

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC  
CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

JAMILE GONÇALVES

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS  
ELETRO-CONDUTIVAS COM POLIANILINA (PANI) E ÓXIDO DE GRAFENO  
REDUZIDO (OGr) PARA MITIGAÇÃO DE *FOULING*

Santo André

2019

JAMILE GONÇALVES

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS  
ELETRO-CONDUTIVAS COM POLIANILINA (PANI) E ÓXIDO DE GRAFENO  
REDUZIDO (OGr) PARA MITIGAÇÃO DE *FOULING*

UFABC

2019

JAMILE GONÇALVES

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS  
ELETRO-CONDUTIVAS COM POLIANILINA (PANI) E ÓXIDO DE GRAFENO  
REDUZIDO (OG<sub>r</sub>) PARA MITIGAÇÃO DE *FOULING*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal do ABC, como parte dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental com ênfase em Tecnologias Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lucas Subtil

Santo André – SP

2019

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC  
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Gonçalves, Jamile

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS  
POLIMÉRICAS ELETRO-CONDUTIVAS COM POLIANILINA (PANI) E  
ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (OGr) PARA MITIGAÇÃO DE  
FOULING / Jamile Gonçalves. — 2019.

77 fls. : il.

Orientador: Eduardo Lucas Subtil

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós  
Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Santo André, 2019.

1. Polianilina. 2. Óxido de grafeno reduzido. 3. Defouling. I. Subtil,  
Eduardo Lucas. II. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia  
Ambiental, 2019. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação a versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 27 de Setembro de 2019.

Assinatura do autor: Thamir Perceira

Assinatura do orientador: [Assinatura]



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Fundação Universidade Federal do ABC

Av. Celso Souto, 5001 - Bairro Santa Teresinha - Santo André - SP  
CEP: 09230-500 - Fone: (11) 4996-1007

### FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata, JAMILE GONÇALVES realizada em 03 de Julho 2019:

pl

Prof.(a) Dr.(a) ELAYIO RUBENS LAPOLLI

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - Membro Titular

pl

Prof.(a) Dr.(a) MIRIAM CRISTINA SANTOS AMARAL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS - Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) JOSÉ CARLOS MIERZWA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) LUCIA HELENA GOMES COELHO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) EDUARDO LUCAS SUBTIL

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

\* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima, nome completo, instituição e assinatura



Universidade Federal do ABC

*Aos meus pais e avós, pelo  
apoio incondicional.*

## AGRADECIMENTOS

A DEUS, pela possibilidade de trabalhar com algo que realmente me faz feliz e pelos encontros com pessoas tão especiais, sem as quais certamente não teria consolidado o trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Lucas Subtil pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa, pela orientação, confiança, gentileza e incentivos tão importantes.

Ao Centro Internacional de Referência em Reúso de Água, CIRRA-USP, nas pessoas do Prof. Dr. Ivanildo Hespanhol e Prof. Dr. José Carlos Mierzwa pelo uso do espaço para síntese das membranas. Aos colegas do CIRRA, em especial à Gracyelly e Thais pela agradável companhia e grande ajuda para realização desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Everaldo Carlos Venancio do Laboratório de Materiais da UFABC, pelas contribuições com o óxido de grafeno reduzido, pelo uso do espaço para síntese da polianilina e por todo conhecimento compartilhado sobre a síntese de materiais. Aos colegas do Laboratório de Materiais da UFABC, em especial à Hugo, Cristine e Luís pela companhia e grande ajuda para realização desta pesquisa. Aos amigos do Laboratório de Tecnologias de Tratamentos de Águas Urbanas Servidas e Reúso de Água. Em especial ao Rodrigo Ragio pela ajuda essencial com análises de TOC nos momentos finais da pesquisa.

Ao Instituto de Química da USP, Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando e Prof. Dr. Wendel Andrade Alves, pelas análises de espectroscopia Raman. A Central Multiusuário da UFABC pelas análises de Microscopia Eletrônica por Varredura e University of New South Wales (UNSW-Austrália) pelas análises de Microscopia de Força Atômica.

Aos membros da banca examinadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Miriam Cristina Santos Amaral e Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli que gentilmente aceitaram participar e colaborar com esta dissertação.

À UFABC pelo auxílio financeiro da bolsa de mestrado e à FAPESP pelo auxílio financeiro à pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Aos meus familiares e amigos pela paciência e palavras de carinho durante o período de desenvolvimento desta pesquisa.

*“O que embeleza o deserto é que em alguma parte  
dele esconde-se um poço de água”.*

*O Pequeno Príncipe - Antoine de Saint-Exupéry*

## RESUMO

Com o aumento da demanda por recursos naturais há uma necessidade importante de desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis, principalmente que viabilizem a recuperação de recursos. Os Biorreatores com Membranas Submersas (SMBR) são opções promissoras com relevante papel na recuperação de água, mas com limitações quanto ao elevado consumo energético e *fouling*. Uma abordagem para tratar estas limitações se relaciona com a utilização de um campo elétrico para remoção ou controle do *fouling*, que com membranas eletro-condutivas, irá atuar diretamente na superfície e nos poros da membrana. Neste contexto, o objetivo principal da pesquisa foi desenvolver e caracterizar membranas poliméricas eletro-condutivas visando a mitigação do *fouling*. Na primeira fase da pesquisa, foram sintetizadas membranas de Polietersufona (PES) com diferentes concentrações de óxido de grafeno reduzido (OGr) e polianilina (PANI). Além disso, foi avaliado o efeito de dois diferentes dopantes, ácido canforsulfônico (HCSA) e ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) na condutividade e dispersão da PANI. As membranas foram caracterizadas quanto a condutividade, hidrofiliçidade, morfologia e permeabilidade. Com os resultados da espectroscopia Raman foram identificadas as bandas da PANI na fase sal de esmeraldina e os melhores resultados de condutividade foram obtidos para a concentração mais alta de OGr (0,2% em massa) e dopagem da PANI com DBSA ( $9,6 \pm 0,8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), cerca de 10 vezes superior a membrana PES-controle ( $0,63 \pm 0,01 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Por outro lado, a hidrofiliçidade foi maior para a dopagem da PANI com HCSA, o ângulo de contato reduziu de  $61,9 \pm 6,7^\circ$  (PES-controle) para  $45,2 \pm 0,8^\circ$  (maior concentração de OGr). As membranas com OGr apresentaram menor em número, porém mais largos, macrovazios na subcamada da membrana, além de uma redução de rugosidade, especialmente para dopagem com HCSA (de  $11,6 \pm 3,4 \text{ nm}$  para  $2,7 \pm 0,4 \text{ nm}$ ). A permeabilidade também aumentou com a presença da PANI e OGr, para a maior concentração houve um aumento de 91,7% para HCSA e 97,3% para DBSA, comparado as membranas com somente PANI. Os estudos de *fouling* revelaram maior Percentual de Recuperação de Fluxo (PRF) para as membranas eletro-condutivas comparado a membrana controle, cujo PRF foi de  $21,8 \pm 5,7\%$ . O PRF e Rejeição de Carbono Orgânico Total ( $R_{\text{COT}}$ ) da membrana PES-PANI(HCSA)-OGr(0,2g) ( $81,3 \pm 3,6\%$  e  $93,04 \pm 0,27\%$ ) foi superior a membrana PES-PANI(DBSA)-OGr(0,2g) ( $60,9 \pm 5,8\%$  e  $35,92 \pm 0,86\%$ ) e após limpeza eletroquímica, houve *defouling* e um incremento de PRF adicional, demonstrando potencial de mitigação de *fouling*.

**Palavras-chave:** polianilina, óxido de grafeno reduzido, *defouling*.

## ABSTRACT

Increased demand for natural resource reveals an important need for the development of more sustainable technologies, mainly, which enable resource recovery. Submerged Membrane Bioreactor (SMBR) are promising options with a relevant role in water recovery, but with limitations on high-energy consumption and fouling. An approach to address these limitations relates to the use of an electric field to remove or control fouling, which with electro-conductive membranes will act directly on the surface and pores of the membrane. In this context, the main objective of the research was to develop and characterize electro-conductive polymeric membranes aiming fouling mitigation. In the first stage of the research, membranes of polyethersulfone (PES) with different concentrations of reduced graphene oxide (rGO) and polyaniline (PANI) were synthesized. In addition, the effect of two different dopants, camphorsulfonic acid (HCSA) and dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) on the PANI conductivity and dispersion was also evaluated. Membranes were characterized for conductivity, hydrophilicity, morphology and permeability. In Raman spectroscopy the PANI bands were identified in the emeraldine salt phase and the best conductivity results were obtained for the highest rGO concentration (0.2 wt.%) and PANI doped with DBSA ( $9.6 \pm 0.8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), about 10 times higher than PES-control membrane ( $0.63 \pm 0.01 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). On the other hand, the hydrophilicity was better for HCSA than DBSA, contact angle reduced from  $61.9 \pm 6.7^\circ$  (PES-control) to  $45.2 \pm 0.8^\circ$  (highest rGO concentration). The rGO membranes presented less but larger macrovoids in the sublayer and a roughness reduction, especially for HCSA (from  $11.6 \pm 3.4 \text{ nm}$  to  $2.7 \pm 0.4 \text{ nm}$ ). The permeability also improved with PANI and rGO, for the highest concentration increased 91.7% for HCSA and 97.3% for DBSA, compared with only-PANI membranes. Fouling studies revealed higher Flux Recovery Ratio (FRR) for electro-conductive membranes than control membrane, whose FRR was  $21.8 \pm 5.7\%$ . The FRR and Total Organic Carbon Rejection ( $R_{\text{TOC}}$ ) of the PES-PANI(HCSA)-rGO(0.2g) membrane ( $81.3 \pm 3.6\%$  and  $93.04 \pm 0.27\%$ ) were higher than PES-PANI(DBSA)-rGO(0.2g) membrane ( $60.9 \pm 5.8\%$  and  $35.92 \pm 0.86\%$ ) and after electrochemical cleaning, there was defouling and an additional increase of the FRR, demonstrating fouling mitigation potential.

**Keywords:** polyaniline, reduced graphene oxide, defouling.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Configurações de MBR: (A) sistema de membranas externo com recirculação; (B) sistema de membranas submersas sem recirculação; (C) sistema com tanque biológico e tanque de membranas separados. ....	21
Figura 2. Localização dos foulants na membrana e mecanismos associados ao fouling. ....	24
Figura 3. Membrana eletro-condutiva e principais mecanismos de mitigação de fouling. ....	27
Figura 4. Mecanismo de defouling por nanobolhas. ....	29
Figura 5. Movimento dos elétrons em polímeros redox (A) e eletro-condutivos intrínsecos (B). .....	37
Figura 6. Forma estruturais da PANI em função do grau de oxidação. ....	40
Figura 7. Diferentes formas do carbono: (A) Grafite; (B) Grafeno; (C) Óxido de Grafeno; (D) Óxido de Grafeno Reduzido; (E) Nanotubos de carbono. ....	42
Figura 8. Proporções de cada componente nas membranas eletro-condutivas sintetizadas. ....	48
Figura 9. Ilustração do procedimento de preparo das soluções (aditivo e polimérica) e síntese das membranas. ....	50
Figura 10. Principais equipamentos utilizados na etapa de síntese das membranas: (A) agitadores mecânicos e banhos termostático utilizados no preparo das soluções poliméricas; (B) mesa espalhadora de filme; (C) banho de coagulação com água ultrapura para inversão; (D) banho com água ultrapura para remoção do solvente residual. ....	51
Figura 11. Ilustração do procedimento de resistência elétrica. ....	52
Figura 12. Sistema utilizado nos testes de permeabilidade com água ultrapura. ....	55
Figura 13. Sistema utilizado nos testes de filtração para modelo de resistências em série. ....	55
Figura 14. Diagrama esquemático da limpeza eletroquímica. ....	56
Figura 15. Resistividade e condutividade média das membranas controle e eletro-condutivas. .....	59
Figura 16. Espectro de ressonância Raman das amostras controle (PES) e membranas eletro-condutivas com PANI e OGr para comprimento de onda igual a 785 nm. ....	60
Figura 17. Microscopia eletrônica por varredura da seção transversal das membranas controle e eletro-condutivas e respectivas porosidades (P). ....	62
Figura 18. Número de fingers (A); espessura da superfície e rugosidade (B) das membranas controle e eletro-condutivas. ....	62
Figura 19. Microscopia de Força Atômica das membranas controle e eletro-condutivas. ....	64
Figura 20. Ângulo de contato médio das membranas controle e eletro-condutivas. ....	66
Figura 21. Permeabilidade média das membranas controle e eletro-condutivas. ....	64
Figura 22. Fluxo normalizado ( $J/J_0$ ) versus tempo (A) e percentual de recuperação de fluxo (B) das membranas controle e eletro-condutivas após exposição ao fouling orgânico. Duas replicatas foram reportadas. ....	68
Figura 23. (A) Concentração de COT na entrada (solução modelo de fouling) e permeado; (B) Rejeição de COT das membranas eletro-condutivas. ....	70
Figura 24. Curvas $t/V \times V$ e $t/V \times t$ : Coeficientes linear ( $R_2$ ) e MFI obtidos. ....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais polímeros condutivos conhecidos na literatura.....	39
Tabela 2. Estrutura geral da pesquisa e detalhamento de cada etapa. ....	46
Tabela 3. Percentual de resistência ao <i>fouling</i> (%) das membranas controle e eletro- condutivas.....	68

## LISTA DE SIGLAS

AA: Ácido ascórbico

ACCV: Análise de Custo de Ciclo de Vida

BSA: Albumina de soro bovino

COT: Carbono orgânico total

DBO: Demanda bioquímica de oxigênio

DBSA: Ácido dodecilbenzenosulfônico

DMF: N,N-dimetilformamida

DQO: Demanda química de oxigênio

EMBR: Biorreator eletroquímico com membranas

Gr: Grafeno

HA: Ácido húmico

HCSA: Ácido canforsulfônico

LAC: Lodo ativado convencional

MBR: Biorreator com membranas

MEV: Microscopia eletrônica por varredura

MF: Microfiltração

MFA: Microscopia de força atômica

MFI: Índice de *fouling* modificado

NMP: N-metil-2-pirrolidona

NT: Nitrogênio total

NTC: Nanotubos de carbono

NTU: Unidade de turbidez

OG: Óxido de grafeno

OG<sub>f</sub>: Óxido de grafeno funcionalizado

OG<sub>r</sub>: Óxido de grafeno reduzido

PAM: Policrilamida

PANI: Polianilina

PES: Polietersulfona

PPy: Polipirrol

PSA: peroxidissulfato de amônio

PSF: Polisulfona

PTM: Pressão transmembrana

PVDF: Fluoreto de polivinilideno

REF: Resistência específica a filtração

SDBS: Dodecil benzeno sulfonato de sódio

SMBR: Biorreator com membranas submersas

SPE: Substâncias poliméricas extracelulares

SST: Sólidos suspensos totais

TDH: Tempo de detenção hidráulica

PRF: Percentual de recuperação de fluxo

UF: Ultrafiltração

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>20</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>20</b>
3.1. <i>Biorreatores com membranas submersas</i> .....	20
3.2. <i>Fouling em biorreatores com membranas submersas</i> .....	23
3.3. <i>Potencial de mitigação de fouling com campo elétrico e membranas eletro-</i> <i>condutivas</i> .....	26
3.4. <i>Membranas eletro-condutivas: síntese e materiais</i> .....	37
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>46</b>
4.1. <i>Estrutura geral da pesquisa</i> .....	46
4.2. <i>Materiais</i> .....	47
4.3. <i>Síntese da polianilina</i> .....	48
4.4. <i>Síntese das membranas</i> .....	48
4.5. <i>Caracterização das membranas</i> .....	51
4.5.1. <i>Espectroscopia Raman</i> .....	51
4.5.2. <i>Resistividade e condutividade</i> .....	52
4.5.3. <i>Morfologia das membranas</i> .....	53
4.5.4. <i>Ângulo de Contato</i> .....	53
4.5.5. <i>Permeabilidade</i> .....	54
4.6. <i>Análises de propensão ao fouling orgânico e avaliação da limpeza eletroquímica</i> .	55
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>58</b>
5.1. <i>Caracterização das membranas</i> .....	58
5.1.1. <i>Efeito da PANI, ácido dopante e OGr na condutividade das membranas</i> .....	58
5.1.2. <i>Efeito da PANI, ácido dopante e OGr na morfologia das membranas</i> .....	60
5.1.3. <i>Efeito da PANI, ácido dopante e OGr na hidrofiliicidade e permeabilidade das</i> <i>membranas</i> .....	64
5.2. <i>Análises de propensão ao fouling orgânico e avaliação da limpeza eletroquímica</i> .	66
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>72</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>74</b>

## 1. INTRODUÇÃO

No cenário atual de crescimento populacional e aumento da demanda por recursos naturais, as inovações em tecnologia para tratamento de águas residuárias e reúso de água podem oferecer soluções mais sustentáveis, permitindo operação com o mínimo de consumo de recursos, por exemplo energia, mínimo impacto ambiental adverso, desempenho de tratamento estável e qualidade adequada para atender aos requisitos de reúso. Além disso, podem contribuir com uma maior resiliência para as cidades frente aos desafios de escassez de água (LIU; CHENG, 2014; NAKHATE; JOSHI; MARATHE, 2017).

Entre as diversas tecnologias desenvolvidas nos últimos anos, os Biorreatores com Membranas Submersas (*Submerged Membrane Bioreactor*, SMBR), já são aplicados em diferentes escalas e países e possuem vantagens importantes que com aprimoramentos podem se tornar uma opção de tecnologia sustentável. Isto porque apresentam desempenho superior quanto a qualidade do efluente, uma alternativa promissora para reúso de água no futuro. A tecnologia refere-se à integração de um processo biológico com outro de separação por membranas (principalmente de microfiltração e ultrafiltração, MF e UF) e exploram a elevada capacidade de separação da tecnologia de membranas para eliminar os problemas de separação de biomassa presentes nos sistemas de sedimentação por gravidade, por exemplo, sistemas de Lodo Ativado Convencional (LAC). Desta forma, o sistema pode ser operado com elevadas concentrações de biomassa ( $12 - 15 \text{ g SST} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e idade do lodo ( $> 15$  dias), sendo possível obter um consórcio microbiano altamente especializado, resultando em um efluente de alta qualidade, ideal para o reúso de água, bem como menor demanda de área, até 40% menor quando comparado com um sistema de LAC, pois não necessita decantador secundário (JUDD; JUDD, 2011; KARIM; MARK, 2017). Além disso, as membranas promovem uma remoção elevada de organismos patogênicos, atingindo valores médios de remoção de 6 Logs para coliformes termotolerantes e 4 Logs para vírus (HAI; YAMAMOTO; LEE, 2013; SUBTIL; HESPANHOL; MIERZWA, 2013).

Entretanto, apesar das intrínsecas vantagens dos SMBR e do aumento significativo no número de instalações que contemplam a tecnologia, sua aplicação ainda está comprometida pelo elevado consumo energético para a aeração do sistema. Tal fato é resultado da necessidade de transferência de oxigênio para biomassa e, sobretudo, da limpeza física das membranas, uma vez que a aeração é o principal método utilizado para controle físico do *fouling*, sendo responsável por mais de 50% de todo o consumo energético da tecnologia (KRZEMINSKI; VAN DER GRAAF; VAN LIER, 2012).

Por esta razão, nos últimos anos foram observadas diversas abordagens relacionadas a utilização de um campo elétrico para remoção ou controle do *fouling*, com objetivo de se obter sistemas energeticamente mais eficientes, promovendo uma limpeza *in situ* por método não destrutivo, o que prolongaria a vida útil das membranas (CHUNG et al., 2016; GAO; LIU; YANG, 2017; HUANG et al., 2017; LALIA et al., 2015; LI; LIU; YANG, 2014a; LIU et al., 2013c, 2013b, MA et al., 2015a, 2015b; MALAEB et al., 2013; WANG et al., 2013). Além disso, com membranas eletro-condutivas, o campo elétrico é capaz de atuar diretamente na superfície e nos poros da membrana, criando forças eletrostáticas repulsivas entre os *foulants* e a membrana e ainda produzindo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em sua superfície (AHMED et al., 2016; BAGHERI; MIRBAGHERI, 2018; ENSANO et al., 2016; MENG et al., 2017).

O desempenho das membranas, de modo geral, está diretamente relacionado às propriedades dos materiais constituintes e vários estudos têm sido desenvolvidos visando a modificação das membranas com materiais de mitigação de *fouling*, alterando características como porosidade, hidrofilicidade e rugosidade (ABDEL-KARIM et al., 2018; BAGHERI; MIRBAGHERI, 2018; MOOCHANI et al., 2016). Além disso, existem materiais que possuem simultaneamente o potencial de mitigar o *fouling* e aumentar a condutividade da membrana, que tem ganho atenção devido ao grande potencial de controle do *fouling* quando integrado a processos eletroquímicos. Embora o uso de membrana condutiva represente um avanço tecnológico, o emprego de polímeros condutivos funcionais e aditivos ainda é uma abordagem recente.

Com relação aos polímeros condutivos, a polianilina (PANI), possui vantagens importantes, tais como estabilidade química, polimerização simples, processo de dopagem único por protonação e baixo custo (DA SILVA et al., 2018; FORMOSO et al., 2017; GORDANA CIRIC-MARJANOVIC, 2013; SINHA; BHADRA; KHASTGIR, 2009). A PANI apresenta formas condutivas e isolantes dependendo do grau de oxidação e da espécie dopante utilizada. Portanto, uma estratégia interessante é a dopagem com ácidos orgânicos de cadeia longa e cauda apolar volumosa, como ácido canforsulfônico (HCSA) ou ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA). Esta estratégia é conhecida por melhorar a condutividade elétrica e solubilidade da PANI em solventes orgânicos, tais como N-metil-2-pirrolidona (NMP), que é um solvente amplamente utilizado na preparação de membranas poliméricas de MF e UF (KULKARNI; VISWANATH, 2004; PAN; QU; CHEN, 2010).

Além dos polímeros, outros materiais também tem demonstrado efeitos sobre o *fouling* (ZHANG et al., 2016), tais como nanopartículas de metais e óxidos metálicos (HOEK et al., 2011), SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> (MARÍA ARSUAGA et al., 2013; MAXIMOUS et al.,

2009; SHEN et al., 2011; SOTTO et al., 2011), zeólita (HOEK et al., 2011; LEO et al., 2013), boemita (VATANPOUR et al., 2012a), nanotubos de carbono (NTC) (DARAEI et al., 2013; ZHAO et al., 2012) e óxido de grafeno (OG) (CHOI et al., 2013; ZINADINI et al., 2014). Especificamente, as nanopartículas de carbono têm atraído a atenção por suas propriedades hidrofílicas, que contribuem para aumentar a permeabilidade e a rejeição de contaminantes (ZHANG et al., 2016). Além disso, essas nanopartículas podem ser facilmente modificadas pela incorporação de grupos funcionais que podem melhorar características como a condutividade elétrica e a solubilidade em solventes comumente usados na preparação de membranas (ZHANG et al., 2016). Estudos sobre a dispersão de NTC e OG mostram que os NTC apresentam baixa dispersão em solventes e polímeros, enquanto OG exibe excelente dispersão em água, N, N-dimetilformamida (DMF) e NMP (FAROOQUI; AHMAD; HAMID, 2018; MANAWI et al., 2016; PAREDES et al., 2008). Além disso, a redução do OG resultando em óxido de grafeno reduzido (OGr) permite a obtenção de membranas com maior condutividade (FERNÁNDEZ-MERINO et al., 2010; LI et al., 2016), o que pode melhorar seu desempenho integrada com processos eletroquímicos.

Devido ao grande potencial de controle do *fouling* com uso membranas eletro-condutivas sob ação de um campo elétrico, algumas pesquisas recentes têm sido desenvolvidas utilizando polímeros e outros aditivos condutivos. Akin et al. (2014) sintetizaram, pelo método de inversão de fases, membranas de polisulfona (PSF) com OGr e PSF com PANI e OGr (aditivos de condutividade na proporção de 0,5% em massa) e observaram que os aditivos condutivos apresentaram compatibilidade adequada com componentes poliméricos, o que resultou em baixa aglomeração, principalmente para a combinação PSF-PANI/OGr. Neste estudo de Akin et al. (2014), houve um aumento de hidroflicidade e porosidade para as membranas PANI/OGr em relação as membranas unicamente de PSF, o ângulo de contato reduziu de  $82 \pm 1^\circ$  para  $72 \pm 1^\circ$  e a porosidade aumentou de  $30.7 \pm 1.9\%$  para  $59.4 \pm 0.9\%$ . No entanto, para as membranas modificadas unicamente com OGr, houve redução de hidroflicidade (ângulo de contato de  $102 \pm 2^\circ$ ) e aumento de rugosidade média de 3,28 para 69,37 nm, indicando uma maior capacidade *antifouling* para a combinação de PANI e OGr.

Em outro estudo, Zhang; Liu; Yang (2016) sintetizaram membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF)/OGr (1,2% em massa) e PVDF/OG (1,2% em massa) e os resultados indicaram que, entre as membranas avaliadas, a membrana de PVDF/OGr apresentou o menor decaimento de fluxo sob o campo elétrico de  $0,6 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Além disso, o Percentual de Recuperação de Fluxo (PRF) foi maior para a membrana PVDF/OGr (PRF = 70%) do que para a membrana PVDF/OG (PRF = 64%) com campo elétrico aplicado. Segundo Zhang; Liu; Yang

(2016), para a membrana PVDF/OG a aplicação de campo elétrico não fez diferença no fluxo ou rejeição de poliacrilamida (PAM,  $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), provavelmente devido à baixa condutividade da camada superficial, que não aumentou a repulsão eletrostática entre a PAM e a superfície da membrana.

Além das características dos aditivos, o método de síntese também pode interferir na condutividade e nas características intrínsecas da membrana, como a permeabilidade e a seletividade. Os métodos conhecidos até o momento incluem principalmente a formação de polímero condutivo durante o preparo da membrana de suporte, com soluções mistas de polímeros base e aditivos em soluções de polimerização, pois garantem uma melhor distribuição do polímero condutivo na estrutura microporosa (BATRINESCU et al., 2016). No entanto, também existem métodos de deposição de polímeros condutivos na superfície da membrana, o que resulta em diferentes camadas de polímero, o que pode levar a variações no "inchaço" e alterações na permeabilidade e seletividade (FORMOSO et al., 2017). Muitas das membranas eletro-condutivas encontradas na literatura envolvem a deposição de filmes condutivos em materiais de suporte não tecido (LI; LIU; YANG, 2014a; LIU et al., 2012a, 2013a, 2012b, 2013c, 2013b; MALAEB et al., 2013), que além de causar possível "inchaço" na membrana, não garantem a qualidade do permeado como em membranas MF e UF.

Apesar dos estudos descritos acima, abordagens de membrana compósita modificada usando polietersulfona (PES) e aditivos nanoestruturados de PANI e OGr são recentes, com poucos trabalhos publicados, e requerem melhor compreensão, especialmente no que diz respeito ao impacto da dopagem da PANI, concentração de OGr, efeitos dessas modificações nas propriedades da membrana e potencial de controle de *fouling*. Além disso, ainda há um desafio para preparar membranas condutivas confiáveis e estáveis com desempenho duradouro e eficiente (WANG et al., 2019).

Neste contexto, no presente estudo, membranas eletro-condutivas de PES, PANI e OGr foram preparadas por inversão de fases e os efeitos da concentração de aditivo foram avaliados quanto à morfologia, condutividade, hidrofiliicidade e permeabilidade. Adicionalmente foi avaliado o efeito do ácido dopante, DBSA e HCSA, na dispersão do polímero condutivo e propriedades das membranas. As membranas com melhores resultados na etapa de caracterização foram avaliadas quanto a propensão ao *fouling* orgânico e capacidade de *defouling* via aplicação de um campo elétrico.

## 2. OBJETIVOS

O trabalho teve por objetivo principal desenvolver e caracterizar membranas poliméricas eletro-condutivas visando a mitigação de *fouling*. Os objetivos específicos foram:

- a) Investigar o efeito do OGr e da PANI na morfologia, condutividade, hidrofiliicidade e permeabilidade de membranas poliméricas modificadas de PES;
- b) Avaliar a diferença entre membranas preparadas com DBSA e HCSA, como dopante da PANI;
- c) Avaliar a interação das membranas eletro-condutivas com *fouling* orgânico e capacidade de *defouling* via aplicação de um campo elétrico.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1. Biorreatores com membranas submersas

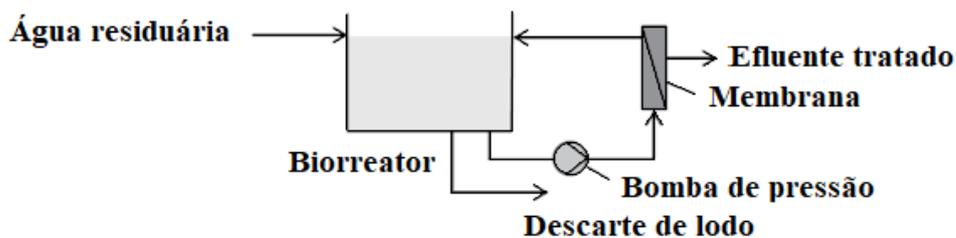
A tecnologia de Biorreatores com Membranas (*Membrane Bioreactor*, MBR) foi introduzida por Smith; Di Gregorio; Talcott (1969) e inicialmente consistiu em uma planta piloto de tratamento de efluente industrial na aldeia de Sandy Hook em Newtown (Connecticut, Estados Unidos). Neste sistema as membranas foram instaladas externamente ao biorreator (Figura 1A) e embora se tenha obtido efluente de elevada qualidade, a ampliação do uso da tecnologia estava comprometida pela elevada demanda de energia com recirculação do licor misto, pelo *fouling* do sistema de membranas e pelo elevado custo de implantação. Até que em 1989, uma inovação em MBR foi desenvolvida por Yamamoto et al. (1988), com a instalação das membranas no interior do biorreator (Figura 1B), eliminando a necessidade de recirculação e reduzindo o consumo de energia. Essa nova configuração de MBR recebeu o nome de SMBR e permitiu a ampliação da aplicação da tecnologia para outros tipos de efluentes, incluindo efluentes domésticos (PARK; CHANG; LEE, 2015). Como resultado dessa inovação, o número de SMBR usados no tratamento de águas residuárias municipais aumentou significativamente, atingindo em 2005 um valor de mercado de US\$ 217 milhões, chegando a US\$ 360 milhões no ano de 2010 (JUDD; JUDD, 2011; LADEWIG; AL-SHAELI, 2017).

Com o passar dos anos houve ainda outras inovações, como o tanque de membrana separado do tanque de aeração (Figura 1C), pois a configuração integrada dificultava a manutenção da membrana, uma vez que todo o tanque de aeração precisava ser drenado ou os cassetes de

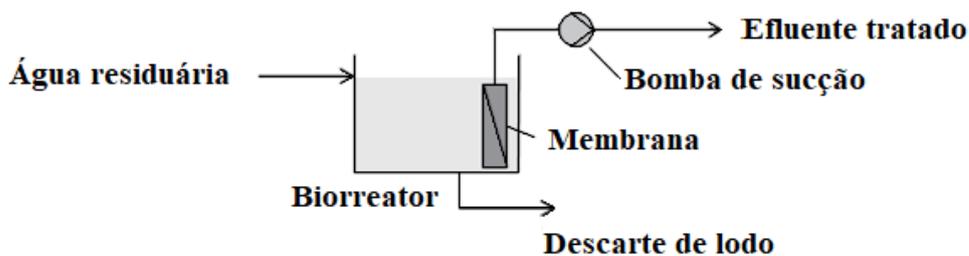
membranas içados para fora do tanque de aeração para limpeza da membrana. Além das vantagens relacionadas a manutenção, nessa configuração, as chances de vazamento de contaminantes também diminuiram, pois por exemplo, o  $\text{NH}_4\text{-N}$  que não foi oxidado em um tanque de aeração possui uma segunda chance de ser nitrificado em um tanque de membrana. No entanto, infelizmente também há desvantagens, como custos de capital e de energia mais altos devido à necessidade de recirculação de licor misto e a necessidade de dupla aeração: biológica no tanque de aeração e para controle físico do *fouling* no tanque de membrana (YOON, 2015).

Figura 1. Configurações de MBR: (A) sistema de membranas externo com recirculação; (B) sistema de membranas submersas sem recirculação; (C) sistema com tanque biológico e tanque de membranas separados.

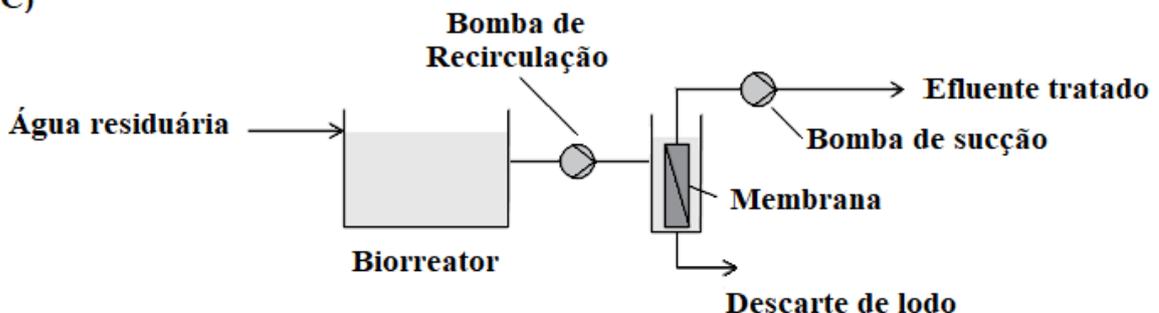
(A)



(B)



(C)



Fonte: Adaptado de Park; Chang; Lee (2015); Yoon (2015)

Embora o custo de implantação de SMBR ainda seja elevado, quando comparado a tecnologia de LAC, os SMBR são opções melhores em termos de operação e desempenho em longo prazo, pois o custo de operação e manutenção do LAC (US\$ 14,25 milhões  $\cdot$  ano<sup>-1</sup>  $\cdot$  capacidade de planta<sup>-1</sup>) é cerca de 50% maior do que SMBR (US\$ 9,54 milhões  $\cdot$  ano<sup>-1</sup>  $\cdot$  capacidade de planta<sup>-1</sup>), com efeito significativo no custo final efetivo a longo prazo (KARIM; MARK, 2017). Além disso, os SMBR possuem menor demanda de área em planta, com efeito em locais onde o preço da terra é elevado.

Quanto a qualidade do efluente, os SMBR são mais efetivos na retenção de biomassa, enquanto os sistemas de LAC, via decantador secundário, resultam em aproximadamente 5 mg SST  $\cdot$  L<sup>-1</sup>, os SMBR, com a separação por membranas, resultam em < 0,2 mg SST  $\cdot$  L<sup>-1</sup> (turbidez inferior a 1 NTU). Além disso, como a concentração de biomassa e idade do lodo são superiores, as remoções de material orgânico e nitrogênio são superiores, com valores típicos < 5 mg DBO<sub>5</sub>  $\cdot$  L<sup>-1</sup>, < 30 mg DQO  $\cdot$  L<sup>-1</sup>, < 1 mg N-NH<sub>3</sub>  $\cdot$  L<sup>-1</sup> e < 10 mg NT  $\cdot$  L<sup>-1</sup>. A remoção de nitrogênio é favorecida porque as condições operacionais dos SMBR permitem o desenvolvimento de bactérias de crescimento lento, como as bactérias nitrificantes (PARK; CHANG; LEE, 2015).

O estudo de Dalri-Cecato et al. (2019) aplicou a ferramenta de Análise de Custo de Ciclo de Vida (ACCV) para avaliação de custos de operação de um SMBR hipotético projetado para ser implementado em Santa Catarina-Brasil (população contribuinte de 50 mil habitantes, vazão média de aproximadamente 6 m<sup>3</sup>-dia, DBO<sub>5</sub> e DQO afluente de 300 e 600 mg $\cdot$ L<sup>-1</sup>, respectivamente), com objetivo final de produção de água de reúso. O estudo de custo de operação indicou valores de R\$ 0,63/m<sup>3</sup> para o MBR hipotético e comparou com alternativas de tratamento para estações com capacidade entre 5.000 – 10.000 m<sup>3</sup> $\cdot$ d<sup>-1</sup>, como lodos ativados com aeração prolongada (0,22 € $\cdot$ m<sup>-3</sup>), lodos ativados com posterior coagulação, filtros de areia e desinfecção (0,31 € $\cdot$ m<sup>-3</sup>), lodos ativados seguido de filtração com membranas (0,40 € $\cdot$ m<sup>-3</sup>) e SMBR (0,32 € $\cdot$ m<sup>-3</sup>), inclusos os custos com disposição final do lodo. Além disso, os autores compararam o custo de R\$ 0,63 m<sup>-3</sup> com as tarifas de água potável aplicadas na região de estudo, o qual corresponde a R\$ 10,7866 m<sup>-3</sup> (categoria de usos acima de 10 m<sup>3</sup> $\cdot$ mês<sup>-1</sup>, industrial, pública, e micro e pequenos comércio), indicando competitividade da tecnologia quando necessária elevada qualidade para reúso.

No entanto, este mesmo estudo de Dalri-Cecato et al. (2019), também mostra que a maior contribuição para o custo de operação do sistema SMBR é do consumo energético (46%), seguido pela troca periódica de membranas (28%), pagamento de funcionários (14%) e disposição final de lodo (12%).

Conforme discutido anteriormente, nos últimos anos houve inovações e um progresso significativo nos projetos e operação de SMBR, que contribuíram para redução nos custos de implantação e despesas operacionais, tornando a tecnologia atraente para plantas de tratamento médias, com população de 10 a 100 mil habitantes (KRZEMINSKI et al., 2017). Além disso, é notável, entre os países, o papel da China em pesquisa e desenvolvimento, bem como aplicações de SMBR em grande escala (capacidade  $\geq 10000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ ) (XIAO et al., 2019). Segundo o estudo de Xiao et al. (2019) a China tem contribuído com aproximadamente  $\frac{1}{4}$  das publicações e  $\frac{1}{2}$  das aplicações de SMBR em grande escala. A capacidade de SMBR em grande escala na China atingiu 1 milhão  $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  em 2010 e 10 milhões de  $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  em 2017. Somado com os SMBR em construção o número de projetos excede 300 unidades e a capacidade de 15 milhões de  $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ .

No entanto, embora tenha ocorrido um crescimento significativo, ainda há desafios importantes, porque os custos operacionais relacionados às exigências de energia para o controle do *fouling* e os custos com produtos químicos necessários para a limpeza de membranas ainda sobrecarregam a viabilidade econômica dos SMBR, sendo o maior desafio para aplicação mais ampla da tecnologia em grande escala (KRZEMINSKI et al., 2017; MENG et al., 2017). A aeração quando utilizada como mecanismo de limpeza das membranas é responsável por 33 a 37% do consumo total de energia, que corresponde de 0,5 a 0,7  $\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$  (NEOH et al., 2016).

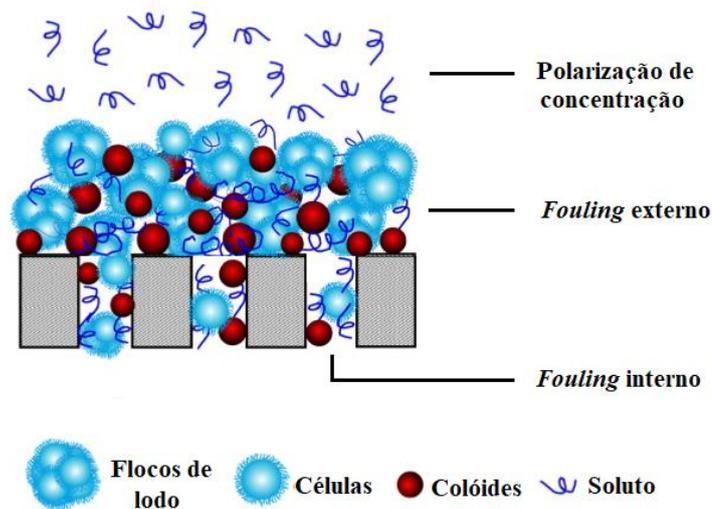
### 3.2. *Fouling em biorreatores com membranas submersas*

As membranas são, de forma geral, barreiras seletivas para separação de componentes, seja por diferença de tamanho ou propriedades físico-químicas, e sua eficiência depende da seletividade e permeabilidade. A seletividade é determinada pela rejeição do composto indesejado, por exemplo os contaminantes, e permeação do composto desejado, por exemplo a água. É influenciada pelo tamanho e distribuição dos poros e afinidade entre os compostos e a superfície porosa. A permeabilidade é determinada pelo fluxo transmembrana e influenciada pelo tamanho dos poros e propriedades da superfície da membrana. A permeabilidade e seletividade das membranas podem ser comprometidas pelo *fouling*, que pode ser definido como o depósito de materiais particulados e solúveis na superfície das membranas e também por aprisionamento de moléculas dentro da estrutura porosa (FORMOSO et al., 2017).

De acordo com a localização dos *foulants* (materiais causadores do *fouling*) na estrutura da membrana (Figura 2), há três mecanismos principais: (i) a polarização de concentração, definida

como o acúmulo de solutos em uma estreita camada de líquido próxima a superfície da membrana; (ii) o *fouling* externo, definido como o depósito de partículas, colóides e macromoléculas na superfície da membrana, também conhecido como camada de torta quando o acúmulo é de sólidos e camada de gel quando o acúmulo é de macromoléculas solúveis, colóides e solutos inorgânicos; e (iii) o *fouling* interno, definido como o depósito e adsorção de partículas na estrutura interna da membrana, também conhecido como bloqueio de poro (LIN et al., 2014; WANG et al., 2014).

Figura 2. Localização dos *foulants* na membrana e mecanismos associados ao *fouling*.



Fonte: Adaptado de Lin et al. (2014).

O *fouling* pode ser ainda classificado quanto as possibilidades de recuperação e quanto as características dos *foulants*. Quanto as possibilidades de recuperação, o *fouling* pode ser classificado em: (i) *fouling* removível, causado por materiais fracamente ligados a superfície da membrana e que podem ser removidos por limpeza física, por exemplo retrolavagem; (ii) *fouling* irremovível, causado por *foulants* fortemente ligados a membrana durante a filtração, mas que podem ser removidos por tratamento químico; (iii) *fouling* irreversível, permanente e que não pode ser removido por nenhum método de limpeza. Quanto as características dos *foulants*, há: (i) o *biofouling*, que se refere à deposição, crescimento e metabolismo de células de bactérias nas membranas; (ii) o *fouling* orgânico, que se refere à deposição de biopolímeros (isto é, proteínas e polissacarídeos) nas membranas; (iii) *fouling* inorgânico, que se refere a precipitação de sais na superfície da membrana devido a polarização de concentração (MENG et al., 2009; WANG et al., 2014).

Sobre o *fouling* orgânico, as substâncias poliméricas extracelulares (SPE) têm sido indicadas como substâncias chave relacionadas ao *fouling* em membranas devido as interações complexas com os demais *foulants* e mecanismos de *fouling*. As SPE podem interferir negativamente nas propriedades do lodo, como morfologia, carga superficial, hidrofilicidade/hidrofobicidade e propriedades adesivas, e tais propriedades possuem papel importante na floculação, estabilidade, adesão e desidratação (LIN et al., 2014). SPE são basicamente macromoléculas orgânicas, como proteínas e polissacarídeos, produzidas pelo metabolismo dos microrganismos que compõe a biomassa em sistemas de lodos ativados. Pode ser dividido em dois grupos principais: SPE solúveis, que corresponde a fração dispersa no sobrenadante e; SPE ligado, que corresponde a fração aderida às células da biomassa (JUDD; JUDD, 2011).

As substâncias húmicas, mesmo consideradas pequenas biomoléculas possuem potencial de contribuir para a formação do *fouling* em membranas principalmente devido a formação de conjuntos biomoleculares com outras moléculas (proteínas e polissacarídeos) devido a sua natureza fortemente hidrofóbica (JERMANN et al., 2007; MENG et al., 2017; PIVOKONSKY et al., 2015; WANG; CAO; MENG, 2015; ZHENG; KHAN; CROUÉ, 2014). Denominados aglomerados de biopolímeros, podem atingir tamanho superior as moléculas de SPE e tendem a adsorver nas membranas, alterando as propriedades da superfície. Diversos estudos relataram que a formação e o acúmulo de aglomerados de biopolímeros no licor misto de SMBR podem levar a sério *fouling* na membrana e as substâncias húmicas são os principais contribuintes para o *fouling* irreversível (JERMANN et al., 2007; MENG et al., 2017; RESOSUDARMO et al., 2013; SUN; WANG; LI, 2011; WANG; SUN; LI, 2011).

Quanto aos métodos de limpeza e remoção de *fouling*, a retrolavagem e o relaxamento das membranas são procedimentos integrados a operação de SMBR e possuem eficácia de remoção de *fouling* do tipo removível. Na retrolavagem o fluxo de filtração é invertido para remoção das partículas fracamente ligadas à superfície da membrana e no relaxamento, a sucção do permeado é interrompida por um período de tempo curto para aliviar a pressão na superfície da membrana e propiciar um desprendimento do material fracamente ligado a superfície da membrana. O procedimento mais comumente utilizado consiste em alguns minutos de filtração, seguidos por breve período de retrolavagem ou relaxamento (KRZEMINSKI et al., 2017).

A aeração é uma abordagem padrão para redução da polarização de concentração e remoção de *fouling*, pois as bolhas em movimento geram flutuações de turbulência e aplicam tensão de cisalhamento na superfície membrana. No entanto, há um limite crítico para eficiência da aeração na mitigação do *fouling*, pois elevadas taxas de aeração pode estimular a excreção de

SPE, além de reduzir a sustentabilidade da tecnologia, devido ao maior consumo energético (BAGHERI; MIRBAGHERI, 2018).

A limpeza química, método comumente utilizado para remoção de *fouling* do tipo irremovível, pode ser realizada *in situ*, isto é, sem transferir o módulo de membrana, ou *ex situ*, transferindo o módulo da membrana para fora do biorreator e imergindo-o no tanque de limpeza com reagentes. Geralmente, a limpeza *ex situ* é utilizada quando a membrana é severamente comprometida pelo *fouling*. Os produtos químicos utilizados incluem ácidos, bases, oxidantes, surfactantes e quelantes, sendo os mais comuns os ácidos orgânicos minerais, soda cáustica ou hipoclorito de sódio. O hipoclorito de sódio é geralmente aplicado para remover o *biofouling* e o ácido cítrico para remover *fouling* inorgânico. No entanto, embora os produtos químicos atuem positivamente na recuperação de fluxo e limpeza das membranas, podem causar mudanças negativas nas características da membrana e afetar negativamente a atividade microbiana. As alterações nas características das membranas incluem as mudanças na resistência mecânica, hidrofiliabilidade, porosidade e carga elétrica (BAGHERI; MIRBAGHERI, 2018; KRZEMINSKI et al., 2017; MENG et al., 2017).

Conforme descrito anteriormente, o *fouling*, de modo geral, prejudica o desempenho das membranas, por reduzir a permeabilidade e fluxo permeado ao longo do tempo, que conseqüentemente causa redução da produtividade, seletividade e tempo de vida das membranas. Os métodos de limpeza convencionais fornecem apenas um alívio temporário para as perdas de fluxo e podem causar danos e alterações nas características das membranas. A aeração como mecanismo de mitigação do *fouling* resulta em alto consumo de energia, que também pode inviabilizar a aplicação da tecnologia.

Diversos estudos nos últimos anos têm explorado o *fouling* em seus vários aspectos, mas que podem ser resumidos em três categorias principais: (i) condições operacionais; (ii) características da biomassa; e (iii) características da membrana. Neste trabalho foram exploradas modificações das características da membrana como estratégia de mitigação de *fouling*, bem como seu comportamento quando submetida a um campo elétrico externo. As características de membrana comumente exploradas são os tipos de materiais, hidrofiliabilidade, carga, tamanho e distribuição dos poros e permeabilidade (BAGHERI; MIRBAGHERI, 2018).

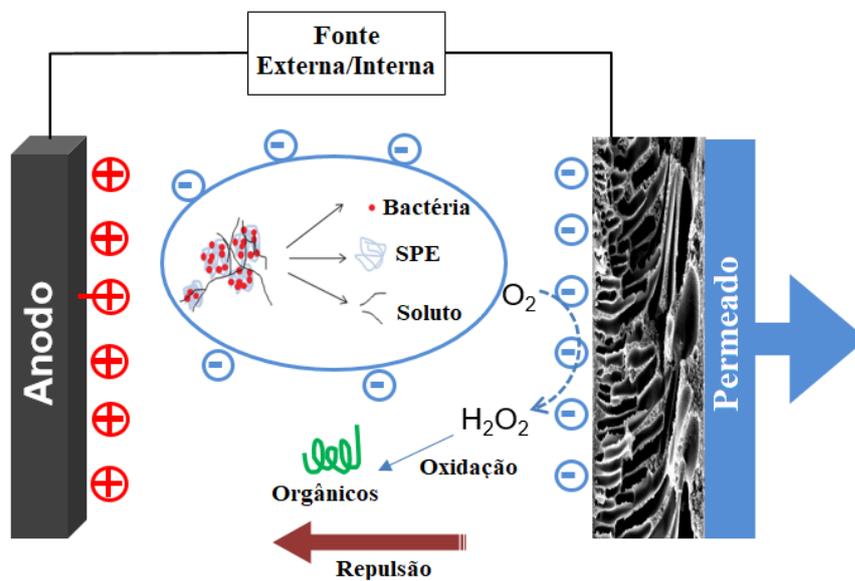
### 3.3. Potencial de mitigação de *fouling* com campo elétrico e membranas eletro-condutivas

Uma das formas de obter maior sustentabilidade à tecnologia SMBR é reduzir os problemas relacionados ao *fouling* e consumo de energia. De acordo com Bagheri; Mirbagheri (2018), a

utilização de campos elétricos como medida de controle do *fouling* existe a cerca de 50 anos, mas aplicação de abordagens baseadas em eletricidade para controlar o *fouling* em SMBR recebeu maior atenção somente nos últimos anos, a partir de estudos que mostraram a presença de cargas negativas na superfície do lodo ativado. Além disso, a modificação da dinâmica e estrutura das membranas, com mistura de polímeros e aditivos durante ou após o processo de síntese tem resultado em menor propensão ao *fouling* e limpezas menos frequentes, as consequências positivas são menores custos operacionais e maior vida útil das membranas (FORMOSO et al., 2017).

Neste sentido, membranas poliméricas eletro-condutivas têm sido utilizadas com o propósito principal de mitigação dos efeitos do *fouling* em processos de separação. Os mecanismos de autolimpeza (limpeza *in situ*) destas membranas (Figura 3) podem se basear em: (i) eletroforese e repulsão entre a superfície da membrana e os *foulants*; (ii) oxidação eletroquímica direta dos *foulants*; (iii) oxidação indireta via  $H_2O_2$  gerado eletroquimicamente; e (iv) formação de nanobolhas na superfície condutiva, que podem criar uma barreira física aos *foulants* e ao mesmo tempo remover partículas já adsorvidas.

Figura 3. Membrana eletro-condutiva e principais mecanismos de mitigação de *fouling*.



Fonte: Autor.

Quando um campo elétrico é aplicado na membrana eletro-condutiva submetida a filtração, as partículas com carga no afluente estão sujeitas a ação de múltiplas forças, como as forças inerentes do campo elétrico, a força gravitacional, a força de repulsão eletrostática entre as

partículas carregadas, forças hidrodinâmicas inerentes do processo de filtração e força de cisalhamento inerente do processo de aeração (LI et al., 2018). A combinação destas forças irá determinar o movimento final das partículas, que se relaciona com a força crítica do campo elétrico ( $E_c$ , Equação 1).

$$E_c = \frac{J}{u_p} \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $J$  é o fluxo a uma dada pressão transmembrana (PTM) e  $u_p$  é a mobilidade eletroforética das partículas. Por definição  $E_c$  é a força do campo elétrico na qual a resultante líquida das forças atuantes sobre a partícula é igual a zero e, neste caso, a velocidade de migração da partícula para a membrana também será zero. Desta forma, quando a força do campo elétrico é menor do que o valor crítico ( $E_c$ ), há uma migração líquida de partículas em direção à membrana e uma camada de torta é formada. No entanto, quando a força do campo elétrico é superior a  $E_c$ , a velocidade eletroforética é maior que o fluxo e a concentração de materiais dispersos na proximidade da membrana será menor (HUOTARI; TRA; HUISMAN, 1999).

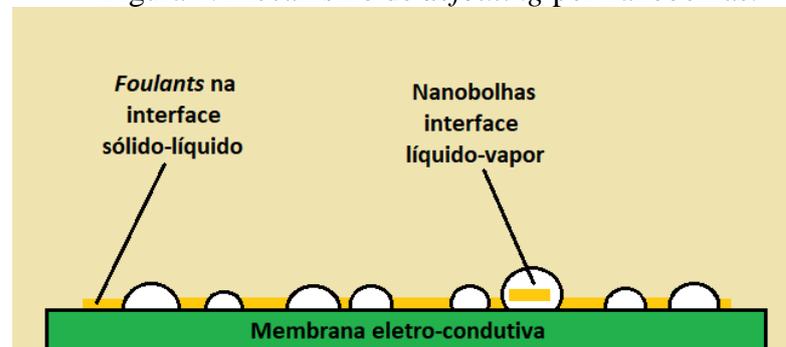
Os efeitos dominantes do campo elétrico na carga das partículas são eletrocinéticos, que são eletroforese e repulsão eletrostática no sistema de membranas. Eletroforese refere-se ao movimento das partículas carregadas em direção ao eletrodo de carga oposta devido a presença de um campo elétrico externo, resultando em diminuição de *fouling* na superfície da membrana. Em configurações de SMBR integrados a processo eletroquímico, mas com membrana não eletro-condutiva, isto é, eletrodos e membrana separados, a partícula carregada depende essencialmente da eletroforese para ficar longe da superfície da membrana. No entanto, quando a membrana é eletro-condutiva, isto é, possui dupla função de cátodo e filtração, além da eletroforese, também ocorre repulsão eletrostática entre partículas e membrana, ambas carregadas negativamente (LI et al., 2018).

Além dos mecanismos de eletroforese e repulsão para reduzir a adsorção e o acúmulo de *foulants* através do campo elétrico, há ainda a possibilidade de o campo elétrico controlar o *fouling* inibindo o metabolismo microbiano ou mesmo matando microrganismos sob reações eletroquímicas, definido como oxidação eletroquímica, que pode ser direta ou indireta. A oxidação direta envolve primeiramente a adsorção do microrganismo na superfície da membrana eletro-condutiva, e em seguida o microrganismo adsorvido pode aceitar elétrons provenientes do eletrodo negativo, levando a perturbação do seu próprio processo de transferência de elétrons mediado pela coenzima A (CoA) (LI et al., 2018). A oxidação indireta de microrganismos, por sua vez, envolve primeiramente a oxidação de íons presente na solução

em substâncias antimicrobianas, como  $H_2O_2$ , e em seguida os microrganismos são inativados por essas substâncias (LI et al., 2018).

Sobre a formação de nanobolhas como mecanismo de mitigação de *fouling*, estudos mostram que nanobolhas são efetivas tanto na prevenção da adsorção de *foulants* quanto na remoção de *foulants* já adsorvidos, pois se formam entre a membrana e a camada de *fouling*, de forma que a partícula adsorvida é forçada a se separar da interface sólido-líquido e migrar para a interface líquido-vapor durante o crescimento da bolha. Uma vez na interface líquido-vapor, a partícula pode ser facilmente removida pelo fluxo de água de baixo cisalhamento (Figura 4) (AHMED et al., 2016; WU et al., 2008).

Figura 4. Mecanismo de *defouling* por nanobolhas.



Fonte: Adaptado de Ahmed et al. (2016) e Wu et al. (2008)

Diversos estudos apontam potencial de mitigação de *fouling* utilizando membranas modificadas com aditivos *antifouling* e/ou eletro-condutivos. Abdel-Karim et al. (2018), com membranas de PES (20% em massa) e diferentes quantidades de OG (0,1; 0,2; 0,3; 0,5 e 1 % em massa) realizaram testes de *fouling* em célula agitada com pressurização por gás nitrogênio (pressão de 1bar), inicialmente com filtração de água deionizada (30 minutos) e em seguida filtração com solução de albumina de soro bovino (1000 ppm de BSA, pH=6,1) por 30 minutos e, por último, nova filtração com água deionizada (30 minutos). Com os resultados foi constatado que a incorporação de 0,5% em massa de OG aumentou o fluxo de 2 para  $13 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  e a rejeição BSA de 89,2% para 97% em comparação com as membranas PES de controle.

Segundo estudo de Lee et al. (2013), com membranas de PSF (15% em massa) sintetizadas com diferentes quantidades de OG (0,02; 0,05; 0,14; 0,2 e 0,39 % em massa) por inversão de fases, o OG adicionado na preparação da membrana suprimiu o *fouling* a tal ponto que conseguiu um prolongamento de cinco vezes do tempo entre as limpezas químicas e apenas 1% em massa de OG demonstrou ser suficiente na mitigação de *fouling* em SMBR. Esta conclusão foi possível testando as membranas em um SMBR em fluxo contínuo de  $16 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  (volume

de 6L, tempo de detenção hidráulica (TDH) de 12 horas, SST de  $9860 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , área de membrana de  $80 \text{ cm}^2$ ). Neste SMBR, a operação foi tipicamente interrompida quando a PTM atingia 50 kPa para uma limpeza química. Neste sentido, foi observada uma alteração significativa no perfil da PTM com a adição e aumento de concentração de OG na membrana, pois para a membrana de PSF controle foram necessárias 10 horas de operação para a PTM atingir 50 kPa, enquanto que para a membrana com 1,30% em massa de OG a PTM atingiu 50 kPa somente após 50 horas de operação. Segundo os autores, a menor frequência de limpeza química pode contribuir para o prolongamento da vida útil da membrana e essa vantagem potencialmente reduziria o custo operacional do SMBR.

Zinadini et al. (2014) sintetizaram membranas por inversão de fases com PES (20% em massa) e OG (0,1; 0,5 e 1% em massa). O desempenho *antibiofouling* das membranas foi analisado medindo a recuperação do fluxo de água após a membrana ter sido contaminada por 8000 ppm de solução de leite em pó (filtrações com pressão a 4 bar por 90 minutos). Os resultados de PRF com filtração de água deionizada após a filtração com leite em pó, revelaram que para a membrana PES controle, a PRF (35%) foi inferior ao das membranas modificadas com OG (>70%). No melhor dos casos, relacionado à membrana com 0,5% em massa de OG, a PRF foi de 90,5%. Segundo os autores, a tendência observada com a PRF é justificada pela maior hidrofiliabilidade das membranas com OG, pois ao adsorver moléculas de água e formar uma “camada de água”, há um retardamento da adsorção de proteínas e outros agentes de *fouling*.

No estudo de Xu et al. (2014), no qual foram testadas diferentes proporções de OG e OG funcionalizado ( $\text{OG}_f$ ) (0,5; 1 e 2% em massa) em membranas de PVDF, a propensão ao *fouling* foi também testada em experimentos de filtração, primeiramente com filtração de água deionizada (pressão de 0,1MPa por 30 minutos), em seguida com filtração de BSA ( $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e por último, filtração com água deionizada novamente. Os resultados indicaram que os parâmetros de resistência por *fouling* foram significativamente reduzidos, a resistência da membrana controle de PVDF foi de aproximadamente 45% e 35%, devido ao *fouling* reversível e irreversível respectivamente. Com as membranas modificadas com 1% em massa de  $\text{OG}_f$ , as resistências caíram para aproximadamente 20% e 18%, devido ao *fouling* reversível e irreversível respectivamente.

No trabalho de Zhao et al. (2013b), com membranas de PSF (18% em massa) e  $\text{OG}_f$  com isocianato (0,025; 0,05; 0,10 e 0,15% em massa), a propensão ao *fouling* foi avaliada em teste semelhante ao anterior, mas com solução de BSA ( $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH=7) a 100 kPa e área efetiva

de membrana de 22,1 cm<sup>2</sup>, por 2 horas. Os resultados indicaram que o PRF em comparação com a membrana unicamente de PSF (PRF = 21,5%), foi de 40,2% para 0,05% em massa de OG<sub>f</sub> e de 38,3% para 0,15% em massa de OG<sub>f</sub>, ou seja, aproximadamente o dobro da recuperação de fluxo da membrana controle, indicando melhor propriedade *antifouling* para as membranas modificadas.

Zhang; Liu; Yang (2016) por sua vez, com membranas de PVDF/OGr (1,2 % em massa) e PVDF/OG (1,2 % em massa), sintetizadas por inversão de fases, determinaram as propriedades de filtração das membranas (área de 30 cm<sup>2</sup>) e PRF diretamente em SMBR integrado com processo eletroquímico, com ânodo de malha de aço inoxidável e campo elétrico de 0,6 V · cm<sup>-1</sup>, sob PTM constante de 9,8 kPa, utilizando água deionizada ou solução de amostra de poliacrilamida (PAM, 0,4 g·L<sup>-1</sup>). Os resultados mostraram que a membrana PVDF/OGr apresentou o menor decaimento de fluxo de filtração de PAM sob o campo elétrico de 0,6 V·cm<sup>-1</sup>, entre todas as membranas avaliadas. Além disso, o PRF foi maior para a membrana PVDF/OGr (PRF=70%) do que para a membrana PVDF/OG (PRF=64%) com campo elétrico aplicado. Segundo os autores, para a membrana PVDF/OG a aplicação de campo elétrico não fez diferença no fluxo ou rejeição de PAM, provavelmente devido à baixa condutividade da camada superficial, que não aumentou a repulsão eletrostática entre a PAM e a superfície da membrana. No entanto, ao filtrar a PAM sem um campo elétrico externo, foi observada uma redução de fluxo mais lenta para a membrana PVDF/OG do que para a membrana PVDF/OGr, provavelmente devido ao efeito predominante da hidrofobicidade, mas quando avaliada o PRF sem campo elétrico aplicado, a membrana PVDF/OGr (PRF=78%) manteve um percentual maior em comparação com a membrana PVDF/OG (PRF=60%).

Embora diversos estudos apontem bom desempenho das membranas eletro-condutivas e processos eletroquímicos na mitigação do *fouling*, algumas questões devem ser consideradas como o consumo de eletricidade, o impacto do processo eletroquímico sobre o lodo biológico, além da possível interferência na vida útil das membranas em uma operação de longo prazo (BAGHERI; MIRBAGHERI, 2018; HAWARI et al., 2015; MENG et al., 2017; WEI; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2011).

Wei; Elektorowicz; Oleszkiewicz (2011) estudaram a atividade bacteriana de lodo submetida a um campo elétrico. Para isso, 900 mL de biomassa heterotrófica foi coletada de um SMBR (SST de 6 g·L<sup>-1</sup>) e em um béquer foi colocada em contato com eletrodos de alumínio (área efetiva de 81 cm<sup>2</sup> e distância entre os eletrodos de 5 cm) conectados a uma fonte de tensão. A determinação da fração de células ativas foi avaliada com o kit LIVE/DEAD *BacLight*

*bacterial viability*, que contém duas colorações de ligação a ácidos nucleicos com diferentes características espectrais e capacidade de penetração celular: uma delas é o ácido nucleico fluorescente verde (SYTO 9) e a outra é o ácido nucleico fluorescente vermelho, o iodo propídio. O SYTO 9 penetra livremente todas as membranas bacterianas (vivas e mortas) e tinge as células de verde, enquanto o iodeto de propídio altamente carregado apenas penetra nas membranas celulares danificadas e tinge as células de vermelho. Os resultados do experimento mostraram que a população bacteriana teve menos de 10% de morte quando a densidade de corrente elétrica aplicada foi inferior a  $6,2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  após 4h, mas a porcentagem de células vivas caiu 15% e 29% com  $12,3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  e  $24,7 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , respectivamente. Além disso, as células bacterianas na proximidade e superfície do cátodo exibiram maior taxa de mortalidade. Segundo os autores, a viabilidade dos microrganismos em um SMBR integrado com processos eletroquímicos depende essencialmente da intensidade e duração da densidade de corrente aplicada e os mecanismos atribuídos à inativação de bactérias na presença de corrente contínua estão relacionados ao estresse oxidativo, produção de oxidantes nocivos e permeabilização irreversível da membrana celular.

Por outro lado, o estudo de Battistelli et al. (2018a) com a aplicação de corrente elétrica de baixa densidade e intermitente ( $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , 6 minutos ON/18 minutos OFF por 30 dias) em um SMBR (eletrocoagulação, com ânodo de alumínio e cátodo de aço inoxidável) de escala laboratorial tratando águas residuais municipais (TDH de 20 horas, taxa de aeração de  $6,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  e DQO afluente de  $628,5 \pm 102,2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ ), mostrou efeito positivo da corrente elétrica aplicada no crescimento e atividade de microrganismos heterotróficos e autotróficos. Por dados de sequenciamento genético do RNA 16S foi demonstrado que a corrente elétrica aplicada sob a população de bactérias nitrificantes, especialmente o genoma *Nitrospira*, resultou em um aumento significativo em sua abundância relativa (até 38%) e esse aumento foi atribuído à eletroestimulação que possivelmente melhorou o metabolismo microbiano e aumentou o crescimento celular. As eficiências médias remoção de matéria orgânica e nutrientes foram de 98,5, 99,8 e 99,2%, para DQO,  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  e  $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$  respectivamente.

Em estudo com SMBR semelhante ao anterior (corrente aplicada de  $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , 6 minutos ON/18 minutos OFF por 30 dias, TDH de 20 horas, taxa de aeração de  $0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  e DQO afluente de  $628 \pm 102 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ ), Battistelli et al. (2018b) demonstram ainda que os processos eletroquímicos aumentaram a filtrabilidade do licor misto, atingindo até 55% de remoção de SPE (solúveis e ligadas), um incremento da hidrofobicidade dos flocos e redução do valor médio do tamanho do floco de lodo em aproximadamente 42%, aumentando a capacidade de

sedimentação. Segundo os autores, a aplicação da corrente elétrica aumentou menos de 15% no consumo geral de energia.

Pensando no impacto do processo eletroquímico no desempenho e vida útil das membranas Hawari et al. (2015) estudaram a supressão de *fouling* usando diferentes intensidades de campo elétrico (0, 60, 130 e 160 V) e diferentes frequências (0, 200, 500 e 1000 Hz) e verificaram que embora o desempenho de supressão de *fouling* seja maior para uma maior intensidade e frequência do campo elétrico, existe um limite a partir do qual pode ser prejudicial a membrana e processo de filtração. O biorreator eletroquímico com membranas (EMBR, do inglês *Electrochemical Membrane Biorreactor*) de Hawari et al. (2015) baseou-se em uma modificação do módulo de membranas de forma a incorporar os eletrodos. Foi construído em acrílico (5 cm de comprimento, 5 cm de largura e 2 cm de espessura) e membrana de polietileno clorado foi usada como meio filtrante (tamanho de poro de 0,4  $\mu\text{m}$ , área efetiva de membranas de 5,0  $\text{cm}^2$ ). A membrana e o suporte da membrana foram montados em uma matriz de eletrodos de titânio paralelos e interligados. O espaçamento entre os eletrodos foi de 2 mm e foram conectados a um amplificador integrado com um gerador de funções, que pode fornecer tensão variando de 0 a 280 V e frequência de 0 a 106 Hz. Com este sistema, os autores mostraram que um campo elétrico mais forte suprime o *fouling* eficientemente devido a uma força dieletrorética mais forte atuando nas partículas de biomassa, mas em contrapartida pode gerar aquecimento por efeito Joule, o que reduz o fluxo permeado após determinado tempo de operação. A 130 V o fluxo de permeado foi maior que o fluxo de permeado a 60 V no início do experimento, mas após 50 min o fluxo de permeado foi menor que o fluxo de permeado a 60 V. Comportamento parecido também foi observado com a frequência, pois foi demonstrado que em frequências mais altas foi produzido um fluxo de permeado mais alto, mas gerou um aumento de corrente, que gerou mais calor e reduziu drasticamente o fluxo de permeado. Foi observado uma drástica redução de fluxo permeado a 1000 Hz após 30 min de experimento.

Apesar das ressalvas acima discutidas, muitas dessas questões podem ser tratadas com simplificações de projeto, como a aplicação de campos elétricos de baixa intensidade e/ou intermitentes (BAGHERI; MIRBAGHERI, 2018; MENG et al., 2017). A aplicação de campo elétrico intermitente tem provado reduzir o consumo de energia, o custo operacional e ainda minimizar o efeito negativo do campo de corrente contínua sobre a atividade microbiana.

Ibeid; Elektorowicz; Oleszkiewicz (2013) investigaram o efeito de diferentes densidades de corrente, variando de 5 a 60  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$  em cinco modos de exposição elétrica (50 min - ON/50 min - OFF, 50 min - ON/100 min - OFF, 50 min - ON/150 min - OFF, 50 min - ON/200 min - OFF e continuamente-ON). O experimento foi conduzido em dois estágios, o primeiro com

uma série de biorreatores eletrocinéticos em bateladas de 1 L, equipados com ânodo plano de alumínio (10 cm x 20 cm) e catodo de aço inoxidável, aerados no fundo para manter as condições aeróbicas. Três níveis de concentração de SST foram testados: baixa (3000 a 5000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), média (8000 a 10000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e alta (13000 a 16000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Um total de 45 combinações de modo de exposição elétrica, densidade de corrente e SST foram testadas em 9 corridas, cada uma com 5 eletro-biorreatores e um controle. No segundo estágio, os mesmos eletro-biorreatores foram utilizados, mas a taxa de consumo de oxigênio foi monitorada como indicativo da atividade microbiana. Com base nos resultados do primeiro estágio, foram selecionadas duas densidades de corrente (25 e 50  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ ), duas concentrações de sólidos suspensos (6000 e 15000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e os cinco modos de exibição. Todas as combinações foram completadas em 4 corridas de 48 horas cada. Nenhum efluente foi adicionado aos reatores, somente biomassa. A filtrabilidade do lodo foi avaliada como Resistência Específica a Filtração (REF) e para isso amostras do lodo (100 e 300 mL) foram filtradas em funil Buchner sob vácuo de 100 kPa e papel de filtro com área superficial de 0,01  $\text{m}^2$ . O volume filtrado foi plotado versus o tempo e o coeficiente angular utilizado no cálculo da REF. Para valores de densidade de corrente entre 15 e 35  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  os resultados indicaram aumento da filtrabilidade do lodo mais de 200 vezes comparado com lodo de referência não tratado, e foram obtidas remoções médias de proteína, polissacarídeos e coloides orgânicos do sobrenadante de lodo de 43%, 73% e 91%, respectivamente. Os autores investigaram ainda alterações no desempenho ao variar as condições de operação e notaram que para 25  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  e SST abaixo de 10.000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , menor tempo-OFF foi necessário em cada ciclo elétrico, enquanto que em concentrações mais altas de SST, maior tempo-OFF foi necessário, permitindo concluir que a aplicação do campo elétrico deve ser adequada a fim de melhorar as propriedades do lodo e remoção de SPE solúveis, relacionadas ao *fouling*.

Akamatsu et al. (2010) utilizaram campo elétrico intermitente, aplicado somente quando o fluxo de permeado diminuía drasticamente. O sistema EMBR operou com concentração de SST de 8000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e foram testadas membranas de mistas de acetato de celulose e nitrato de celulose com tamanhos de poro de 0,1 e 0,22  $\mu\text{m}$ . No módulo de membranas (área de membrana efetiva para filtração de 58  $\text{cm}^2$ ) foram acopladas malhas de platina com a função de eletrodos, que por sua vez foram conectados a uma fonte de DC para aplicação contínua ou intermitente do campo elétrico. Os resultados mostraram melhoria significativa do fluxo médio permeado com um campo de 6  $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ , ligado e desligado a cada 90s. Além disso, foi demonstrado que a eficiência de supressão de *fouling* depende significativamente do modo de aplicação do campo

elétrico, pois aplicações de 90 s limpam a superfície da membrana permitindo recuperação do fluxo permeado, enquanto que períodos mais curtos não foram longos o suficiente para limpar completamente a superfície, indicando que é necessário certo período de tempo para que a aplicação do campo elétrico seja eficaz. No entanto, o conceito de aplicar o campo elétrico de forma intermitente ao invés de constantemente demonstrou ser eficaz.

Liu et al. (2012c) aplicaram um campo elétrico em um SMBR, mas um campo elétrico de baixa intensidade. Para otimizar e manter constante as forças de eletroforese, os eletrodos e módulos de membrana foram dispostos de forma otimizada. No experimento foram operados dois reatores em paralelo, um com e outro sem campo elétrico, cada um com volume efetivo de 10L e módulo de membranas com área de 0,0512 cm<sup>2</sup>. O modo 5 min ON/ 1 min OFF do campo elétrico foi sincronizado com a sucção e relaxamento da bomba para fins de economia de energia. Os cátodos de fio de cobre (diâmetro 0,018 mm), foram distribuídos uniformemente (a cada 1,2-1,4 cm) dentro do módulo de membrana e conectados à fonte de energia. Os anodos de malha de aço inoxidável foram posicionados a 5,5 cm de distância de cada lado do módulo de membrana. O potencial aplicado foi de 0,036 V·cm<sup>-1</sup> e/ou 0,073 V·cm<sup>-1</sup>. A aeração na parte inferior dos reatores possuía taxas de fluxo de ar entre 0,15 e 0,2 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> (iguais para ambos reatores) e o efluente utilizado nos testes foi um efluente sintético. Quando a PTM foi superior a 0,05 MPa, a membrana foi limpa fisicamente e quimicamente. *Jar Test* foi realizado para determinar se o campo elétrico pode afetar a atividade microbiana do lodo. A atividade foi mensurada e comparada utilizando SOURCOD (taxa específica de utilização de oxigênio). Os resultados deste estudo indicaram que o campo elétrico aplicado aumentou significativamente o fluxo de permeado (0,036 V · cm<sup>-1</sup> prolongou o ciclo de operação em 7 dias), reduzindo SPE e o *fouling* irreversível (mensurado pelo modelo de resistências em série). A atividade do lodo, em termos de SOUR, segundo os autores foi aprimorada pela aplicação do campo elétrico de baixa intensidade, mas afirmam a necessidade de separar os microrganismos complexos no SMBR para identificar como o campo elétrico afeta diferentes espécies e suas funções na remoção de diferentes tipos de poluentes. A partir de estimativas de custo, cerca de metade dos requisitos de energia foram recuperados devido a diminuição do *fouling*.

Zhang et al. (2015) projetaram um SMBR integrado com processo eletroquímico (volume de 10L) e campo elétrico de baixa intensidade e intermitente. Na construção foram utilizados ânodos de aço inoxidável e módulo de membrana contendo cátodos de titânio, o ânodo foi posicionado a 35 mm de distância de cada lado do módulo de membrana (área efetiva de cada ânodo 0,035 m<sup>2</sup>). A membrana cerâmica possuía 0,1 µm de tamanho de poro e 0,035 m<sup>2</sup> de área

efetiva. Outro SMBR com o mesmo tamanho e configuração, mas sem um campo elétrico aplicado, foi operado em paralelo como controle. O fluxo de cada SMBR foi fixado em  $15 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , a bomba de sucção para cada reator foi operada por 8 min ON / 2 min OFF e o campo elétrico foi aplicado por uma fonte DC a cada pausa de sucção. Para todos os experimentos, foi utilizado um efluente sintético e a concentração de oxigênio dissolvido foi mantida em  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  via aeração. A corrente aplicada foi de 0,1A por 2 minutos e duas séries de operação longas foram realizadas para investigar o desempenho dos sistemas, primeiro com um módulo de membrana limpo e em seguida com a lavagem física do módulo de membrana para observar o desenvolvimento de *fouling* irreversível. A taxa de *fouling* foi determinada pelo coeficiente angular da PTM versus o tempo, e a propensão e resistência ao *fouling* foram determinadas como Resistência Específica à Filtração (REF) do lodo e do sobrenadante. Os principais resultados foram uma PTM mais estável, menor *fouling* irreversível e maiores remoções de poluentes para campo elétrico intermitente de 2,72 V e corrente de 0,1 A. Segundo os autores, o campo elétrico tornou as camadas de *foulants* mais soltas e fáceis de serem removidas por aeração e os efeitos conjuntos do campo elétrico e liberação de ferro diminuíram o *fouling* irreversível. A estimativa do consumo de energia mostrou que 10% a mais de eletricidade foi consumida para reduzir a PTM em 30%.

Liu et al. (2015) desenvolveram membranas eletro-condutivas de poli(1,5-diaminoantraquinona), OGr e PVDF e aplicaram um campo elétrico externo de  $1,0 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ . A membrana eletro-condutiva exibiu promissora reação de redução de oxigênio e  $8,84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi acumulado em 30 minutos de operação. Quando testadas em filtração de BSA, a membrana eletro-condutiva apresentou taxa de *fouling* cerca de 63,5% menor em comparação com teste controle. Segundo os autores, o aumento da força de repulsão eletrostática induzida pelo campo elétrico e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerado *in situ* contribuíram para a atenuação do *fouling*.

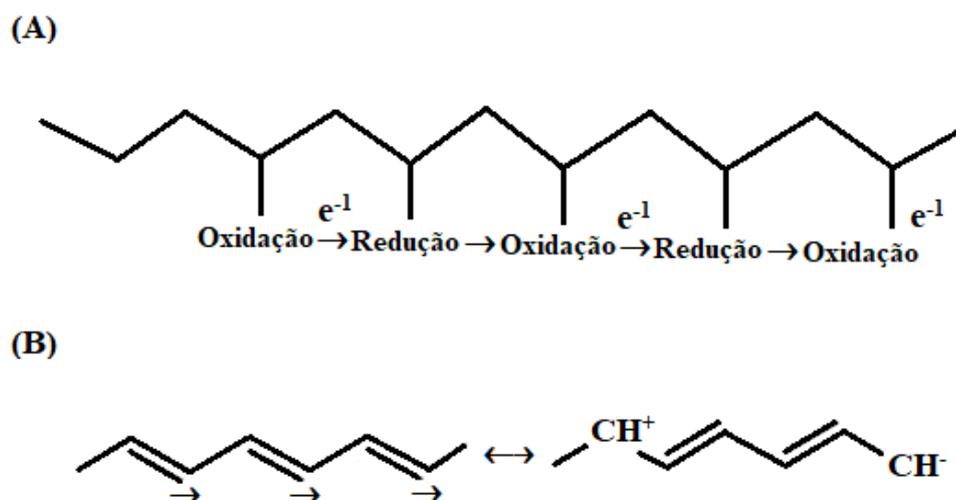
Liu et al. (2013c) também sintetizaram membranas eletro-condutivas, mas depositando PPy em tecido filtrante de poliéster. Os resultados obtidos foram um aumento na condutividade elétrica e na hidrofiliabilidade. Além disso, houve controle de *fouling* satisfatório mesmo com baixo campo elétrico ( $0,2 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) e nos testes de filtração, tanto a resistência de *fouling* irreversível quanto a resistência de *fouling* total foram reduzidas, 5 vezes e 2 vezes, respectivamente.

### 3.4. Membranas eletro-condutivas: síntese e materiais

As membranas poliméricas eletro-condutivas podem ser compostas por combinações de polímeros convencionais com polímeros condutivos ou outros materiais que agreguem condutividade a membrana sem alterar suas características essenciais (AHMED et al., 2016; FORMOSO et al., 2017; MENG et al., 2017).

Os polímeros condutivos podem ser classificados em dois grupos segundo o tipo de movimento de carga na estrutura química do polímero, são eles: polímeros redox e polímeros eletro-condutivos intrínsecos. Os polímeros redox possuem potencial de redução/oxidação dentro dos grupos estruturais e o movimento de elétrons se dá por reações químicas reversíveis do tipo “doador-receptor”, mas os grupos com potencial redox devem ser distribuídos lado a lado de forma a permitir o salto de elétrons entre os grupos (Figura 5A). Já os polímeros eletro-condutivos intrínsecos possuem sistemas  $\pi$ - $\pi$  conjugados, ligações duplas que se alternam com ligações simples, e o movimento de elétrons se dá por transferência de elétrons de ligações do tipo  $\pi$  para ligações simples próximas por repulsão de cargas de mesmo tipo (Figura 5B). Os polímeros condutivos possuem baixa condutividade comparado a metais, mas através do processo de dopagem a condutividade destes materiais pode crescer significativamente (BATRINESCU et al., 2016).

Figura 5. Movimento dos elétrons em polímeros redox (A) e eletro-condutivos intrínsecos (B).



Fonte: Adaptado de Batrinescu et al. (2016)

No processo de dopagem são introduzidos átomos com capacidade de retirar ou fornecer elétrons ao sistema do polímero, o que resulta em saltos mais rápidos dos elétrons e conseqüentemente aumento de condutividade. Os processos de dopagem podem ser classificados em dois tipos: dopagem oxidativa e dopagem redutiva. Na dopagem oxidativa, elétrons são retirados da estrutura do polímero e na dopagem redutiva, elétrons são inseridos (AHMED et al., 2016; BATRINESCU et al., 2016).

Na literatura, é crescente o número de estudos com polímeros condutivos utilizados para a preparação de membranas poliméricas eletro-condutivas aplicadas em processos avançados de separação (BAGHERIPOUR; MOGHADASSI; HOSSEINI, 2016; BAICEA et al., 2013; LI; LIU; YANG, 2014a, 2014b, LIU et al., 2012a, 2012b, 2013b, 2013c; XU et al., 2015; ZHANG et al., 2015). Segundo Batrinescu et al. (2016), a preparação das membranas eletro-condutivas pode ser de três forma principais, que resultam em estruturas diferentes, são elas: (i) formação do polímero condutivo simultaneamente à membrana suporte, que neste caso resulta em membrana com polímero condutivo em toda sua estrutura; (ii) formação do polímero condutivo após a preparação da membrana suporte, que inclui a imersão da membrana em solução de polimerização por oxidação química, neste caso a membrana resultante possui polímero condutivo em toda a estrutura microporosa; e (iii) formação do polímero condutivo após a preparação da membrana suporte através da deposição de filmes poliméricos condutivos sobre a superfície, que neste caso resulta em camadas diferentes de polímero, tipo sanduíche. No entanto, segundo Formoso et al. (2017), a deposição física de polímero condutivo sobre a superfície da membrana geralmente leva a variações no grau de “inchaço” da membrana, que pode causar alterações na permeabilidade e seletividade.

Entre os procedimentos adotados para preparação de membranas, a inversão de fases com precipitação por imersão é o mais utilizado tanto em escala industrial quanto laboratorial (BATRINESCU et al. (2016). O procedimento inclui a preparação de uma solução polimérica homogênea com um solvente adequado, espalhamento da solução em uma superfície e adição desta superfície mais filme de polímero em um banho de coagulação para inversão de fases. Na inversão de fases, o solvente deixa a estrutura do polímero, que é imediatamente ocupada pela água, garantindo assim a estrutura porosa das membranas. As membranas eletro-condutivas são combinações de polímeros base convencionais, como PSF e PES, com polímeros condutivos modificados por processos de dopagem para melhorias de condutividade.

Para aplicações em tratamento de água e águas residuárias, as membranas necessitam características específicas, tais como tamanho e distribuição de poros, hidroflicidade, estabilidade mecânica, propriedades físico-químicas adequadas e durabilidade a longo prazo.

Neste sentido, os polímeros condutivos não possuem características físico-químicas que permitam a preparação de membranas unicamente de polímeros condutivos e a combinação com polímeros convencionais garante, além das condições necessárias a aplicações de tratamento de água, melhor solubilidade nos solventes usuais do processo de inversão de fases, como o NMP. Embora, exista uma relação proporcional entre a quantidade de polímero condutivo utilizado e a condutividade das membranas, deve-se atentar que a adição de polímeros condutivos deve ser limitada de forma a melhorar a capacidade de resposta eletrolítica da membrana sem perda das propriedades hidráulicas e mecânicas necessárias (AHMED et al., 2016; FORMOSO et al., 2017).

Os polímeros condutivos mais conhecidos são apresentados na Tabela 1, mas considerando o número de citações na literatura, os polímeros mais utilizados são a PANI e o polipirrol (PPy) (AHMED et al., 2016; BATRINESCU et al., 2016).

Tabela 1. Principais polímeros condutivos conhecidos na literatura.

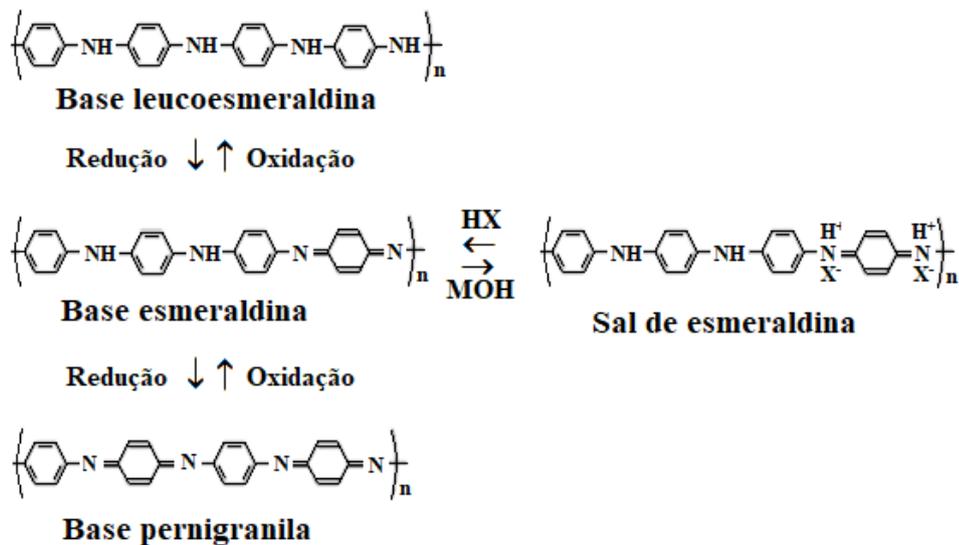
<b>Polímero condutivo</b>	<b>Abreviação</b>
Poliacetileno	PAC
Polianilina	PANI
Polipirrol	PPy
Politiofeno	PTh
Poli(p-fenileno)	PPP
Poliazuleno	PAZ
Polifurano	PFu
Poliisopreno	PIP
Polibutadieno	PBD
Poli(isotianafteno)	PITN
Poli( $\alpha$ -naftilamino)	PNA

Fonte: Batrinescu et al. (2016); Formoso et al. (2017)

A PANI é um dos polímeros condutivos mais investigados devido a estabilidade a longo prazo, elevada condutividade e custo relativamente baixo (FORMOSO et al., 2017). É obtida a partir da polimerização da anilina, e sua condutividade é dada em função do seu grau de oxidação, isto é, em função da proporção entre unidades estruturais formadas a partir de anéis benzeno ligados por grupos amínicos e unidades estruturais formadas a partir de anéis benzeno ligados a quinona diimina. Em função desta relação, existem as estruturas de PANI da Figura 6, na qual a estrutura base leucoesmeraldina corresponde a PANI composta unicamente de unidades a partir de anéis benzeno ligados por grupos amínicos, a estrutura base pernigranila corresponde a PANI composta unicamente de unidades a partir de anéis benzeno ligados a quinona diamina, e a estrutura base esmeraldina corresponde a proporção das duas unidades

estruturais iguais a 50%. A estrutura da PANI base esmeraldina, com coloração azul, é a forma isolante da PANI, mas quando reage com ácido é convertida para a forma sal de esmeraldina, com coloração verde e condutiva. As estruturas base leucoesmeraldina e base pernigralina mesmo protonadas não resultam em espécies condutivas (BATRINESCU et al., 2016).

Figura 6. Forma estruturais da PANI em função do grau de oxidação.



Fonte: Adaptado de Batrinescu et al. (2016)

A escolha do ácido para dopagem da PANI e conversão para a forma de sal de esmeraldina pode, não somente influenciar na condutividade, mas também na solubilidade em solventes orgânicos. Estudos mostram que ácidos orgânicos de cadeia longa alquílica, como o HCSA ou o DBSA, com cauda apolar volumosa, podem melhorar além da condutividade elétrica, a solubilidade em solventes orgânicos, como o NMP, solvente frequentemente utilizado na preparação de membranas poliméricas de MF e UF (KULKARNI; VISWANATH, 2004; PAN; QU; CHEN, 2010).

Além dos polímeros condutivos, materiais de carbono tem sido amplamente aplicados em membranas para tratamento de água, devido as excelentes propriedades mecânicas, condutivas e antibacterianas, e foi demonstrado que, em alguns casos, o uso de materiais de carbono resulta em membranas com elevado fluxo, rejeição e menor *fouling* (MANAWI et al., 2016). Além disso, costumam ser bons em dispositivos de energia, devido a estabilidade, compatibilidade ambiental e abundância (FAROOQUI; AHMAD; HAMID, 2018).

Segundo Manawi et al. (2016), os materiais de carbono podem ser utilizados nas membranas como modificações na superfície ou embutidas na matriz polimérica, mas a incorporação na

matriz polimérica da membrana possui maior influência na estrutura e propriedades, incluindo hidrofiliabilidade, fluxo, resistência mecânica e propriedades antibacterianas.

Os NTC são materiais de carbono constituídos de folhas de grafeno (Gr) enroladas em diâmetros de nanoescala (Figura 7E) formando uma estrutura tridimensional. Possuem, além de extraordinária resistência mecânica e boa condutividade elétrica, capacidade de melhorar as atividades catalíticas em Célula Combustível Microbiana (CCM) (AHMED et al., 2016; FORMOSO et al., 2017; MANAWI et al., 2016). Em membranas poliméricas os NTC podem melhorar seu desempenho em aumento de permeabilidade, seletividade e fluxo, e diferentemente dos polímeros condutivos, que possuem limitações mecânicas e estruturais importantes, os NTC possuem características capazes de melhorar as propriedades morfológicas, reológicas, térmicas, mecânicas e elétricas dos polímeros e podem ser incorporados em materiais finais e/ou intermediários (FORMOSO et al., 2017).

Os principais desafios dos NTC que limitam sua ampla aplicação em membranas poliméricas são adesão interfacial adequada e distribuição homogênea na matriz polimérica, de forma a evitar sua aglomeração. Mas o uso de surfactantes, longos tempos de ultrassom e funcionalizações químicas possuem potencial de favorecer o desmonte e distribuição (FORMOSO et al., 2017).

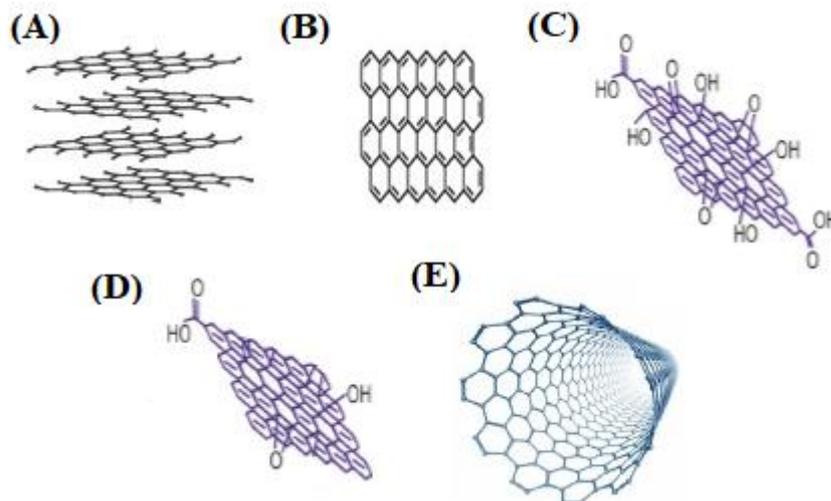
Além dos NTC, estruturas de carbono 2D, como o Gr, possuem características favoráveis a aplicações eletroquímicas, como elevada condutividade elétrica, excelentes taxas de portadores de carga, transferência eletrônica única, grande área superficial, excelente atividade catalítica, além de melhoria significativa da durabilidade e vida útil de CCM. O Gr consiste em uma camada de átomos de carbono fortemente compactados, unidos em estrutura hexagonal que se assemelha a um favo de mel (Figura 7B). Ao comparar os custos de aplicações utilizando Gr e NTC, o Gr possui menor custo. A área de superfície do Gr também é mais alta quando comparado aos NTC com condutividade semelhante, e isso o torna um excelente material catalisador de baixo custo para células a combustível (FAROOQUI; AHMAD; HAMID, 2018; IWAN; MALINOWSKI; PASCIAK, 2015; MANAWI et al., 2016).

No entanto, para aplicações práticas é usual a funcionalização do Gr para obter melhor solubilidade e condutividade (FAROOQUI; AHMAD; HAMID, 2018; IWAN; MALINOWSKI; PASCIAK, 2015). O OG é uma versão funcionalizada do Gr, com átomos de oxigênio e hidrogênio ligados aos átomos de carbono (Figura 7C), resultando em grupos funcionais como hidroxila, epóxi e carboxila, que permitem melhor dispersão em água e outros solventes orgânicos, utilizados na síntese de membranas poliméricas (IWAN; MALINOWSKI; PASCIAK, 2015; MANAWI et al., 2016). Estudos sobre a dispersão de NTC e OG mostram

que os NTC apresentam baixa dispersão em solventes e polímeros, enquanto OG apresenta excelente dispersão em água, N,N-dimetilformamida (DMF) e NMP (PAREDES et al., 2008). O método comumente empregado para obtenção do OG é o método de Hummers, que corresponde a oxidação e esfoliação de grafite com soluções de  $H_2SO_4$ ,  $NaNO_3$  e  $KMnO_4$  (FAROOQUI; AHMAD; HAMID, 2018; IWAN; MALINOWSKI; PASCIAK, 2015).

Para garantir maior condutividade é possível ainda reduzir o OG a partir da remoção dos grupos funcionais de oxigênio (Figura 7D). No entanto, os reagentes comumente utilizados na redução do OG são conhecidos como prejudiciais ao meio ambiente, além de possuir efeito de aumento de rigidez das membranas, são eles: hidrazina, borohidreto de sódio, ácido iodídrico e sistema de sódio-amônia ( $Na-NH_3$ ). Neste sentido, nos últimos anos, foram investigados outros agentes redutores, e o ácido ascórbico demonstrou um processo de redução mais eficiente em comparação aos demais citados anteriormente, possibilitando membranas mais condutivas, flexíveis e uniformes (FERNÁNDEZ-MERINO et al., 2010; LI et al., 2016).

Figura 7. Diferentes formas do carbono: (A) Grafite; (B) Grafeno; (C) Óxido de Grafeno; (D) Óxido de Grafeno Reduzido; (E) Nanotubos de carbono.



Adaptado de Zarbin; Oliveira (2013) e Farooqui; Ahmed; Hamid (2018).

Além da condutividade, os compostos de carbono possuem outras duas características que contribuem para mitigação do *fouling*, a capacidade antimicrobiana e a hidrofiliabilidade. A capacidade antimicrobiana está relacionada com o dano a membrana celular e morte bacteriana resultante do contato direto com o OG e OGr. A hidrofiliabilidade induzida pelos grupos funcionais do OG e OGr contribuem para uma maior permeabilidade devido a menor energia entre a superfície da membrana e a água (AHMED et al., 2016; MENG et al., 2017).

No estudo de Li; Liu; Yang (2014a), foram preparadas membranas a partir da imersão de filtros de tecido em solução de Gr ( $0,02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e polimerização *in situ* de PANI (dopada com ácido fítico) por pulverização. As membranas apresentaram boa condutividade e sua resistência elétrica foi 93% menor do que a membrana modificada somente com PANI (dopada em ácido clorídrico). De forma semelhante, Liu et al. (2013b), prepararam membranas de Gr e PPy, OG e PPy e somente PPy. Filtros de tecido foram imersos inicialmente em soluções de Gr ( $0,02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e OG ( $0,09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e em seguida submetidos a polimerização do PPy pelo método de fase líquida e método de fase vapor. Como resultado, as membranas preparadas com Gr e PPy e OG e PPy apresentaram maior condutividade e a membrana modificada com Gr e PPy apresentou resistividade elétrica reduzida em 67% em comparação a membrana modificada somente com PPy.

Embora os estudos anteriores tenham demonstrado resultados positivos quanto ao aumento da condutividade das membranas, é conhecido que o método de síntese interfere na permeabilidade e seletividade, e neste sentido, os métodos de deposição de polímeros condutivos sobre a superfície da membrana, como já discutido anteriormente, pode resultar em "inchaço" e redução da permeabilidade e seletividade (FORMOSO et al., 2017), além de não garantir a qualidade do permeado como em membranas MF e UF.

Abdel-Karim et al. (2018) combinaram PES (20% em massa) com OG (0,1; 0,2; 0,3; 0,5 e 1% em massa) e sintetizaram membranas por inversão de fases. As caracterizações por microscopia eletrônica por varredura (MEV) revelaram um aumento do tamanho dos poros e da porosidade das membranas modificadas. Mochani et al. (2016) sintetizaram membranas de PES (18% em massa) com PANI/OG (0,05; 0,1; 0,5 e 1% em massa), por inversão de fases, e notaram distribuição uniforme das partículas na matriz polimérica quando avaliadas em MEV. Além disso, houve incremento de hidrofiliabilidade, o ângulo de contato diminuiu de  $65,38^\circ$  (membrana PES controle) para  $37^\circ$  (membrana com 0,5% em massa de PANI/OG).

Conforme discutido anteriormente, a funcionalização do OG para OGr permite uma maior condutividade e neste sentido estudos demonstram também a eficiência de Gr e OG funcionalizados. Xu et al. (2014) testaram diferentes proporções de OG e OG funcionalizado ( $\text{OG}_f$ ) (0,5; 1 e 2% em massa) em membranas de PVDF, sintetizadas por inversão de fases. As membranas com 1% em massa de  $\text{OG}_f$  exibiram maior hidrofiliabilidade, ângulo de contato de  $50^\circ$  comparado com  $65^\circ$  das membranas controle de PVDF. No trabalho de Zhao et al. (2013b), membranas de PSF (18% em massa) e  $\text{OG}_f$  com isocianato (0,025; 0,05; 0,10 e 0,15% em massa) foram preparadas por inversão de fases e demonstraram excelente compatibilidade do  $\text{OG}_f$  com a PSF, pois houve boa dispersão do aditivo na matriz polimérica. As membranas

modificadas, de forma geral, tiveram melhor hidrofiliçidade (ângulo de contato de 65° com 0,1% de OGr, comparado com 85° da membrana controle) e potencial zeta mais negativo (-90 mV com a maior concentração de OGr, comparado com -10mV da membrana controle).

Se tratando de OGr, no estudo de Akin et al. (2014) foi sintetizada por inversão de fases membrana de PSF (15% em massa) com OGr (0,5% em massa) e OGr/PANI (0,5% em massa). O desempenho das membranas (área de 44 cm<sup>2</sup>) foi investigado verificando seu fluxo de água deionizada, a fim de determinar o comportamento de transporte de água da membrana. A planta piloto de estudo de fluxo, incluiu uma bomba de diafragma controlada com um conversor de frequência (faixa de vazão de 1,8 – 12 L·min<sup>-1</sup> e pressão máxima de 40 bar) e tanque de alimentação (volume de 5L). Os resultados indicaram um baixo fluxo de água para a membrana com somente OGr (50 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>), mas este resultado foi condizente com os resultados de hidrofiliçidade, refletida por um maior ângulo de contato (102 ± 2°) comparado com a membrana controle (82 ± 1°). A adição de OGr/PANI na matriz de membrana, por sua vez resultou em uma região mais hidrofílica (72 ± 1°) facilitando a sorção de água na membrana, o que permitiu um maior fluxo de água (fluxo máximo de 180 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>). Como conclusões do estudo, foi observado que a combinação dos aditivos PANI e OGr permitiu melhores resultados do que a utilização unicamente de OGr.

Huang et al. (2017) sintetizaram por inversão de fases membrana eletro-condutiva de PVDF (12% em massa) e OGr (5% em massa) e obtiveram fluxo de água pura e porosidade média de 712 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> e 0,09 µm, respectivamente. Além disso, também houve aumento da hidrofiliçidade, redução de 74,5° ± 3,7° para 61,2° ± 2,9° comparado a membrana controle.

Conforme demonstrado anteriormente, as membranas eletro-condutivas possuem vantagens importantes em relação as membranas poliméricas convencionais. Manawi et al. (2016), revisou publicações na literatura sobre materiais de carbono aplicados a membranas eletro-condutivas, e observou que houve mais de 120 publicações nas últimas décadas e foi demonstrado que, além de otimizar a hidrofiliçidade da membrana, porosidade, carga, estabilidade térmica e mecânica, a incorporação desses materiais pode induzir membranas com propriedades adicionais avançadas, como baixo nível de *fouling*, alto fluxo, rejeição de poluentes, condutividade, estabilidade térmica, atividade fotocatalítica, entre outras. Além disso, possuem capacidade de funcionar duplamente como eletrodos sólidos e barreiras seletivas de separação. Mas, embora os estudos descritos acima apresentem vantagem expressivas com o uso de materiais de carbono e PANI em membranas, as abordagens utilizando principalmente OGr são recentes, com poucos trabalhos publicados, e requerem

melhor compreensão, especialmente no que diz respeito ao impacto da dopagem da PANI, concentração de OGr e efeitos dessas modificações nas propriedades da membrana, como por exemplo o potencial efetivo de mitigação de *fouling* acoplado ou não com processos eletroquímicos.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Estrutura geral da pesquisa

Para o desenvolvimento da pesquisa o estudo foi dividido em duas etapas: etapa I, que compreende a síntese e caracterização das membranas controle e eletro-condutivas; e etapa II que compreende a aplicação das membranas com melhores resultados na etapa I em avaliações de propensão ao *fouling*, primeiramente avaliando a interação com *fouling* orgânico e em seguida a capacidade de *defouling* via aplicação de um campo elétrico, conforme detalhado na Tabela 2.

Tabela 2. Estrutura geral da pesquisa e detalhamento de cada etapa.

	<b>Propósito</b>	<b>Descrição</b>	<b>Atividades</b>
<b>Etapa I</b>	Síntese e caracterização das membranas controle e eletro-condutivas	Pesquisa bibliográfica sobre materiais e metodologias de síntese. Síntese da PANI e das membranas eletro-condutivas por inversão de fase. Caracterização quanto a morfologia, condutividade, hidrofiliicidade, porosidade e permeabilidade das membranas.	<b>1<sup>a</sup></b> Pesquisa bibliográfica sobre materiais, métodos e membranas poliméricas eletro-condutivas; <b>2<sup>a</sup></b> Síntese e preparo dos aditivos condutividade; <b>3<sup>a</sup></b> Síntese das membranas controle e eletro-condutivas; <b>4<sup>a</sup></b> Caracterização das membranas: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Resistividade;</li> <li>- Espectroscopia Raman;</li> <li>- MEV;</li> <li>-Microscopia de Força Atômica (MFA);</li> <li>- Porosidade aparente;</li> <li>- Ângulo de contato;</li> <li>- Permeabilidade;</li> </ul>

<p style="text-align: center;"><b>Etapa II</b></p>	<p style="text-align: center;">Avaliação do <i>fouling</i> para as membranas com melhores resultados na Etapa I</p>	<p style="text-align: center;">Avaliação das membranas em interação com <i>fouling</i> orgânico e capacidade de <i>defouling</i> via aplicação de um campo elétrico.</p>	<p><b>1<sup>a</sup></b> Filtração com água ultrapura;  <b>2<sup>a</sup></b> Filtração com BSA e HA;  <b>3<sup>a</sup></b> Limpeza física das membranas;  <b>4<sup>a</sup></b> Filtração com água ultrapura para avaliar o PRF;  <b>5<sup>a</sup></b> Somente para as membranas eletro-condutivas: Limpeza eletroquímica (10V por 10 minutos);  <b>6<sup>a</sup></b> Filtração com água ultrapura para avaliar o PRF e capacidade de <i>defouling</i>;  <b>7<sup>a</sup></b> Análises de carbono orgânico total (COT) na alimentação e permeado para determinação da rejeição.</p>
--	---	--	---

Fonte: Autor.

#### 4.2. Materiais

O OG, preparado pelo método de Hummers, foi cedido pelo grupo de pesquisa em nanomateriais da UFABC, sob coordenação do Prof. Dr. Everaldo Carlos Venancio. O OG foi reduzido durante o preparo das soluções de aditivos com ácido ascórbico (AA, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>). A PANI foi obtida a partir da oxidação química da anilina com peroxidissulfato de amônio (PSA, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>8</sub>) na presença de ácido clorídrico (HCl, 37%), todos produtos da marca Labsynth. A PANI foi desdopada durante a síntese utilizando hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH, 28%), fornecido pela Labsynth. O ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA, 90%) e o ácido canforsulfônico (CAS, 98%) da marca Fluka Analytical foram utilizados para a dopagem da PANI durante o preparo das soluções de aditivos. Polietersulfona (PES, 63000 g.mol<sup>-1</sup>) da Solvay foi utilizada como polímero base para síntese de todas as membranas. N-metil-2-pirrolidona (NMP, 99.5%) da Labsynth foi o solvente orgânico utilizado no preparo das soluções de aditivos e soluções poliméricas. Para a síntese da PANI, síntese das membranas e ensaios de permeabilidade, foi utilizada água ultrapura (Millipore Milli-Q). Para o procedimento de secagem das membranas, foi utilizado álcool isopropílico (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O, 99,5%) da Labsynth. BSA e ácido húmico (HA, do inglês *humic acid*) da Sigma Aldrich foram utilizados no preparo da solução modelo de *fouling* orgânico. Como eletrólito da limpeza eletroquímica foi preparada solução com sulfato de sódio da Sigma Aldrich.

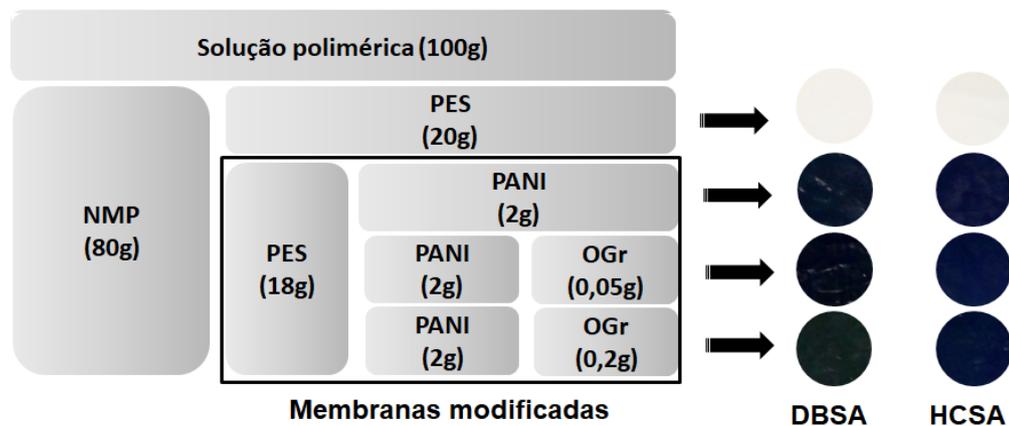
#### 4.3. Síntese da polianilina

A síntese da PANI foi realizada com base em procedimento descrito por Wang et al. (2009), e foi obtida a partir da oxidação da anilina ( $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ ) com PSA ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) na presença de solução aquosa de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl. A reação de polimerização foi realizada durante 24h sob agitação magnética. Em seguida, a PANI foi desdopada com solução aquosa de hidróxido de amônio ( $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ) por 24h. O precipitado foi coletado em um funil de Buchner usando um papel de filtro e depois lavado com água ultrapura. Por fim, as amostras de PANI foram secas à vácuo por 24h a  $20^\circ\text{C}$  e peneiradas com peneira de aço inoxidável (ASTM 200 e abertura da tela de  $0,075\text{mm}$ ).

#### 4.4. Síntese das membranas

As membranas foram todas preparadas usando uma concentração fixa de PES (20% em massa) dissolvida em NMP (80% em massa) seguindo o procedimento descrito por Maximous et al. (2009). Membranas com apenas PES e NMP foram preparadas e usadas como controle. As membranas eletro-condutivas foram preparadas nas proporções de polímero de 90% em massa de PES (polímero de base) e 10% em massa de aditivo condutivo (PANI e OGr). Para a dopagem da PANI dois diferentes ácidos foram avaliados, o DBSA e o HCSA. A Figura 8 resume as proporções de cada componente presente nas membranas compósitas.

Figura 8. Proporções de cada componente nas membranas eletro-condutivas sintetizadas.



Fonte: Autor.

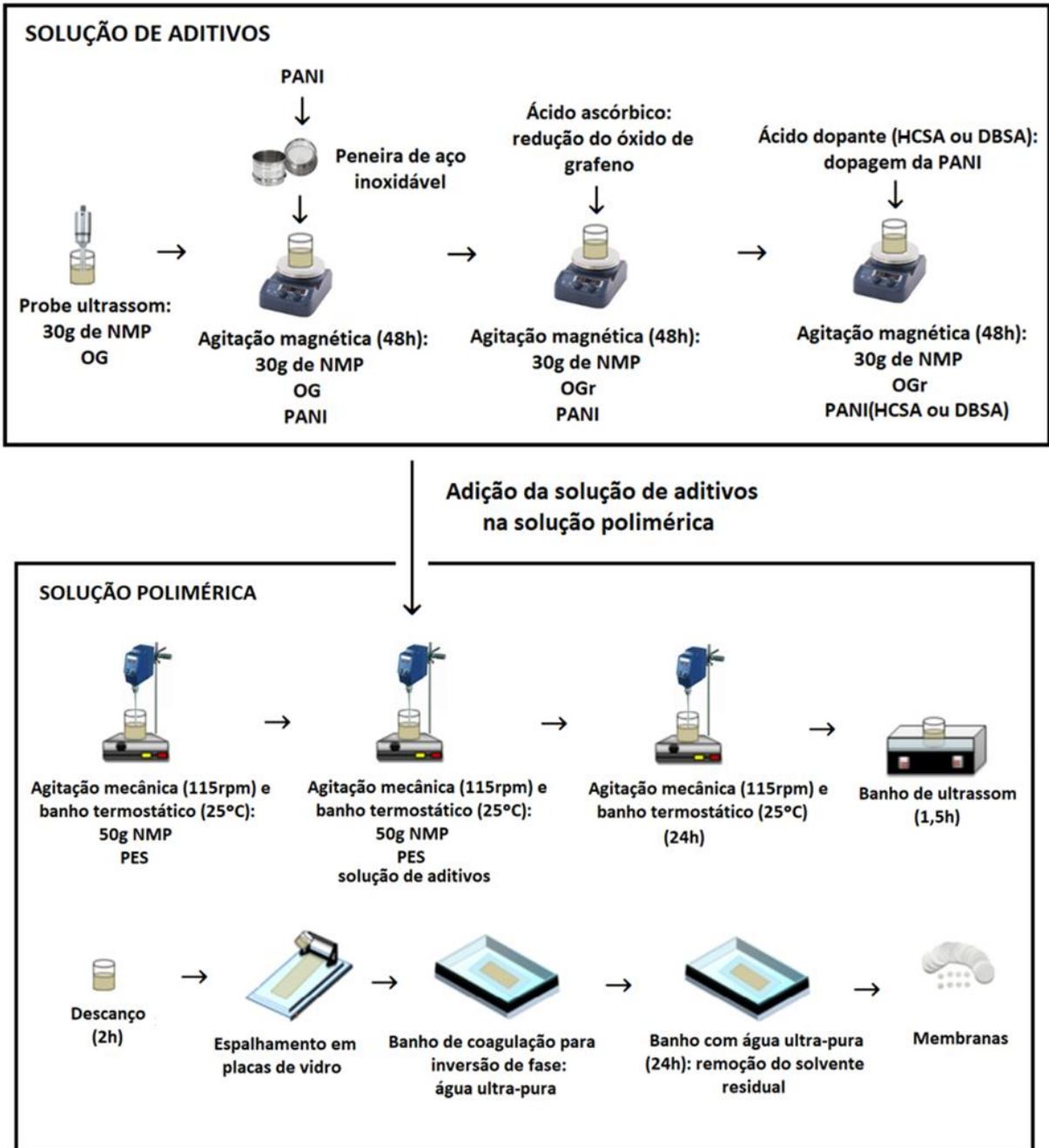
A síntese das membranas se dividiu em duas etapas: (i) preparo da solução de aditivos condutivos; e (ii) preparo da solução polimérica e síntese das membranas (Figura 9). A solução de aditivos foi preparada em 30mL de NMP. O OG foi solubilizado com um equipamento de probe ultrassom e, em seguida, a PANI foi lentamente adicionada à solução, esperando cada parte solubilizar, e permaneceu sob agitação magnética por 48h. Em seguida, foi adicionado o ácido ascórbico para redução de OG e a solução resultante permaneceu sob agitação magnética por mais 48 horas. Finalmente, ácido DBSA (0,94g) ou HCSA (2,3g) foi adicionado para dopagem da PANI e a solução permaneceu mais 24h sob agitação.

Para a solução polimérica, PES foi adicionada à fração remanescente de NMP (50mL) sob agitação mecânica até completa dissolução. Em seguida, foi adicionada a solução de aditivos à solução polimérica e o tempo de agitação utilizado foi de 24h para assegurar a solubilização completa do polímero. Após esse período, para remover possíveis gases dissolvido e bolhas, a solução polimérica foi colocada em um banho de ultrassom por 1,5h e em seguida foi deixada em repouso por mais 2h para esfriamento e precipitação de partículas maiores que poderiam danificar a membrana durante o espalhamento. A temperatura ambiente e umidade do ar durante a síntese foi controlada em aproximadamente 27°C e 60%, respectivamente.

Todas as membranas foram moldadas pelo processo de inversão de fases utilizando um banho de coagulação de água ultrapura. As soluções poliméricas foram espalhadas em filmes finos sobre uma placa de vidro utilizando um aplicador automático (Elcometer 4340). Imediatamente após o espalhamento (<10 s), a placa de vidro com o filme de solução foi imersa no banho de coagulação, onde permaneceu por 1min. Finalmente, as membranas foram colocadas em um banho de água ultrapura por 24h para remoção de solvente residual. A Figura 10 apresenta aos equipamentos utilizados.

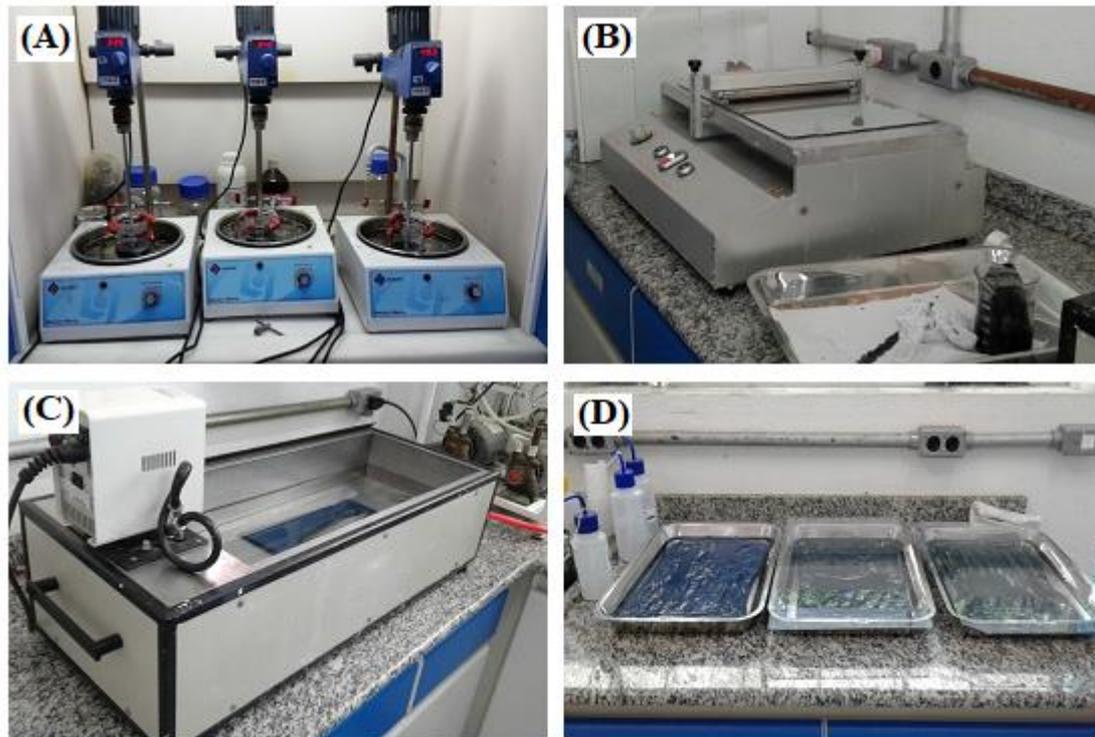
Para as caracterizações que requerem membrana seca, o procedimento de secagem utilizado foi manter a membrana em álcool isopropílico durante 24h seguido por secagem sob papel absorvente. Este procedimento foi utilizado para garantir a integridade dos poros das membranas.

Figura 9. Ilustração do procedimento de preparo das soluções (aditivo e polimérica) e síntese das membranas.



Fonte: Autor.

Figura 10. Principais equipamentos utilizados na etapa de síntese das membranas: (A) agitadores mecânicos e banhos termostático utilizados no preparo das soluções poliméricas; (B) mesa espalhadora de filme; (C) banho de coagulação com água ultrapura para inversão; (D) banho com água ultrapura para remoção do solvente residual.



Fonte: Autor.

#### 4.5. Caracterização das membranas

Para caracterização das membranas sintetizadas, foram realizados testes de resistividade, espectroscopia Raman para caracterização da PANI, porosidade aparente, MEV e MFA para caracterização da morfologia das membranas, hidrofobicidade a partir de testes de ângulo de contato, ensaio de tração para avaliação da resistência mecânica, além de ensaios de permeabilidade. Os procedimentos de caracterização são descritos a seguir.

##### 4.5.1. Espectroscopia Raman

Para caracterizar as membranas quanto à composição e estado de oxidação, foram realizadas análises de espectroscopia Raman. Para isso foi utilizado o espectrômetro Raman Renishaw inVia e o laser de estado sólido (785nm). A potência utilizada foi de 0,1%, a faixa de medição

foi de 400 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  e para cada amostra foram realizadas duas acumulações. Esta caracterização é especialmente importante para identificar as estruturas e diferentes fases da PANI que compõe a matriz polimérica, já que as bandas vibracionais associadas a cada fase cristalina são intensificadas de acordo com o comprimento de onda da radiação incidente.

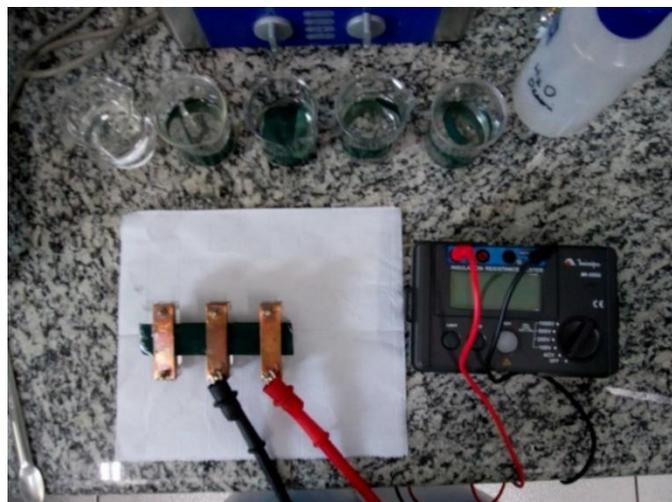
#### 4.5.2. Resistividade e condutividade

A condutividade elétrica das membranas foi determinada de acordo com norma ASTM D4496-13 (ASTM, 2011) e para isso foi utilizada uma célula de teste e um megôhmetro digital (Minipa MI-2552) (Figura 11). Amostras de cada membrana sintetizada (12 x 2,6 cm) foi posicionada na célula teste entre duas placas de cobre (eletrodos) com seu comprimento total em contato com as placas. Em seguida, tensões de 100V, 500V e 1000V foram aplicadas e cada valor de resistência foi determinada. O procedimento foi realizado para distâncias de 5 e 10 cm entre os eletrodos. A partir dos resultados de resistência  $R$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) foi realizada uma média global e cálculo de resistividade  $\rho$  ( $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) e condutividade  $\delta$  ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) a partir da Equação 2 e Equação 3, considerando as distâncias entre os eletrodos de medição  $L$  (cm) e largura da amostra  $B$  (cm). As medidas de resistência elétrica foram realizadas com membranas úmidas e cinco amostras de cada membrana sintetizada foram utilizadas em cada teste.

$$\rho = R \cdot \frac{B}{L} \quad \text{Equação 2}$$

$$\delta = \frac{1}{\rho} \quad \text{Equação 3}$$

Figura 11. Ilustração do procedimento de resistência elétrica.



Fonte: Autor.

#### 4.5.3. Morfologia das membranas

Análises de MEV foram realizadas para obter a estrutura da seção transversal das membranas. Para manter a integridade da estrutura porosa das membranas, as quebras nas amostras foram feitas após imersão em nitrogênio líquido. As análises foram realizadas na Central Multiusuário da UFABC, com o microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 250 com detector de elétrons secundários (SE). Para informações sobre a superfície e rugosidade das membranas, as amostras foram analisadas em equipamento de MFA (Bruker Dimension ICON SPM) contido em unidade de isolamento de vibração (resolução Z de ~1nm). O equipamento possui tecnologia de otimização de imagem *ScanAsyst*®.

A porosidade aparente das membranas ( $\epsilon$ ) foi estimada de acordo com a Equação 4, baseado no procedimento descrito por Mierzwa et al. (2012). Primeiro, a espessura e área das amostras foi mensurada. A espessura média foi obtida a partir de cinco medições em diferentes pontos da amostra utilizando um micrometro digital (Digimes, 0-25mm 0.001mm) e foram utilizadas 5 amostras de cada tipo de membrana sintetizada. Em seguida, cada amostra foi posicionada entre lenços de papel para remoção da água superficial e sua massa úmida foi determinada utilizando uma balança analítica. As mesmas amostras foram submetidas ao procedimento de secagem descrito no item 4.4. e a massa seca também foi determinada.

$$\epsilon(\%) = \frac{m_1 - m_2}{\frac{\rho_w}{V_m}} \cdot 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde,  $m_1$  e  $m_2$  são as massas úmida e seca das membranas (g), respectivamente,  $\rho_w$  é a densidade específica da água ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $V_m$  é o volume da amostra ( $\text{m}^3$ ), obtido a partir da espessura (m) e área mensuradas ( $\text{m}^2$ ).

#### 4.5.4. Ângulo de Contato

A hidrofiliicidade das membranas foi estimada por análise de ângulo de contato. O equipamento utilizado foi um medidor de ângulo de contato da marca Kino, modelo SL150. As amostras de membranas foram preparadas de acordo com o procedimento de secagem descrito no item 4.4. Em seguida, as amostras secas foram posicionadas em placas de vidro ( $6 \times 2$  cm) e gotículas de água ultrapura foram gotejadas sob a amostra com o auxílio de uma agulha (0,2  $\mu\text{m}$ ). Após 1 minuto, o ângulo de contato foi obtido. Foram analisadas 3 amostras de cada tipo de membrana sintetizada e 5 gotas foram analisadas em cada amostra. A significância desses

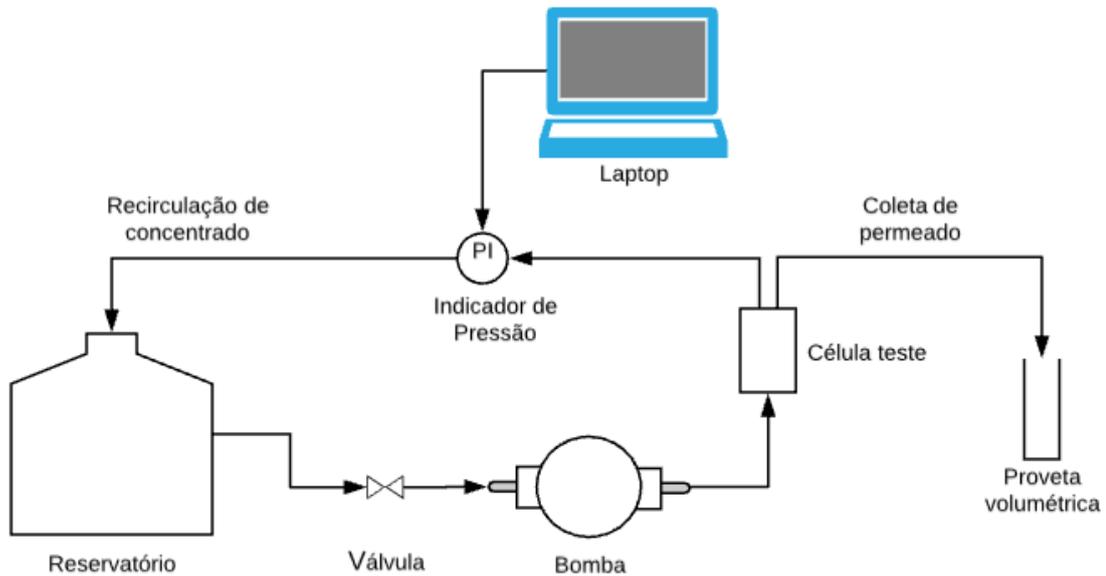
resultados foi avaliada pelo teste de Kruskal-Wallis (ANOVA, não paramétrico) no *Action Stat*®, utilizado para testar se há diferença significativa entre os ângulos de contato das membranas no nível de significância de 5%. No caso da existência de diferença significativa, a probabilidade de significância (p-valor) é inferior a 0,05. Como o teste de Kruskal-Wallis indica apenas se há pelo menos uma diferença entre os ângulos de contato das membranas analisadas, para identificar quais pares de membranas são significativamente diferentes foi realizado adicionalmente o procedimento de comparações múltiplas com o método de Simes-Hochberg, também no nível de significância de 5%.

#### 4.5.5. Permeabilidade

A permeabilidade das membranas foi avaliada conforme a Figura 12. A célula de teste de fluxo tangencial foi alimentada com água ultrapura, produzindo um fluxo de permeado durante determinado tempo. Para cada tipo de membrana sintetizada, foram realizados três testes de permeabilidade. Cada amostra possuía dimensões de 13 x 9 cm, uma área total de filtração de 117 cm<sup>2</sup>. O teste iniciou com a compactação da membrana durante 20 minutos a uma pressão constante de 1,3 bar e durante esta etapa o fluxo de permeado foi recirculado para o reservatório. O passo seguinte foi de coletar dados de volume permeado a cada 5 minutos, totalizando 60 minutos de coleta e um total de 12 medidas de volume. Esta etapa da coleta de dados foi realizada a uma pressão constante de 1 bar. Após a coleta dos dados, a permeabilidade  $P$  (L · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup> · bar<sup>-1</sup>) foi calculada a partir da Equação 5, onde  $V$  é o volume permeado (m<sup>3</sup>),  $A$  é a área de membrana (m<sup>2</sup>),  $t$  é o tempo de coleta (h) e  $p$  é a pressão (bar).

$$P = \frac{V}{A \cdot t \cdot p} \quad \text{Equação 5}$$

Figura 12. Sistema utilizado nos testes de permeabilidade com água ultrapura.

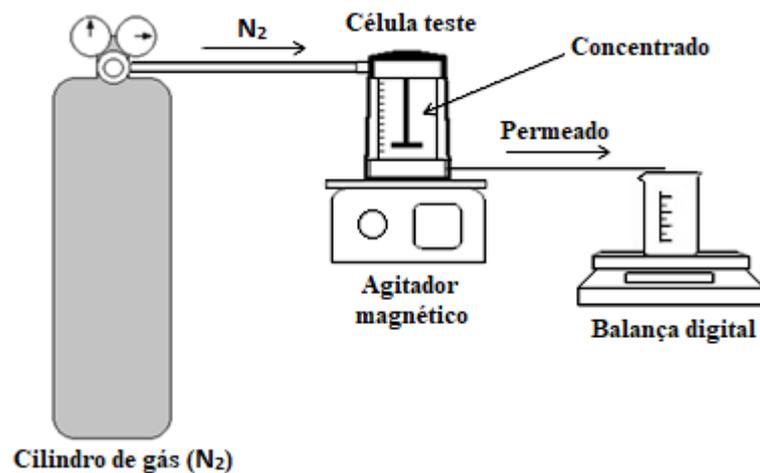


Fonte: Autor.

#### 4.6. Análises de propensão ao fouling orgânico e avaliação da limpeza eletroquímica

A propensão ao *fouling* orgânico das membranas foram analisados com uma célula de filtração (Amicon, 8400) (Figura 13). A célula foi pressurizada com gás nitrogênio a 1 bar. Todos os experimentos de filtração foram realizados em uma agitação de 580 rpm e uma temperatura de 23°C.

Figura 13. Sistema utilizado nos testes de filtração para modelo de resistências em série.



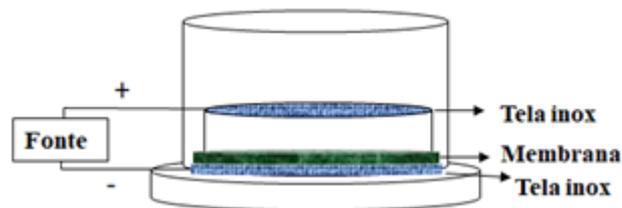
Fonte: Adaptado de Moochani et al. (2016).

Cada membrana foi inicialmente compactada a 1 bar por 20min e, em seguida, os dados foram coletados por 30 minutos. O fluxo de água  $J_{a1}$  ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ) foi calculado pela Equação 6.

$$J_{a1} = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad \text{Equação 6}$$

Onde  $V$  (L) é o volume permeado,  $A$  ( $m^2$ ) é a área da membrana e  $\Delta t$  (h) é o tempo de filtração. No passo seguinte, o reservatório da célula filtração foi esvaziado e preenchido rapidamente com a solução modelo de *fouling* orgânico:  $1 \text{ mg} \cdot L^{-1}$  de HA e  $60 \text{ mg} \cdot L^{-1}$  de BSA. O fluxo para a solução modelo  $J_s$  ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ) foi mensurado a partir dos dados coletados por 60 minutos. Após filtração da solução modelo de *fouling*, as membranas foram lavadas com fisicamente com água ultrapura e o fluxo de água das membranas limpas  $J_{a2}$  ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ) foi mensurado novamente. Em seguida, somente para as membranas eletro-condutivas, PES-PANI(DBSA)-OGr(0,2g) e PES-PANI(HCSA)-OGr(0,2g), foi realizada uma limpeza eletroquímica, aplicando um potencial de 10V por 10 minutos (Figura 14). O eletrólito utilizado foi solução de sulfato de sódio ( $30 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ ). Após a limpeza eletroquímica, o fluxo de água das membranas limpas  $J_{a3}$  ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ) foi mensurado.

Figura 14. Diagrama esquemático da limpeza eletroquímica.



Fonte: Autor.

Para avaliar a capacidade de resistência das membranas ao *fouling* orgânico, calculou-se o percentual de recuperação de fluxo (PRF) utilizando a Equação 7.

$$PRF = \left( \frac{J_{a2}}{J_{a1}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 7}$$

Além disso, para analisar mais detalhes do processo de *fouling*, foram determinadas algumas razões afim de avaliar a capacidade de resistência de *fouling* de cada membrana. A primeira razão foi  $r_t$  com a Equação 8.

$$r_t = \left( 1 - \frac{J_s}{J_{a1}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 8}$$

Onde  $r_t$  é o grau de perda de fluxo total causado pelo *fouling* total.  $r_r$  e  $r_{ir}$  também foram definidos para descrever os graus de perda de fluxo causados por *fouling* reversível e *fouling* irreversível, respectivamente.  $r_r$  e  $r_{ir}$  foram calculados pela Equação 9 e Equação 10, respectivamente.

$$r_r = \left( \frac{J_{a2} - J_s}{J_{a1}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 9}$$

$$r_{ir} = \left( \frac{J_{a1} - J_{a2}}{J_{a1}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 10}$$

Para determinar a rejeição de carbono orgânico de cada membrana foram realizadas análises de COT (Shimadzu, model TOC-L) na solução modelo de *fouling* (alimentação) e permeado de cada filtração. A partir das concentrações de COT na alimentação ( $C_a$ , mgC·L<sup>-1</sup>) e permeado ( $C_p$ , mgC·L<sup>-1</sup>), foi calculada a rejeição de carbono orgânico total ( $R_{COT}$ , %) a partir da Equação 11.

$$R_{COT} = \left( 1 - \frac{C_p}{C_a} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 11}$$

Os testes foram realizados em duplicatas, primeiramente com a membrana controle (PES) e em seguida com as membranas eletro-condutivas que apresentaram melhores resultados nas etapas de caracterização: PES-PANI(DBSA)-OGr(0,2g) e PES-PANI(HCSA)-OGr(0,2g).

O mecanismo de *fouling* foi investigado pelo Modelo de Filtração Padrão de Bloqueio de Poro (Equação 12) e Modelo de Filtração Clássico de Camada de Torta (Equação 13) (LI; LIU; YANG, 2014a). Além disso, o Índice Modificado de Fouling (MFI, do inglês Modified Fouling Index) é definido como o coeficiente angular da reta no gráfico  $t/V$  x  $V$ , com base no Modelo de Filtração Clássico de Camada de Torta (CAI; BAUDIN; NG, 2018).

$$\frac{t}{V} = \frac{1}{Q_0} + \frac{k}{2} t \quad \text{Equação 12}$$

$$\frac{t}{V} = \frac{1}{Q_0} + \frac{k}{2} V \quad \text{Equação 13}$$

Onde  $t$  é o tempo de filtração (min),  $V$  é o volume permeado acumulado para o correspondente tempo de filtração (L),  $Q_0$  é o fluxo inicial (L·min<sup>-1</sup>) e  $k$  é a constante de filtração (L<sup>-1</sup>).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Caracterização das membranas

A fim de caracterizar as membranas sintetizadas, foram realizados testes de condutividade e espectroscopia Raman para caracterização do estado de oxidação da PANI, características morfológicas por testes de porosidade aparente, MEV e MFA. Hidrofilicidade a partir de ensaios de ângulo de contato e testes de permeabilidade. Os resultados são apresentados e discutidos a seguir.

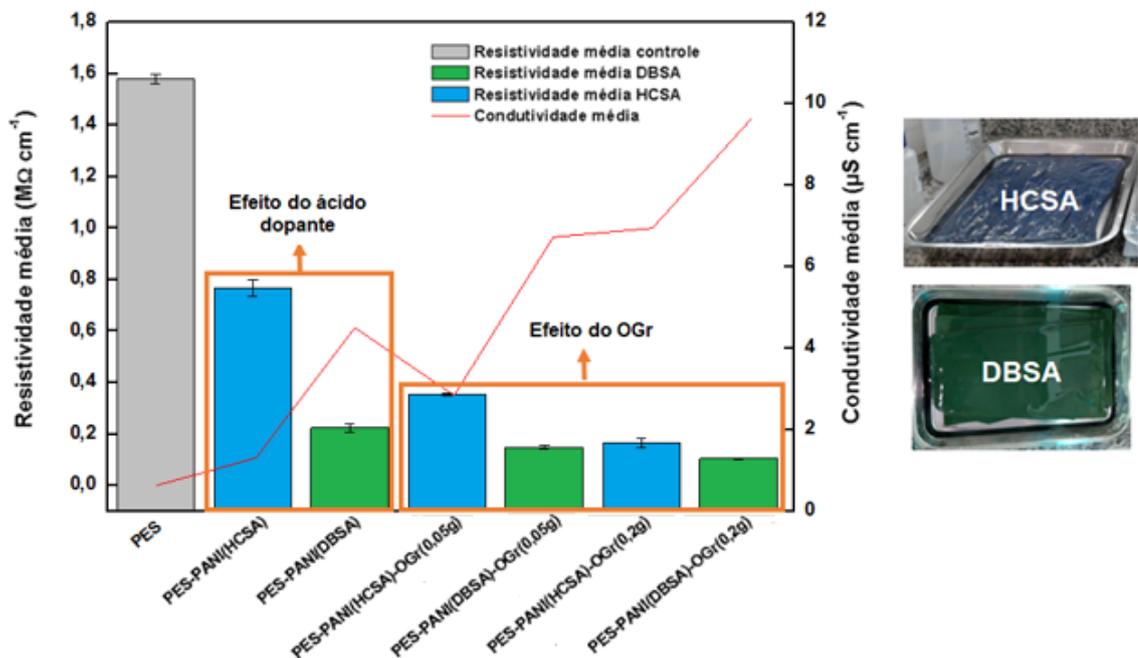
#### 5.1.1. Efeito da PANI, ácido dopante e OGr na condutividade das membranas

O efeito da PANI com os diferentes ácidos dopantes e do OGr foi avaliado na resistividade e condutividade das membranas. Conforme esperado, os resultados de condutividade das membranas modificadas (Figura 15) foi influenciado pela adição da PANI. Condutividade superior foi obtida para PANI-DBSA ( $4,5 \pm 0,3 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), que foi aproximadamente quatro vezes maior do que a PANI dopada com HCSA ( $1,3 \pm 0,1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Biscaro; Rezende; Faez (2008) também reportaram que PANI dopada com DBSA comparado com HCSA exibiu melhor interação com a matriz polimérica devido à sua cadeia apolar alifática e longa (dodecil). Segundo os autores, este comportamento contribuiu com uma melhor dispersão da PANI-DBSA comparado à PANI-HCSA na matriz polimérica, uma consequência da diminuição do tamanho das partículas de PANI e dissolução de sua parte com baixa massa molar na matriz, formando uma fase de condutividade interconectando partículas maiores.

Além da PANI, também foi avaliado o efeito do OGr na condutividade da membrana. Com a adição de 0,05 g de OGr, a condutividade da membrana aumentou para  $6,7 \pm 0,3 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  para PANI (DBSA) e  $2,8 \pm 0,1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  para PANI (HCSA). Além disso, um aumento na condutividade pôde ser observado elevando a concentração para 0,2 g. O melhor resultado de condutividade foi obtido para a maior concentração de OGr (0,2 g) e PANI dopada com DBSA ( $9,6 \pm 0,8 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), que corresponde a mais de 10 vezes a condutividade da membrana controle de PES ( $0,63 \pm 0,01 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). A funcionalização de OG para OGr, por remoção de grupos funcionais de oxigênio, é provavelmente a principal razão para a melhoria da condutividade das membranas, o que é especialmente importante para permitir seu uso em processos eletroquímicos de mitigação de *fouling* (FERNÁNDEZ-MERINO et al., 2010; LI et al., 2016).

Em estudo similar, proposto por Liu et al. (LIU et al., 2017), PPy e dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS, do inglês sodium dodecyl benzene sulfonate) foram utilizados como aditivo condutivo e dopante, respectivamente, para a síntese de membranas de PVDF por inversão de fases. Com as membranas sintetizadas, obtiveram aproximadamente  $0,6 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  de resistividade no melhor caso (com SDBS e 10% em massa de PPy), seis vezes maior do que o melhor caso apresentado neste estudo ( $0,1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Figura 15. Resistividade e condutividade média das membranas controle e eletro-condutivas.



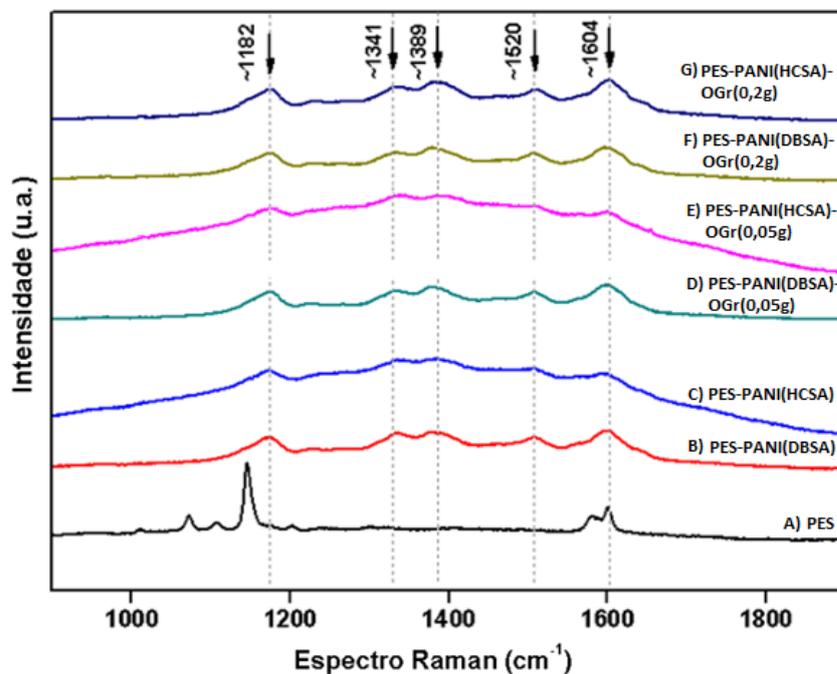
Fonte: Autor.

A Figura 16 exibe os espectros Raman das membranas modificadas PES e PES com aditivos de PANI-OGr. O espectro típico de PANI na fase sal de esmeraldina, forma condutiva da PANI, apresenta as seguintes bandas características: (i)  $1169 \text{ cm}^{-1}$  (C-H de anéis quinona); (ii)  $1223$  e  $1257 \text{ cm}^{-1}$  (ν C-N de unidades benzeno diamina); (iii)  $1336 \text{ cm}^{-1}$  (ν C - N<sup>+</sup>, banda característica do cátion radical polarônico); (iv)  $1486 \text{ cm}^{-1}$  (ν C=N de unidades de di-imina não-protonadas com quinona); (v)  $1590 \text{ cm}^{-1}$  (ν C=C de anéis quinona); e (vi)  $1620 \text{ cm}^{-1}$  (ν C-C dos anéis benzenóides) (SALVATIERRA et al., 2012). Os espectros Raman de membranas modificadas de PES apresentam bandas semelhantes às anteriormente citadas, o que indica a presença de PANI na fase de esmeraldina para todas as amostras de membranas eletro-condutivas (Figura 16). No entanto, para as membranas com menor condutividade (PANI(HCSA) e PANI(HCSA)-

OGr(0,05g)) essas bandas características da fase condutiva são menos pronunciadas, corroborando os resultados de condutividade.

O espectro Raman característico do OGr apresenta bandas denominadas D ( $1335\text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $1583\text{ cm}^{-1}$ ) (PERUMBILAVIL et al., 2015). No entanto, essas bandas se sobrepõem a picos característicos da PANI, impossibilitando a diferenciação em membranas com os dois aditivos. Comportamento semelhante foi observado para nanocompósitos PANI-NTC onde bandas características relacionadas aos NTC puderam ser visualizadas apenas com concentrações superiores a 50% em massa (SALVATIERRA et al., 2012).

Figura 16. Espectro de ressonância Raman das amostras controle (PES) e membranas eletrocondutivas com PANI e OGr para comprimento de onda igual a 785 nm.



Fonte: Autor.

### 5.1.2. Efeito da PANI, ácido dopante e OGr na morfologia das membranas

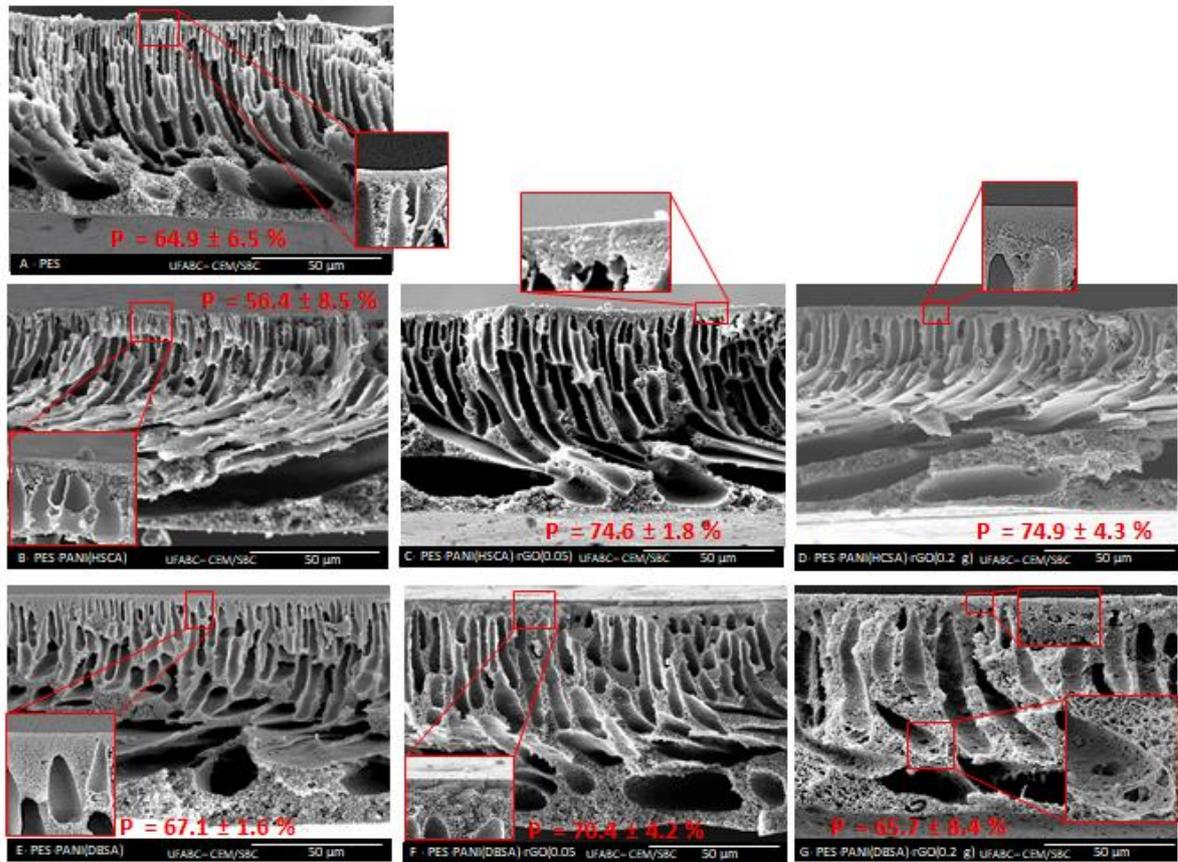
As imagens de MEV da seção transversal das membranas controle e eletro-condutivas e respectivas porosidades estão apresentadas na Figura 17. Neste estudo, todas as membranas sintetizadas, assim como a membrana controle, exibiram estruturas assimétricas: camada seletiva sobre a superfície e macrovazios alongados, denominados *fingers* estendendo-se ao longo da espessura da membrana. Apesar disso, com a adição de PANI(HCSA e DBSA) e OGr, a morfologia das membranas modificadas foi significativamente alterada de diferentes maneiras. A primeira maneira refere-se ao número de macrovazios do tipo *finger* na camada

sub-porosa da membrana, pois eram em maior número e relativamente mais finos na membrana PES e com a adição de PANI e OGr foram aumentados de tamanho e substancialmente reduzidos em número (Figura 18A). A maior redução ocorreu com a adição de OGr na matriz polimérica, especialmente para as membranas com PANI dopada com DBSA cujo número de macrovazios tipo *finger* foi de apenas 9 em 50 $\mu$ m de membrana quando a quantidade de OGr foi de 0,2 g. No entanto, nestes casos os macrovazios são ligeiramente mais largos comparado com a membrana PES (Figura 17), e por essa razão, não houve redução significativa no valor de porosidade.

Além disso, a Figura 18B também apresenta a espessura da camada superficial em função dos aditivos na solução de polimérica. Para todas as membranas modificadas, a tendência foi semelhante: a espessura da superfície da membrana foi menor na membrana de PES e, com a adição dos aditivos, a espessura da camada superficial aumentou. A alteração mais significativa ocorreu quando 0,2g de OGr foi utilizado, principalmente para a membrana PES-PANI(DBSA). Nesta composição (Figura 17G e Figura 18B), a espessura da superfície da membrana aumentou de  $1,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$  (PES controle) para  $6,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$ . Além disso, pode-se observar nas imagens da seção transversal (Figura 17B e Figura 17E) que a camada seletiva da membrana PANI(DBSA) aparenta ser mais densa e homogênea do que a membrana PANI(HCSA), que pode ser um resultado de um grau mais alto de protonação para a membrana preparada usando o dopante DBSA, pois aumentou a dispersão da PANI.

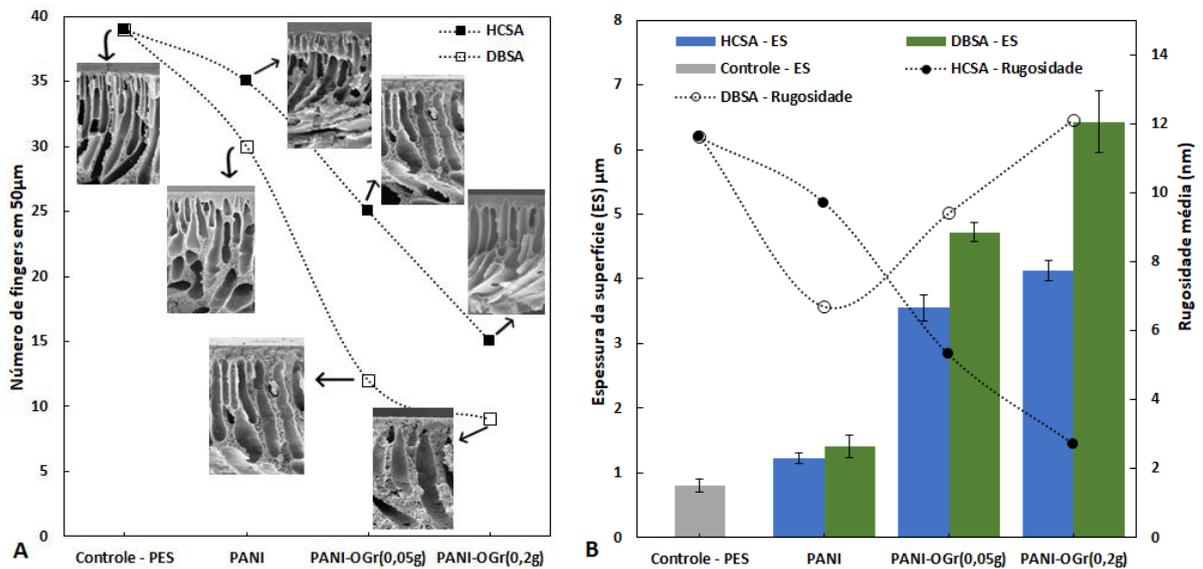
Para a mesma condição de síntese, as mudanças morfológicas das membranas associadas à variação da formação de macrovazios são determinadas pelo processo de inversão de fase induzida pela água, que pode ser afetado por diversos fatores, incluindo a viscosidade da solução polimérica (ZHAO et al., 2013a), a temperatura do banho de coagulação (ZHAO et al., 2013b), bem como pela adição de aditivos (LYU et al., 2018). Neste estudo, a incorporação de OGr e ácidos dopantes, particularmente o DBSA, aumentou a viscosidade da solução polimérica e influenciou no processo de inversão de fases. A alta viscosidade pode afetar a taxa de difusão do solvente e do não solvente na subcamada, induzindo uma separação de fase rápida na camada superficial, mas retardando a taxa de precipitação da subcamada (HUNG et al., 2016; SOFIAH; NORA'AINI; MARINAH, 2010). Deste modo, é possível que se tenha retardado o processo de troca entre solvente e não-solvente, levando a formação de um menor número, porém maiores, de macrovazios na subcamada. Esta modificação pode ser vista mais claramente quando o DBSA foi usado com OGr (0,2 g) (Figura 17G), onde os macrovazios foram expressivamente suprimidos (apenas 9 a cada 50  $\mu$ m de membrana) e resultaram em uma estrutura tipo esponja porosa.

Figura 17. Microscopia eletrônica por varredura da seção transversal das membranas controle e eletro-condutivas e respectivas porosidades (P).



Fonte: Autor.

Figura 18. Número de *fingers* (A); espessura da superfície e rugosidade (B) das membranas controle e eletro-condutivas.

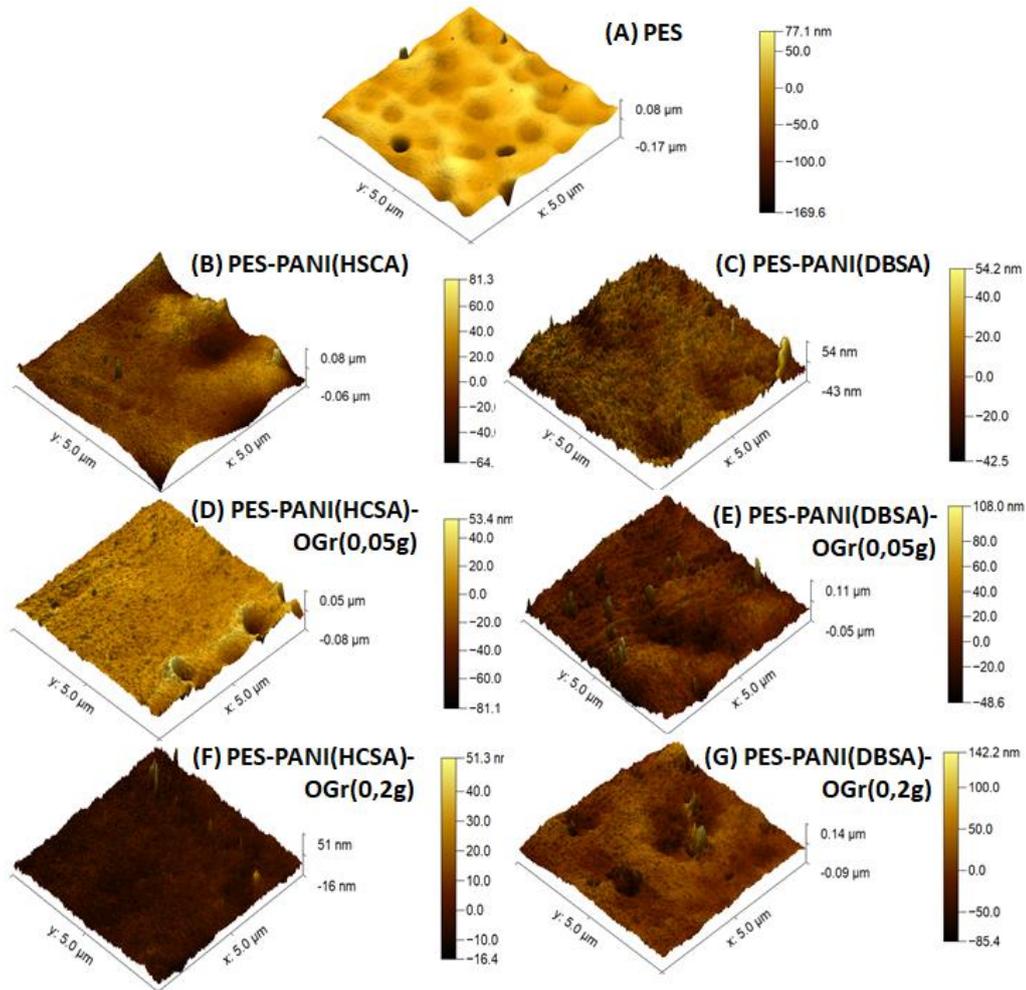


Fonte: Autor.

No presente estudo, a rugosidade superficial das membranas controle e modificadas foi investigada por meio de medidas de microscopia de força atômica (AFM) (Figura 19). De modo geral, as membranas unicamente de PES exibem superfície relativamente lisa e com menor formação de agregados em comparação com as membranas modificadas, apesar de apresentarem partes convexas na superfície que aumentam a rugosidade. Por outro lado, as membranas modificadas apresentaram áreas convexas mais suaves, que podem introduzir características mais hidrofílicas a matriz da membrana (BAGHERIPOUR; MOGHADASSI; HOSSEINI, 2016). A rugosidade média das respectivas membranas são apresentadas na Figura 19B. Em comparação com a membrana controle de PES (rugosidade média de  $11,6 \pm 3,4$  nm) a adição de PANI na matriz polimérica resultou numa membrana menos rugosa com uma rugosidade média de  $9,7 \pm 3,4$  nm e  $6,7 \pm 3,4$  nm para PES-PANI(HCSA) e PES-PANI(DBSA), respectivamente. Por outro lado, quando foi adicionado OGr, observou-se um comportamento oposto na rugosidade superficial entre as membranas PANI (HCSA) e PANI (DBSA) (Figura 19B). A medida que a concentração de OGr na membrana aumenta, a rugosidade média da superfície diminui nas membranas PES-PANI (HCSA)-OGr, atingindo  $2,7 \pm 0,4$  nm com a maior quantidade de OGr (0,2 g). O mesmo comportamento foi relatado por Zinadini et al. (2014) para membranas de PES/OG, Zhao et al. (2013a) para membranas de PVDF/OG e Zhao et al. (2013b) para membranas de PSF/OG tratadas com isocianato. Isto porque, para baixas concentrações de nanofibras de carbono modificadas (menos de 1% em massa), devido às baixas interações eletrostáticas, essas são regularmente distribuídas na membrana e, portanto, a superfície se apresenta mais lisa.

No entanto, para as membranas com PANI dopada com DBSA, a adição de OGr na matriz polimérica aumentou a rugosidade média. Embora para 0,05g de OGr a rugosidade ainda tenha sido menor que a membrana controle, para a quantidade de 0,2g de OGr a rugosidade média aumentou para  $12,1 \pm 4,1$  nm, que foi maior do que a observada para a membrana unicamente de PES ( $11,6 \pm 3,4$  nm). No processo de inversão de fases das membranas compósitas, as nanopartículas misturadas na solução polimérica podem migrar espontaneamente para a superfície das membranas de forma a reduzir a energia da interface (DARAEI et al., 2013). Neste estudo, o aumento da viscosidade da solução polimérica devido ao uso do DBSA pode ter impedido a dispersão das nanopartículas de OGr promovendo sua agregação na superfície (Figura 19E e Figura 19G) e, portanto, deixando a superfície da membrana mais rugosa.

Figura 19. Microscopia de Força Atômica das membranas controle e eletro-condutivas.



Fonte: Autor.

### 5.1.3. Efeito da PANI, ácido dopante e OGr na hidrofobicidade e permeabilidade das membranas

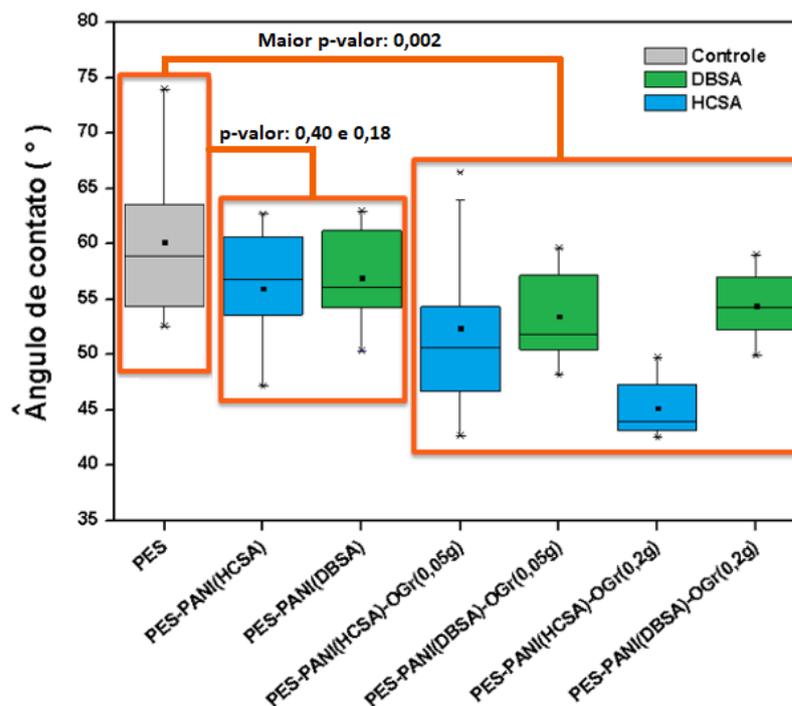
A hidrofobicidade das membranas pode ser avaliada pela medição do ângulo de contato com a água e pode refletir a *wettability* natural do material. Os resultados de ângulo de contato das membranas controle e modificadas são apresentados na Figura 20 e de forma geral, a membrana de PES apresentou o maior ângulo de contato com a água ( $61,9 \pm 6,7^\circ$ ), enquanto que as membranas sintetizadas com PANI-HCSA e PANI-DBSA resultaram em um ângulo de contato de  $57,5 \pm 2,9^\circ$  e  $56,9 \pm 1,2^\circ$ , respectivamente. No entanto, como mostrado na Figura 20, o ângulo de contato estático não diminuiu significativamente com a adição do PANI na matriz polimérica. Mas quando adicionado OGr, foi observada uma redução significativa no ângulo de contato com a água (Figura 20), principalmente para a membrana com PANI-HCSA. A

adição de 0,05 e 0,2g de OGr reduziu o ângulo de contato para  $50,4 \pm 4,3^\circ$  e  $45,2 \pm 0,8^\circ$ , respectivamente, sugerindo uma hidrofiliçidade mais forte.

Embora seja conhecido na literatura que a redução do OG para OGr remova grupos funcionais hidrofílicos (LYU et al., 2018), neste estudo houve um considerável aumento de hidrofiliçidade, indicando que a remoção dos grupos funcionais pode ter sido apenas parcial. Além disso, o decaimento menos pronunciado do Angulo de contato para as membranas com DBSA e OGr ocorreu provavelmente devido a aglomeração de OGr, o que reduz os grupos funcionais disponíveis na superfície.

Resultados semelhantes foram relatados na literatura mostrando a dependência da redução do ângulo de contato e aumento da concentração de nanopartículas de carbono (BAGHERIPOUR; MOGHADASSI; HOSSEINI, 2016; MOOCHANI et al., 2016). No entanto, é importante pontuar que a diminuição do ângulo de contato obtido neste estudo foi atingida utilizando uma concentração inferior de aditivos condutivos quando comparado com outros estudos, por exemplo, Bagheripour; Moghadassi; Hosseini (2016) alcançam redução similar de ângulo de contato utilizando 1% em peso de NTC na membrana PES-PANI-NTC, enquanto Mochani et al. (2016) observaram redução semelhante de ângulo de contato ao utilizar 0,5% em massa de aditivo PANI-OG.

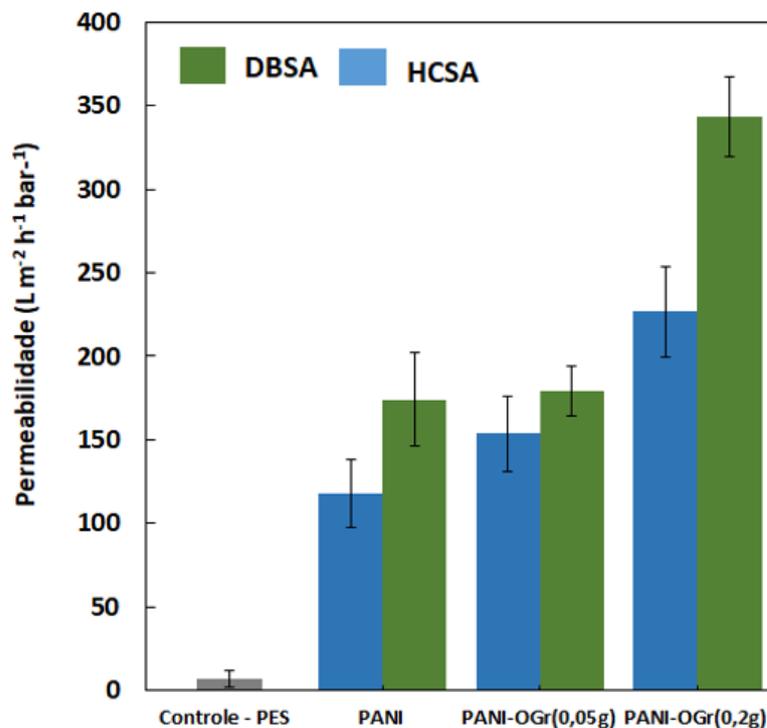
Figura 20. Ângulo de contato médio das membranas controle e eletro-condutivas.



Fonte: Autor.

Os resultados de permeabilidade (Figura 21) indicaram permeabilidade superior para as membranas compósitas comparado a membrana controle ( $6,7 \pm 4,7 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ). Com a adição de PANI a permeabilidade aumentou para  $118,2 \pm 27 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  para a membrana PANI(HCSA) e  $174,2 \pm 54 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  para a membrana PANI(DBSA). Com a adição de OGr, a permeabilidade aumentou significativamente. Para a concentração mais alta de OGr (0,2 g), a permeabilidade aumentou 91,7% para PANI (HCSA) ( $226,6 \pm 27,2 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ) e 97,3% para PANI(DBSA) ( $345,5 \pm 23,7 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ). A permeabilidade superior para a membrana PES-PANI(DBSA)-OGr(0,2g) pode ser justificada por suas características morfológicas, com maiores macrovazios na subcamada e estrutura tipo esponja porosa (ver Figura 17G).

Figura 21. Permeabilidade média das membranas controle e eletro-condutivas.



Fonte: Autor.

## 5.2. Análises de propensão ao fouling orgânico e avaliação da limpeza eletroquímica

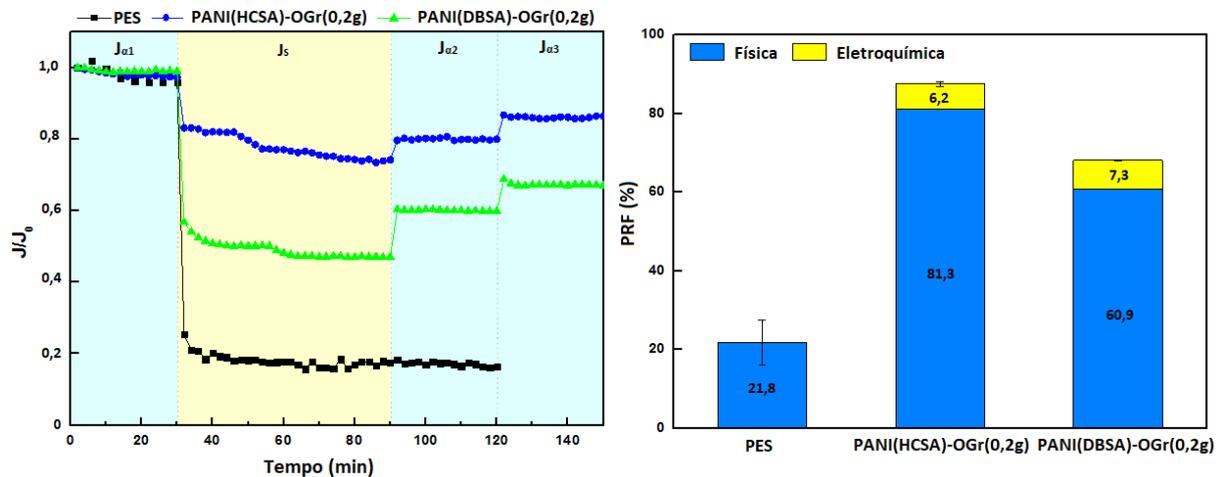
O desempenho de filtração das membranas, de modo geral, depende da sua permeabilidade e propriedade *antifouling*. O desempenho *antifouling* orgânico das membranas controle e eletro-condutivas foi avaliado a partir da determinação do fluxo de água após filtração com solução modelo de *fouling* (BSA,  $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  e HA,  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Como pode ser observado na

Figura 22A, o fluxo das membranas decaiu consideravelmente quando a água foi substituída pela solução modelo de *fouling* na célula de filtração, consequência do *fouling* nas membranas. Os resultados mostram que a maior redução de fluxo ocorreu para a membrana controle (J/J<sub>0</sub> reduziu de 1 para 0,2, redução de 0,8). Em contrapartida, para as membranas modificadas com PANI e OGr esta redução de fluxo foi menor, aproximadamente 0,5 para a membrana PANI(DBSA)-OGr(0,2g) e 0,2 para a membrana PANI(HCSA)-OGr(0,2g). Após limpeza física, o fluxo de água para a membrana controle não apresentou recuperação significativa, enquanto que as membranas com PANI e OGr apresentaram maiores recuperações de fluxo (Figura 22A). Como resultado, o PRF Físico da membrana controle (21,8±5,7%) foi menor do que das membranas modificadas: 81,3±3,6% para PANI(HCSA)-OGr(0,2g) e 60,9±5,8% para PANI(DBSA)-OGr(0,2g), indicando uma melhor propriedade *antifouling* orgânico para as membranas modificadas com PANI e OGr (Figura 22B).

A tendência observada de PRF está em concordância com a hidrofiliicidade das membranas (ver Figura 20), uma vez que a membrana mais hidrofílica, ou seja, PANI(HCSA)-OGr(0,2g), obteve melhor PRF. Superfícies hidrofílicas podem adsorver moléculas de água e formar uma camada superficial de água, que pode retardar a adsorção de proteínas e outros *foulants* (ZINADINI et al., 2014). Adicionalmente, a baixa rugosidade superficial da membrana PANI(HCSA)-OGr(0,2g) também pode ter contribuído para uma melhor remoção de *foulants* da superfície da membrana, uma vez que é conhecido que membranas com menor rugosidade possui melhores propriedades *antifouling*, especialmente porque os *foulants* são absorvidos nos vales da membrana com superfícies mais rugosas, resultando no entupimento desses vales (BOUSSU et al., 2006; RANA; MATSUURA, 2010; RAZMJOU; MANSOURI; CHEN, 2011; VATANPOUR et al., 2011; VRIJENHOEK; HONG; ELIMELECH, 2001).

Após limpeza eletroquímica, houve um incremento adicional de PRF para as membranas eletro-condutivas (Figura 22B). Com relação aos *foulants* remanescentes da limpeza física, o processo eletroquímico possibilitou um PRF de 33,2% para a membrana PANI(HCSA)-OGr(0,2g) e de 18,7% para a membrana PANI(DBSA)-OGr(0,2g). Consequentemente, a limpeza eletroquímica contribuiu com um PRF global de 7,3 ± 0,1% para a membrana PANI(DBSA)-OGr(0,2g) e de 6,2 ± 0,6% para a membrana PANI(HCSA)-OGr(0,2g).

Figura 22. Fluxo normalizado ( $J/J_0$ ) versus tempo (A) e PRF de recuperação de fluxo (B) das membranas controle e eletro-condutivas após exposição ao *fouling* orgânico. Duas replicatas foram reportadas.



Fonte: Autor.

O percentual de resistência de *fouling*, bem como as frações reversível e irreversível são apresentadas na Tabela 3. Os resultados ilustram que a  $R_t$ , que corresponde a soma de  $R_r$  e  $R_{ir}$ , foi menor para as membranas modificadas ( $50,2 \pm 5,2\%$  para PANI(DBSA)-OGr(0,2g) e  $21,0 \pm 2,0\%$  para PANI(HCSA)-OGr(0,2g)) do que para a membrana controle ( $77,9 \pm 5,2\%$ ). A membrana PANI(HCSA)-OGr(0,2g) apresentou o menor valor de  $R_t$ . Em relação as frações reversível e irreversível, foram consideradas as relações  $R_r/R_t$  e  $R_{ir}/R_t$  (Tabela 3). O valor de  $R_{ir}$  para a membrana controle foi de  $75,5 \pm 7,8\%$  (aproximadamente 96,9% do *fouling* total). No entanto, com a incorporação de PANI e OGr nas membranas, o valor de  $R_{ir}$  reduziu para  $18,7 \pm 3,6\%$  para a membrana PANI(HCSA)-OGr(0,2g) (aproximadamente 89% do *fouling* total) e  $39,1 \pm 5,8\%$  para a membrana PANI(DBSA)-OGr(0,2g) (aproximadamente 77,9% do *fouling* total). O *fouling* irreversível resulta de forte adsorção de moléculas de proteína na superfície e poros da membrana (PENG et al., 2011; VATANPOUR et al., 2012b). O  $R_r$  foi significativamente menor do que o  $R_{ir}$  para todas as membranas avaliadas, implicando que o *fouling* irreversível foi dominante no *fouling* total.

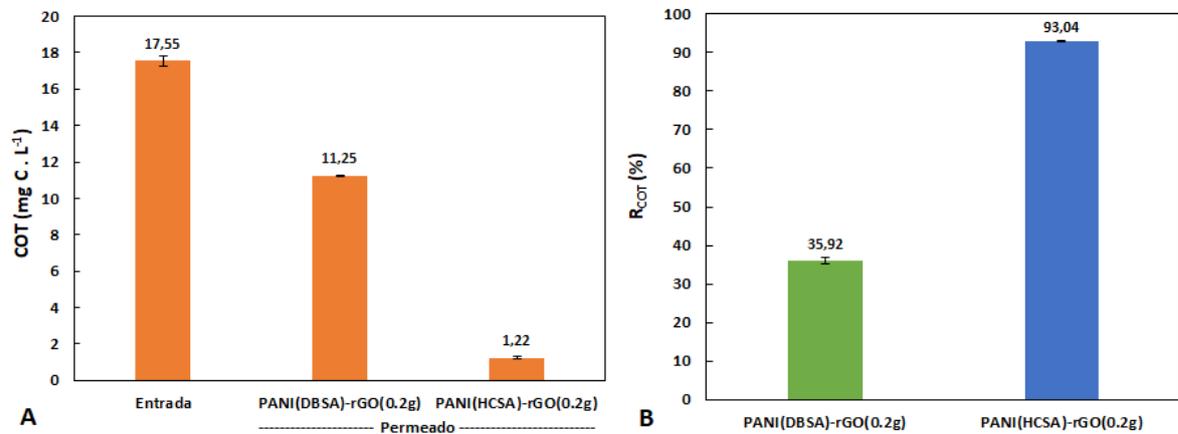
Tabela 3. Percentual de resistência de *fouling* (%) das membranas controle e eletro-condutivas.

Resistencia (%)	$R_t$	$R_r$	$R_{ir}$	$R_r/R_t$ (%)	$R_{ir}/R_t$ (%)
PES	$77,9 \pm 5,2$	$2,4 \pm 2,6$	$75,5 \pm 7,8$	3,1	96,9
PANI(HCSA)-OGr(0,2g)	$21,0 \pm 2,0$	$2,3 \pm 1,6$	$18,7 \pm 3,6$	11,0	89,0
PANI(DBSA)-OGr(0,2g)	$50,2 \pm 5,2$	$11,1 \pm 0,6$	$39,1 \pm 5,8$	22,1	77,9

Fonte: Autor.

Para avaliar a rejeição das membranas foram mensuradas as concentrações de COT na solução modelo de *fouling* (entrada da filtração) e nos permeados de cada membrana (Figura 23A). Os resultados indicaram menores concentrações de COT para ambas as membranas eletro-condutivas, PANI(HCSA)-OGr(0,2g) e PANI(DBSA)-OGr(0,2g), comparado com a concentração de entrada na filtração. No entanto o COT remanescente no permeado foi significativamente inferior (cerca de 10 vezes menor) para a membrana PANI(HCSA)-OGr(0,2g) ( $1,22 \pm 0,06 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ ) do que para a membrana PANI(DBSA)-OGr(0,2g) ( $11,25 \pm 0,02 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Os resultados de  $R_{\text{TOC}}$  (Figura 23B) indicam uma rejeição de  $93,4 \pm 0,27\%$  para a membrana PANI(HCSA)-OGr(0,2g), enquanto que a rejeição para a membrana PANI(DBSA)-OGr(0,2g) foi de  $35,92 \pm 0,86$ . Em membranas com estrutura assimétrica, as características de “peneiramento” molecular são fortemente influenciadas pelo tamanho dos poros da camada superficial (ZHAO et al., 2008). Neste sentido a estrutura da camada superficial da membrana PANI(DBSA)-OGr(0,2g), embora garanta uma maior permeabilidade (Figura 21), não se mostrou tão eficiente na rejeição dos compostos orgânicos estudados (BSA e HA) pois os poros maiores não foram capazes de impedir a passagem de grande parte dessas moléculas. Por outro lado, a rejeição atingida pela membrana PANI(HCSA)-OGr(0,2g) demonstrou que sua camada superficial possui poros com tamanhos inferiores aos tamanhos das moléculas de ácido húmico e proteínas (BSA) garantindo maior eficiência de remoção. Além disso, é conhecido que superfícies mais hidrofílicas, como da membrana PANI(HCSA)-OGr(0,2g) podem impedir de forma efetiva que as moléculas de BSA e HA se aproximem da superfície da membrana (LI et al., 2014; SRI ABIRAMI SARASWATHI et al., 2017), influenciando tanto na rejeição desses compostos quanto no depósito destes na superfície e poros da membrana.

Figura 23. (A) Concentração de COT na entrada (solução modelo de *fouling*) e permeado; (B) Rejeição de COT das membranas eletro-condutivas.

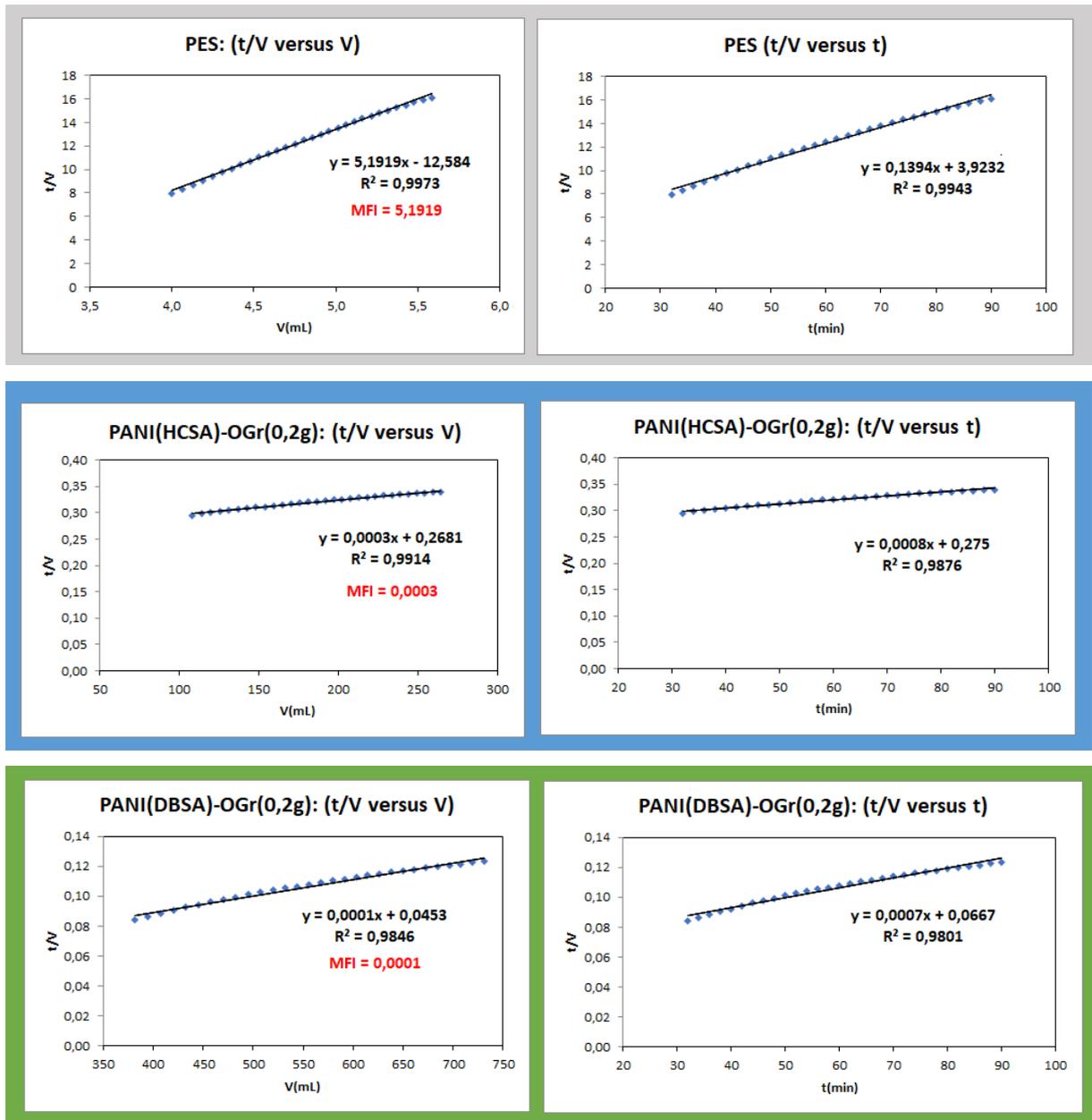


Fonte: Autor.

Para investigar os mecanismos de *fouling*, as curvas  $t/V \times t$  e  $t/V \times V$  foram construídas e o coeficiente linear ( $R^2$ ) e angular foram determinados (Figura 24). De acordo com o Modelo de Filtração Padrão de Bloqueio de Poro e Modelo de Filtração Clássico de Camada de Torta, as curvas  $t/V \times V$  e  $t/V \times t$  puderam ser analisadas e a curva com melhor coincidência com relação linear (isto é maior  $R^2$ ) indicou o mecanismo predominante de *fouling*.

Comparando os coeficientes lineares das membranas, observou-se que o mecanismo de *fouling* se adequa melhor ao Modelo de Filtração Clássico de Camada de Torta para todas as membranas avaliadas. Isto porque, a correlação linear de  $t/V \times V$  foi ligeiramente maior do que a correlação linear de  $t/V \times t$ . O Modelo de Filtração Clássico de Camada de Torta atende à situação em que o *fouling* é principalmente causado pela camada de torta (CAI; BAUDIN; NG, 2018). No entanto, o coeficiente linear no Modelo de Filtração Padrão de Bloqueio de Poro foi maior para a membrana controle do que para as membranas eletro-condutivas, indicando que as membranas modificadas com PANI e OGr podem melhor suprimir o depósito de partículas nos poros da membrana. Analisando as curvas  $t/V \times V$ , as membranas eletro-condutivas apresentaram um MFI (coeficiente angular) significativamente menor do que a membrana controle, indicando uma melhor propriedade *antifouling*.

Figura 24. Curvas  $t/V$  x  $V$  e  $t/V$  x  $t$ : Coeficientes linear ( $R^2$ ) e MFI obtidos.



Fonte: Autor.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizadas membranas poliméricas eletro-condutivas com PANI e duas diferentes concentrações de OGr, além disso, foram testados dois diferentes ácidos para dopagem da PANI, HCSA e DBSA. As membranas foram caracterizadas quanto a condutividade, morfologia, hidrofiliçidade, permeabilidade e as membranas com melhores resultados na etapa de caracterização foram submetidas a avaliações de propensão ao *fouling*, primeiramente avaliando a interação com *fouling* orgânico e em seguida a capacidade de *defouling* via aplicação de um campo elétrico. As principais conclusões da caracterização das membranas e avaliações de *fouling* foram:

- Aumento significativo da condutividade das membranas com a adição de PANI e OGr, assim como com o aumento da concentração de OGr. Os espectros Raman corroboraram os resultados de condutividade ao mostrar as bandas características da PANI em fase sal de esmeraldina nas membranas eletro-condutivas;
- A funcionalização de OG para OGr, foi provavelmente a principal razão para a melhoria da condutividade e o uso de DBSA resultou em uma membrana com condutividade superior devido sua cadeia longa e alifática (dodecil) e consequente melhor dispersão das partículas de PANI na matriz polimérica;
- A morfologia interna das membranas sintetizadas foi significativamente alterada com a presença dos aditivos, pois embora maior em tamanho, o número de macrovazios na subcamada camada porosa foi substancialmente reduzido e a maior redução ocorreu com a adição de OGr na matriz polimérica;
- A viscosidade da solução polimérica com o uso do DBSA e maior concentração de OGr influenciou o processo de inversão de fases, retardando o processo de troca entre solvente e não solvente e resultando em uma superfície mais rugosa e menos hidrofílica comparada ao HCSA;
- Quanto à hidrofiliçidade, o ângulo de contato não diminuiu significativamente com a adição do PANI na matriz polimérica, mas quando adicionado OGr, foi observada uma redução significativa;
- Houve aumento de permeabilidade para as membranas modificadas e acredita-se que este aumento esteja relacionado ao conjunto das modificações de morfologia, hidrofiliçidade e carga observadas.

- Os estudos de propensão ao *fouling* mostraram PRF superior para as membranas modificadas comparado com a membrana controle, além de menor  $R_t$ ,  $R_{ir}$  e MFI, indicando uma melhor propriedade *antifouling* orgânico para as membranas modificadas com PANI e OGr;
- Embora a membrana PANI(DBSA)-OGr(0,2g) possua maior permeabilidade, a membrana PANI(HCSA)-OGr(0,2g) apresentou maior PRF, menor  $R_t$ , menor  $R_{ir}$  e maior  $R_{cot}$ , do que a membrana PANI(DBSA)-OGr(0,2g), concordando com as características morfológicas observadas e com os resultados de hidrofiliçidade;
- A estratégia de limpeza eletroquímica para *defouling* é inovadora e, neste estudo, mostrou-se atraente para a remoção dos *foulants* remanescente da limpeza física. No entanto, essa remoção adicional só foi possível devido à condutividade das membranas modificadas, o que é especialmente importante para viabilizar seu uso em processos eletroquímicos.

## REFERÊNCIAS

- ABDEL-KARIM, A. et al. High flux and fouling resistant flat sheet polyethersulfone membranes incorporated with graphene oxide for ultrafiltration applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 789–799, 2018.
- AHMED, F. et al. Electrically conductive polymeric membranes for fouling prevention and detection: A review. **Desalination**, v. 391, p. 1–15, 2016.
- AKAMATSU, K. et al. Development of a novel fouling suppression system in membrane bioreactors using an intermittent electric field. **Water Research**, v. 44, n. 3, p. 825–830, 2010.
- AKIN, I. et al. Green synthesis of reduced graphene oxide/polyaniline composite and its application for salt rejection by polysulfone-based composite membranes. **The journal of physical chemistry. B**, v. 118, n. 21, p. 5707–5716, 2014.
- ASTM. ASTM D4496.24781-Standard Test Method for D-C Resistance or Conductance of Moderately Conductive Materials. **ASTM Standards**, 2011.
- BAGHERI, M.; MIRBAGHERI, S. A. Critical review of fouling mitigation strategies in membrane bioreactors treating water and wastewater. **Bioresource Technology**, v. 258, p. 318–334, 2018.
- BAGHERIPOUR, E.; MOGHADASSI, A.; HOSSEINI, S. M. Preparation of mixed matrix PES-based nanofiltration membrane filled with PANI-co-MWCNT composite nanoparticles. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 4, p. 1462–1471, 2016.
- BAICEA, C. M. et al. Composite membranes with poly(ether ether ketone) as support and polyaniline like structure, with potential applications in fuel cells. **Central European Journal of Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 438–445, 2013.
- BATRINESCU, G. et al. Conductive Polymer-Based Membranes. In: **Design, Control and Applications of Mechatronic Systems in Engineering**. [s.l.] Intech, 2016. p. 2–26.
- BATTISTELLI, A. A. et al. Application of low-density electric current to performance improvement of membrane bioreactor treating raw municipal wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 2018a.
- BATTISTELLI, A. A. et al. Effects of electrochemical processes application on the modification of mixed liquor characteristics of an electro-membrane bioreactor (e-MBR). **Water Science and Technology**, 2018b.
- BISCARO, R. S.; REZENDE, M. C.; FAEZ, R. Influence of doped polyaniline on the interaction of Pu/ PANi blends and on its microwave absorption properties. **Polym. Adv. Technol.** 2008; v. 19, p. 151–158, 2008.
- BOUSSU, K. et al. Characterization of commercial nanofiltration membranes and comparison with self-made polyethersulfone membranes. v. 191, n. August 2005, p. 245–253, 2006.
- CAI, B. J.; BAUDIN, I.; NG, H. Y. A modified fouling index (MFI40) and fouling predicting approach for ultrafiltration of secondary effluents. **Journal of Water Reuse and Desalination**, p. 1–16, 2018.
- CHOI, W. et al. Layer-by-layer assembly of graphene oxide nanosheets on polyamide membranes for durable reverse-osmosis applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2013.

- CHUNG, C. M. et al. Alleviation of membrane fouling in a submerged membrane bioreactor with electrochemical oxidation mediated by in-situ free chlorine generation. **Water research**, v. 96, p. 52–61, jun. 2016.
- DA SILVA, L. M. G. et al. Polyaniline/Carbon black nanocomposites: The role of synthesis conditions on the morphology and properties. **Materials Today Communications**, v. 16, p. 14–21, 1 set. 2018.
- DALRI-CECATO, L. et al. Estimativa dos custos de operação de um biorreator a membrana. **Revista DAE**, 2019.
- DARAEI, P. et al. Enhancing antifouling capability of PES membrane via mixing with various types of polymer modified multi-walled carbon nanotube. **Journal of Membrane Science**, 2013.
- ENSANO, B. M. B. et al. Combination of Electrochemical Processes with Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment and Fouling Control: A Review. **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, n. 8, p. 1–15, 2016.
- FAROOQUI, U. R.; AHMAD, A. L.; HAMID, N. A. Graphene oxide: A promising membrane material for fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. 9, p. 714–733, 2018.
- FERNÁNDEZ-MERINO, M. J. et al. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 6426–6432, 2010.
- FORMOSO, P. et al. Electro-conductive membranes for permeation enhancement and fouling mitigation: A short review. **Membranes**, v. 7, n. 3, p. 1–24, 2017.
- GAO, C.; LIU, L.; YANG, F. Development of a novel proton exchange membrane-free integrated MFC system with electric membrane bioreactor and air contact oxidation bed for efficient and energy-saving wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 238, p. 472–483, 2017.
- GORDANA CIRIC-MARJANOVIC. Recent advances in polyaniline research : Polymerization mechanisms , structural aspects , properties and applications. **Synthetic Metals**, v. 177, n. 3, p. 1–47, 2013.
- HAI, F. I.; YAMAMOTO, K.; LEE, C.-H. **Membrane Biological Reactors: Theory, Modeling, Design, Management and Applications to Wastewater Reuse**. [s.l: s.n.]. v. 1
- HAWARI, A. H. et al. A fouling suppression system in submerged membrane bioreactors using dielectrophoretic forces. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 29, p. 139–145, 2015.
- HOEK, E. M. V. et al. Physical-chemical properties, separation performance, and fouling resistance of mixed-matrix ultrafiltration membranes. **Desalination**, 2011.
- HUANG, L. et al. Preparation of conductive microfiltration membrane and its performance in a coupled configuration of membrane bioreactor with microbial fuel cell. **RSC Advances**, v. 7, n. 34, p. 20824–20832, 2017.
- HUNG, W. L. et al. On the initiation of macrovoids in polymeric membranes - effect of polymer chain entanglement. **Journal of Membrane Science**, v. 505, p. 70–81, 1 maio 2016.
- HUOTARI, H. M.; TRA, G.; HUISMAN, I. H. CROSSFLOW MEMBRANE FILTRATION

ENHANCED BY AN EXTERNAL DC ELECTRIC FIELD : A REVIEW. v. 77, n. July, 1999.

IBEID, S.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Modification of activated sludge properties caused by application of continuous and intermittent current. **Water Research**, v. 47, n. 2, p. 903–910, 2013.

IWAN, A.; MALINOWSKI, M.; PASCIAK, G. Polymer fuel cell components modified by graphene: Electrodes, electrolytes and bipolar plates. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 954–967, 2015.

JERMANN, D. Ā. et al. Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production. v. 41, p. 1713–1722, 2007.

JUDD, S.; JUDD, C. (EDS.). Chapter 2 - Fundamentals. In: **The MBR Book (Second Edition)**. Second Edi ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011. p. 55–207.

KARIM, M. A.; MARK, J. L. A Preliminary Comparative Analysis of MBR and CAS Wastewater Treatment Systems. **International Journal of Water and Wastewater Treatment**, v. 3, n. 2, p. 1–6, 2017.

KRZEMINSKI, P. et al. Membrane bioreactors – A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects. **Journal of Membrane Science**, v. 527, n. 9, p. 207–227, 2017.

KRZEMINSKI, P.; VAN DER GRAAF, J. H. J. M.; VAN LIER, J. B. Specific energy consumption of membrane bioreactor (MBR) for sewage treatment. **Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 65, n. 2, p. 380–392, 2012.

KULKARNI, M. V.; VISWANATH, A. K. Scanning Electron Microscopy, Spectroscopy, and Thermal Studies of Polyaniline Doped with Various Sulfonic Acids. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 41, n. 10, p. 1173–1186, 31 dez. 2004.

LADEWIG, B.; AL-SHAELI, M. **Fundamentals of Membrane Bioreactors Materials, Systems and Membrane Fouling**. [s.l: s.n.].

LALIA, B. S. et al. Electrically conductive membranes based on carbon nanostructures for self-cleaning of biofouling. **Desalination**, v. 360, p. 8–12, 2015.

LEE, J. et al. Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 448, p. 223–230, 2013.

LEO, C. P. et al. The potential of SAPO-44 zeolite filler in fouling mitigation of polysulfone ultrafiltration membrane. **Separation and Purification Technology**, 2013.

LI, C. et al. Membrane fouling mitigation by coupling applied electric field in membrane system : Configuration , mechanism and performance. **Electrochimica Acta**, v. 287, p. 124–134, 2018.

LI, F. et al. Surface modification of PES ultrafiltration membrane by polydopamine coating and poly(ethylene glycol) grafting: Morphology, stability, and anti-fouling. **Desalination**, 2014.

LI, J. C. et al. Porous reduced graphene oxide membrane with enhanced gauge factor. **Applied Physics Letters**, v. 108, n. 1, p. 1–4, 2016.

LI, N.; LIU, L.; YANG, F. Highly conductive graphene/PANi-phytic acid modified cathodic

filter membrane and its antifouling property in EMBR in neutral conditions. **Desalination**, v. 338, n. 1, p. 10–16, 2014a.

LI, N.; LIU, L.; YANG, F. Power generation enhanced by a polyaniline-phytic acid modified filter electrode integrating microbial fuel cell with membrane bioreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 213–217, 2014b.

LIN, H. et al. A critical review of extracellular polymeric substances (EPSs) in membrane bioreactors: Characteristics, roles in membrane fouling and control strategies. **Journal of Membrane Science**, v. 460, p. 110–125, 2014.

LIU, H. et al. Hydraulic power and electric field combined antifouling effect of a novel conductive poly(aminoanthraquinone)/reduced graphene oxide nanohybrid blended PVDF ultrafiltration membrane. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 40, p. 20277–20287, 2015.

LIU, J. et al. Cathode membrane fouling reduction and sludge property in membrane bioreactor integrating electrocoagulation and electrostatic repulsion. **Separation and Purification Technology**, v. 100, p. 44–50, 2012a.

LIU, J. et al. Integration of bio-electrochemical cell in membrane bioreactor for membrane cathode fouling reduction through electricity generation. **Journal of Membrane Science**, v. 430, p. 196–202, 2013a.

LIU, J. et al. Polypyrrole blending modification for PVDF conductive membrane preparing and fouling mitigation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 494, p. 124–129, 2017.

LIU, L. et al. Fouling reductions in a membrane bioreactor using an intermittent electric field and cathodic membrane modified by vapor phase polymerized pyrrole. **Journal of Membrane Science**, v. 394–395, p. 202–208, 2012b.

LIU, L. et al. Minute electric field reduced membrane fouling and improved performance of membrane bioreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 86, p. 106–112, 2012c.

LIU, L. et al. Conductive and hydrophilic polypyrrole modified membrane cathodes and fouling reduction in MBR. **Journal of Membrane Science**, v. 429, p. 252–258, 2013c.

LIU, L. et al. Preparation of highly conductive cathodic membrane with graphene (oxide)/PPy and the membrane antifouling property in filtrating yeast suspensions in EMBR. **Journal of Membrane Science**, v. 437, p. 99–107, 2013b.

LIU, W.; CHENG, S. Microbial fuel cells for energy production from wastewaters: the way toward practical application. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 15, n. 11, p. 841–861, 2014.

LYU, J. et al. Separation and purification using GO and r-GO membranes. **RSC Advances**, v. 8, n. 41, p. 23130–23151, 2018.

MA, J. et al. Long-term investigation of a novel electrochemical membrane bioreactor for low-strength municipal wastewater treatment. **Water Research**, v. 78, n. 5, p. 98–110, 2015a.

MA, J. et al. Electrochemical Membrane Bioreactors for Sustainable Wastewater Treatment: Principles and Challenges. **Current Environmental Engineering**, v. 2, n. 1, p. 38–49, 2015b.

MALAEB, L. et al. A Hybrid Microbial Fuel Cell Membrane Bioreactor with a Conductive Ultrafiltration Membrane Biocathode for Wastewater Treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 20, p. 11821–11828, 2013.

- MANAWI, Y. et al. Can carbon-based nanomaterials revolutionize membrane fabrication for water treatment and desalination? **Desalination**, v. 391, p. 69–88, 2016.
- MARÍA ARSUAGA, J. et al. Influence of the type, size, and distribution of metal oxide particles on the properties of nanocomposite ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, 2013.
- MAXIMOUS, N. et al. Preparation, characterization and performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PES membrane for wastewater filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 34, p. 67–75, 2009.
- MENG, F. et al. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. **Water Research**, v. 43, n. 6, p. 1489–1512, 2009.
- MENG, F. et al. Fouling in membrane bioreactors: An updated review. **Water Research**, v. 114, p. 151–180, 2017.
- MIERZWA, J. C. et al. Anion dopant effects on the structure and performance of polyethersulfone membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 421–422, p. 91–102, 2012.
- MOOCHANI, M. et al. Fabrication of novel polyethersulfone based nanofiltration membrane by embedding polyaniline-co-graphene oxide nanoplates. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 9, p. 2674–2683, 2016.
- NAKHATE, P. H.; JOSHI, N. T.; MARATHE, K. V. A critical review of bioelectrochemical membrane reactor (BECMR) as cutting-edge sustainable wastewater treatment. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 33, n. 2, p. 143–161, 2017.
- NEOH, C. H. et al. Green technology in wastewater treatment technologies: Integration of membrane bioreactor with various wastewater treatment systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 582–594, 2016.
- PAN, W.; QU, L.; CHEN, Y. Conductive blends of dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline with poly (vinyl pyrrolidone). **Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications**, v. 4, n. 12, p. 2123–2128, 2010.
- PAREDES, J. I. et al. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir**, v. 24, n. August, p. 10560–10564, 2008.
- PARK, H.-D.; CHANG, I.-S.; LEE, K.-J. **Principles of Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment**. 1st. ed. [s.l: s.n.].
- PENG, J. et al. Protein fouling resistant membrane prepared by amphiphilic pegylated polyethersulfone. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2289–2295, 2011.
- PERUMBILAVIL, S. et al. White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. **Applied Physics Letters**, v. 107, p. 1–5, 2015.
- PIVOKONSKY, M. et al. The impact of interactions between algal organic matter and humic substances on coagulation. **Water Research**, v. 84, p. 278–285, 2015.
- RANA, D.; MATSUURA, T. Surface Modifications for Antifouling Membranes. p. 2448–2471, 2010.
- RAZMJOU, A.; MANSOURI, J.; CHEN, V. The effects of mechanical and chemical modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 378, n. 1–

2, p. 73–84, 2011.

RESOSUDARMO, A. et al. Analysis of UF membrane fouling mechanisms caused by organic interactions in seawater. **Water Research**, v. 47, n. 2, p. 911–921, 2013.

SALVATIERRA, R. V. et al. Resonant Raman spectroscopy and spectroelectrochemistry characterization of carbon nanotubes/polyaniline thin film obtained through interfacial polymerization. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 43, n. 8, p. 1094–1100, 2012.

SHEN, J. NAN et al. Preparation and characterization of PES-SiO<sub>2</sub> organic-inorganic composite ultrafiltration membrane for raw water pretreatment. **Chemical Engineering Journal**, 2011.

SINHA, S.; BHADRA, S.; KHASTGIR, D. Effect of dopant type on the properties of polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 5, p. 3135–3140, 2009.

SMITH, C. V.; DI GREGORIO, D.; TALCOTT, R. M. **The use of ultrafiltration membranes for activated sludge separation**. Proceedings of the 24th Industrial Waste Conference. **Anais...Lafayette, IN: 1969**

SOFIAH, H.; NORA'AINI, A.; MARINAH, M. A. The influence of polymer concentration on performance and morphology of asymmetric ultrafiltration membrane for lysozyme separation. **Journal of Applied Sciences**, 2010.

SOTTO, A. et al. Doping of polyethersulfone nanofiltration membranes: Antifouling effect observed at ultralow concentrations of TiO<sub>2</sub>nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, 2011.

SRI ABIRAMI SARASWATHI, M. et al. BSA and humic acid separation from aqueous stream using polydopamine coated PVDF ultrafiltration membranes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2937–2943, 2017.

SUBTIL, E. L.; HESPANHOL, I.; MIERZWA, J. C. Biorreatores com Membranas Submersas (BRMs): alternativa promissora para o tratamento de esgotos sanitários para reúso. **Ambiente & Água**, v. 8, n. 3, p. 130–142, 2013.

SUN, F. Y.; WANG, X. M.; LI, X. Y. Effect of biopolymer clusters on the fouling property of sludge from a membrane bioreactor (MBR) and its control by ozonation. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 1, p. 162–167, 2011.

VATANPOUR, V. et al. Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1–2, p. 284–294, 2011.

VATANPOUR, V. et al. Boehmite nanoparticles as a new nanofiller for preparation of antifouling mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, 2012a.

VATANPOUR, V. et al. Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO<sub>2</sub>coated multiwalled carbon nanotubes. **Separation and Purification Technology**, v. 90, p. 69–82, 2012b.

VRIJENHOEK, E. M.; HONG, S.; ELIMELECH, M. Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes. v. 188, p. 115–128, 2001.

WANG, K. et al. Development of polyaniline conductive membrane for electrically enhanced membrane fouling mitigation. **Journal of Membrane Science**, v. 570–571, n. October 2018,

p. 371–379, 2019.

WANG, P. C. et al. Simplifying the reaction system for the preparation of polyaniline nanofibers: Re-examination of template-free oxidative chemical polymerization of aniline in conventional low-pH acidic aqueous media. **Reactive and Functional Polymers**, v. 69, n. 4, p. 217–223, 2009.

WANG, X. MAO; SUN, F. YUN; LI, X. YAN. Investigation of the role of biopolymer clusters in MBR membrane fouling using flash freezing and environmental scanning electron microscopy. **Chemosphere**, v. 85, n. 7, p. 1154–1159, 2011.

WANG, Y. K. et al. In-situ utilization of generated electricity in an electrochemical membrane bioreactor to mitigate membrane fouling. **Water Research**, v. 47, n. 15, p. 5794–5800, 2013.

WANG, Z. et al. Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 468, p. 276–307, 2014.

WANG, Z.; CAO, J.; MENG, F. Interactions between protein-like and humic-like components in dissolved organic matter revealed by fluorescence quenching. **Water Research**, v. 68, p. 404–413, 2015.

WEI, V.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Influence of electric current on bacterial viability in wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, n. 16, p. 5058–5062, 2011.

WU, Z. et al. Journal of Colloid and Interface Science Cleaning using nanobubbles : Defouling by electrochemical generation of bubbles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 328, n. 1, p. 10–14, 2008.

XIAO, K. et al. Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 271, n. June 2018, p. 473–481, 2019.

XU, L. et al. Anti-fouling performance and mechanism of anthraquinone/polypyrrole composite modified membrane cathode in a novel MFC-aerobic MBR coupled system. **RSC Advances**, v. 5, p. 22533–22543, 2015.

XU, Z. et al. Organosilane-functionalized graphene oxide for enhanced antifouling and mechanical properties of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 458, p. 1–13, 2014.

YAMAMOTO, K. et al. **Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank**. Fourteenth Biennial Conference of the International Association on Water Pollution Research and Control. **Anais...1988** Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781483284392500092>>

YOON, S.-H. **Membrane Bioreactor Processes: Principles and Applications**. [s.l.: s.n.].

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS? **Quim. Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.

ZHANG, R. et al. Antifouling membranes for sustainable water purification: Strategies and mechanisms. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 21, p. 5888–5924, 2016.

ZHANG, Y. et al. Synthesis and characterisation of superhydrophilic conductive heterogeneous PANI/PVDF anion-exchange membranes. **Desalination**, v. 362, n. 7, p. 59–67, 2015.

ZHANG, Y.; LIU, L.; YANG, F. A novel conductive membrane with RGO/PVDF coated on carbon fiber cloth for fouling reduction with electric field in separating polyacrylamide.

**Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 26, p. 1–9, 2016.

ZHAO, C. et al. Effect of graphene oxide concentration on the morphologies and antifouling properties of PVDF ultrafiltration membranes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 349–354, 2013a.

ZHAO, H. et al. Improving the antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by incorporation of isocyanate-treated graphene oxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 23, p. 9084–9092, 2013b.

ZHAO, W. et al. Fabrication of antifouling polyethersulfone ultrafiltration membranes using Pluronic F127 as both surface modifier and pore-forming agent. **Journal of Membrane Science**, v. 318, n. 1–2, p. 405–412, 2008.

ZHAO, X. et al. Hyperbranched-polymer functionalized multi-walled carbon nanotubes for poly (vinylidene fluoride) membranes: From dispersion to blended fouling-control membrane. **Desalination**, 2012.

ZHENG, X.; KHAN, M. T.; CROUÉ, J.-P. **Contribution of effluent organic matter (EfOM) to ultrafiltration (UF) membrane fouling: Isolation, characterization, and fouling effect of EfOM fractions** ASA Refresher Courses in Anesthesiology, 2014.

ZINADINI, S. et al. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates. **Journal of Membrane Science**, v. 453, p. 292–301, 2014.