	1.25	29.76	0.7431
	40PANI	1.43	21.92	0.5896	2.37	151.92	0.7409
	40PANI/CN 1:1	2.13	85.42	0.6658	2.28	179.71	0.6795
	40PANI/CN 1:2	2.18	96.18	0.8928	2.14	182.00	0.9385
25°C - pH 8	PES	1.34	20.69	0.7202	1.19	21.60	0.7260
	40PANI	1.29	17.60	0.6293	2.29	159.02	0.7857
	40PANI/CN 1:1	1.80	54.80	0.6843	2.35	183.46	0.7041
	40PANI/CN 1:2	1.97	81.16	0.7252	2.11	176.75	0.8855
30°C - pH 8	PES	1.40	21.57	0.6786	0.92	11.47	0.6665
	40PANI	1.03	12.89	0.7480	2.17	146.07	0.8948
	40PANI/CN 1:1	1.55	26.35	0.8700	2.39	187.01	0.6830
	40PANI/CN 1:2	1.76	60.18	0.5664	2.17	164.93	0.8720

Tabela 27 - Cinética da reação de adsorção dos corantes em pseudo-segunda ordem

Composição / Condição do Teste		K2	q <sub>le</sub>	R <sup>2</sup>	K1	q <sub>le</sub>	R <sup>2</sup>
		(g. mg <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	(mg/g)		(g. mg <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	(mg/g)	
		Azul de Metileno - MB			Vermelho Congo - CR		
20°C - pH 6.5	PES	0.37	131.5	0.9967	1.71	45.2	0.9865
	40PANI	0.66	76.8	0.9962	0.33	228.3	0.9868
	40PANI/CN 1:1	1.04	95.7	0.9860	0.66	214.3	0.9717
	40PANI/CN 1:2	0.92	115.0	0.9854	0.82	168.1	0.9668
25°C - pH 6.5	PES	0.13	147.0	0.9993	2.01	40.3	0.9917
	40PANI	0.46	88.0	0.9970	0.11	255.0	0.9991
	40PANI/CN 1:1	0.85	100.9	0.9892	0.58	159.3	0.9883
	40PANI/CN 1:2	0.70	123.5	0.9898	0.39	164.3	0.9931
30°C - pH 6.5	PES	0.04	167.2	0.9999	4.02	37.3	0.9661
	40PANI	0.97	110.6	0.9749	0.06	281.4	0.9995
	40PANI/CN 1:1	0.70	106.2	0.9909	1.64	68.8	0.9793
	40PANI/CN 1:2	0.62	132.0	0.9907	0.09	158.3	0.9997
20°C - pH 5	PES	3.73	27.00	0.9757	7.08	41.25	0.8862
	40PANI	3.64	58.20	0.9333	0.26	211.70	0.9949
	40PANI/CN 1:1	3.12	48.81	0.9645	0.89	251.82	0.9125
	40PANI/CN 1:2	0.84	152.73	0.9783	0.92	228.99	0.9277
25°C - pH 5	PES	3.76	19.22	0.9907	1.99	44.21	0.9878
	40PANI	2.82	108.53	0.8116	0.12	236.08	0.9982
	40PANI/CN 1:1	3.38	45.47	0.9685	0.44	254.75	0.9825
	40PANI/CN 1:2	0.93	181.53	0.9589	0.35	243.05	0.9901
30°C - pH 5	PES	1.42	23.65	0.9980	0.77	44.23	0.9956
	40PANI	1.94	50.33	0.9826	0.05	281.46	0.9997
	40PANI/CN 1:1	3.80	42.14	0.9629	0.09	260.79	0.9991
	40PANI/CN 1:2	1.03	209.12	0.9319	0.06	268.49	0.9995
20°C - pH 8	PES	1.63	30.02	0.9965	1.39	30.47	0.9967
	40PANI	5.73	31.98	0.9400	0.63	265.27	0.9520
	40PANI/CN 1:1	2.01	132.04	0.9057	0.89	211.31	0.9504
	40PANI/CN 1:2	0.63	164.61	0.9858	0.17	241.57	0.9973
25°C - pH 8	PES	2.59	30.85	0.9899	2.83	23.58	0.9929
	40PANI	4.38	26.37	0.9732	0.38	262.69	0.9800
	40PANI/CN 1:1	1.57	84.51	0.9697	1.07	218.16	0.9218
	40PANI/CN 1:2	0.83	127.48	0.9834	0.17	249.47	0.9965
30°C - pH 8	PES	3.63	31.68	0.9787	6.14	12.77	0.9890
	40PANI	2.08	20.77	0.9954	0.17	266.24	0.9954
	40PANI/CN 1:1	1.89	40.55	0.9910	1.17	228.91	0.8981
	40PANI/CN 1:2	1.27	90.37	0.9588	0.20	259.17	0.9951

Tabela 28 - Parâmetros da isoterma de adsorção do corante MB nas composições com PANI e PANI/CN: Equações de Langmuir e Freundlich.

Composição / Condição do Teste		Langmuir (MB)			Freundlich (MB)		
		KL (L/mg)	qm (mg/g)	R <sup>2</sup>	1/n	K	R <sup>2</sup>
20°C - pH 6.5	PES	0.20	253.6	0.9960	3.159	0.3	0.9963
	40PANI	0.34	108.4	0.9979	4.462	1.6	0.9992
	40PANI/CN 1:1	0.28	148.3	0.9879	4.047	1.6	0.9941
	40PANI/CN 1:2	0.23	201.7	0.9805	3.613	1.6	0.9888
25°C - pH 6.5	PES	0.19	314.1	0.9986	3.099	0.2	0.9993
	40PANI	0.31	130.2	0.9988	2.572	1.5	0.9128
	40PANI/CN 1:1	0.27	160.0	0.9919	3.859	1.6	0.9719
	40PANI/CN 1:2	0.21	227.0	0.9902	3.331	1.7	0.9409
30°C - pH 6.5	PES	0.17	414.5	0.9479	2.209	1.9	0.0143
	40PANI	0.25	183.5	0.9940	3.545	1.7	0.9968
	40PANI/CN 1:1	0.26	172.5	0.9954	3.577	1.7	0.9976
	40PANI/CN 1:2	0.21	253.0	0.9924	3.178	1.7	0.9948
20°C - pH 5	PES	0.70	16.6	0.9879	12.192	1.2	0.9965
	40PANI	0.39	77.1	0.9658	6.921	1.3	0.9880
	40PANI/CN 1:1	0.48	61.1	0.9621	7.612	1.3	0.9871
	40PANI/CN 1:2	0.17	352.5	0.9715	3.094	1.6	0.9758
25°C - pH 5	PES	0.75	22.0	0.9574	16.844	1.1	0.9640
	40PANI	0.49	1.3	0.7438	12.450	1.4	0.8161
	40PANI/CN 1:1	0.50	3.0	0.9635	8.393	1.3	0.9858
	40PANI/CN 1:2	0.14	563.9	0.9610	2.884	1.6	0.9589
30°C - pH 5	PES	0.73	27.2	0.9989	12.279	1.2	0.9998
	40PANI	0.49	63.0	0.9772	6.971	1.4	0.9919
	40PANI/CN 1:1	0.51	51.8	0.9702	9.115	1.2	0.9906
	40PANI/CN 1:2	0.11	952.9	0.9407	2.689	1.6	0.9184
20°C - pH 8	PES	0.37	39.6	0.9947	9.696	1.3	0.9984
	40PANI	0.46	40.3	0.9725	10.639	1.2	0.9916
	40PANI/CN 1:1	0.04	850.6	0.9296	3.492	1.5	0.9585
	40PANI/CN 1:2	0.02	2891.3	0.9798	2.800	1.7	0.9772
25°C - pH 8	PES	0.68	36.3	0.9886	9.902	1.2	0.9965
	40PANI	0.64	1.2	0.9837	11.778	1.2	0.9968
	40PANI/CN 1:1	0.27	2.1	0.9162	4.795	1.4	0.9859
	40PANI/CN 1:2	0.21	176.4	0.9773	3.221	1.6	0.9836
30°C - pH 8	PES	0.41	40.9	0.9806	10.104	1.2	0.9941
	40PANI	0.71	24.1	0.9992	13.243	1.2	0.9998
	40PANI/CN 1:1	0.07	132.2	0.9631	2.653	1.1	0.8524
	40PANI/CN 1:2	0.05	395.0	0.9839	3.948	1.6	0.9929

Tabela 29 - Parâmetros da isoterma de adsorção do corante CR nas composições com PANI e PANI/CN: Equações de Langmuir e Freundlich.

Composição / Condição do Teste		Langmuir (CR)			Freundlich (CR)		
		KL (L/mg)	qm (mg/g)	R <sup>2</sup>	1/n	K	R <sup>2</sup>
20°C - pH 6.5	PES	0.51	55.0	0.9909	7.782	0.1	0.9972
	40PANI	0.13	963.6	0.9975	2.524	2.0	0.9942
	40PANI/CN 1:1	0.12	827.8	0.9740	2.683	1.8	0.9674
	40PANI/CN 1:2	0.16	397.0	0.9841	2.993	1.7	0.9881
25°C - pH 6.5	PES	0.54	48.4	0.9867	7.678	0.1	0.8555
	40PANI	0.11	1782.4	0.9993	2.380	2.3	0.8142
	40PANI/CN 1:1	0.17	347.8	0.9896	5.783	1.9	0.9178
	40PANI/CN 1:2	0.17	366.4	0.9949	4.859	2.0	0.9735
30°C - pH 6.5	PES	0.57	44.4	0.9789	10.493	1.2	0.9933
	40PANI	0.10	4855.2	0.9986	2.443	2.4	0.1981
	40PANI/CN 1:1	0.37	91.6	0.9858	5.663	1.5	0.9946
	40PANI/CN 1:2	0.18	340.7	0.9830	2.480	1.9	0.8236
20°C - pH 5	PES	0.55	49.4	0.9010	11.474	1.1	0.9673
	40PANI	0.14	730.3	0.9973	2.575	2.0	0.9957
	40PANI/CN 1:1	0.09	2041.3	0.8556	2.584	1.4	0.7974
	40PANI/CN 1:2	0.10	1189.0	0.9508	2.654	1.7	0.9412
25°C - pH 5	PES	0.49	54.1	0.9891	9.006	1.3	0.9960
	40PANI	0.12	4.8	0.9998	2.456	2.1	0.9916
	40PANI/CN 1:1	0.10	5.9	0.9768	2.486	1.9	0.9327
	40PANI/CN 1:2	0.12	1354.0	0.9846	2.519	1.9	0.9524
30°C - pH 5	PES	0.52	53.7	0.9998	17.680	1.4	0.3983
	40PANI	0.10	4893.8	0.9997	2.345	2.2	0.6305
	40PANI/CN 1:1	0.11	2133.7	0.9990	2.460	2.0	0.9507
	40PANI/CN 1:2	0.11	2702.6	0.9995	2.369	2.1	0.9358
20°C - pH 8	PES	0.27	42.9	0.9103	7.854	1.3	0.8921
	40PANI	0.11	4677.9	0.9733	2.392	1.9	0.8761
	40PANI/CN 1:1	0.13	872.2	0.9489	2.658	1.7	0.9315
	40PANI/CN 1:2	0.12	1629.7	0.9989	2.424	2.1	0.9926
25°C - pH 8	PES	0.72	27.1	0.9921	13.592	1.2	0.9977
	40PANI	0.11	14.2	0.9984	2.398	2.0	0.9400
	40PANI/CN 1:1	0.12	9.3	0.9419	2.634	1.7	0.9368
	40PANI/CN 1:2	0.12	2150.4	0.9943	2.413	2.2	0.9876
30°C - pH 8	PES	0.49	15.5	0.9921	26.112	0.9	0.9978
	40PANI	0.11	4531.7	0.9994	2.401	2.3	0.9812
	40PANI/CN 1:1	0.11	1371.9	0.9471	2.591	1.7	0.9174
	40PANI/CN 1:2	0.11	3061.7	0.9969	2.405	2.2	0.9689

Tabela 30 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção do MB e CR nas composições com PANI e PANI/CN.

Composição / Condição do Teste		MB			CR		
		$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ °(KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/mol.K)	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ °(KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/mol.K)
20°C - pH 6.5	PES	-2.85	2.8	0.006	-3.94	1.2	0.004
	40PANI	-2.09	2.0	0.004	-11.10	3.5	0.011
	40PANI/CN 1:1	-2.40	2.0	0.008	-10.49	2.8	0.019
	40PANI/CN 1:2	-2.66	2.2	0.009	-8.79	2.5	0.013
25°C - pH 6.5	PES	-8.52	3.2	0.003	-3.67	1.0	0.006
	40PANI	-6.34	2.3	0.003	-12.76	4.4	0.009
	40PANI/CN 1:1	-6.85	2.2	0.007	-8.64	2.7	0.010
	40PANI/CN 1:2	-7.69	2.4	0.008	-8.81	3.0	0.007
30°C - pH 6.5	PES	-3.21	3.7	0.001	-3.51	0.7	0.008
	40PANI	-2.60	2.3	0.007	-15.50	5.3	0.010
	40PANI/CN 1:1	-2.55	2.3	0.006	-5.38	1.5	0.007
	40PANI/CN 1:2	-2.85	2.6	0.008	-8.73	3.4	0.001
20°C - pH 5	PES	-0.23	0.6	0.005	-1.00	0.3	0.014
	40PANI	-1.69	1.0	0.012	-3.53	3.5	0.009
	40PANI/CN 1:1	-1.41	1.0	0.009	-3.97	2.2	0.039
	40PANI/CN 1:2	-3.07	2.5	0.013	-3.70	2.5	0.027
25°C - pH 5	PES	0.77	0.4	0.004	-3.94	1.1	0.007
	40PANI	-2.33	1.4	0.016	-11.64	4.2	0.006
	40PANI/CN 1:1	-1.29	0.9	0.009	-12.81	3.2	0.024
	40PANI/CN 1:2	-3.35	2.5	0.018	-12.06	3.4	0.017
30°C - pH 5	PES	0.12	0.7	0.003	-1.13	1.3	0.003
	40PANI	-1.46	1.3	0.006	-4.43	5.2	0.012
	40PANI/CN 1:1	-1.15	0.8	0.010	-4.07	4.5	0.011
	40PANI/CN 1:2	-3.64	2.4	0.025	-4.18	4.9	0.009
20°C - pH 8	PES	-3.09	2.7	0.010	-2.99	2.9	0.007
	40PANI	-0.71	0.6	0.009	-4.43	2.7	0.035
	40PANI/CN 1:1	-2.92	1.8	0.018	-3.63	2.6	0.021
	40PANI/CN 1:2	-3.26	2.8	0.013	-3.98	4.1	0.011
25°C - pH 8	PES	-3.22	0.9	0.005	-2.32	0.6	0.004
	40PANI	-2.78	0.6	0.006	-14.80	3.4	0.026
	40PANI/CN 1:1	-6.36	1.7	0.010	-11.32	2.4	0.025
	40PANI/CN 1:2	-8.05	2.4	0.009	-13.30	4.2	0.012
30°C - pH 8	PES	-3.24	2.1	0.019	-0.68	0.9	0.005
	40PANI	-2.09	1.9	0.005	-15.00	-4.4	4.631
	40PANI/CN 1:1	-4.42	3.3	0.035	-11.71	-17.9	1.420
	40PANI/CN 1:2	-6.50	6.7	0.070	-14.05	13.4	2.958