

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PAULO ROBERTO LUNA WATANABE

MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO DE POLIANILINA COM PROPRIEDADES
ANTIFOULING E O USO DE CORRENTE ELÉTRICA PULSADA PARA
REMOÇÃO/INIBIÇÃO DE *FOULING*

Porto Alegre

Novembro, 2020

PAULO ROBERTO LUNA WATANABE

MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO DE POLIANILINA COM PROPRIEDADES
ANTIFOULING E O USO DE CORRENTE ELÉTRICA PULSADA PARA
REMOÇÃO/INIBIÇÃO DE *FOULING*

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientadores: Prof.^a Dr.^a Liliane Damaris Pollo

Prof.^a Dr.^a Isabel Cristina Tessaro

Dr.^a Raiane Valenti Gonçalves

Porto Alegre

Novembro, 2020

CIP - Catalogação na Publicação

Watanabe, Paulo Roberto Luna
MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO DE POLIANILINA COM
PROPRIEDADES ANTIFOULING E O USO DE CORRENTE ELÉTRICA
PULSADA PARA REMOÇÃO/INIBIÇÃO DE FOULING / Paulo
Roberto Luna Watanabe. -- 2020.

53 f.

Orientadores: Liliane Damaris Pollo, Isabel
Cristina Tessaro.

Coorientadora: Raiane Valenti Gonçalves.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de
Engenharia, Curso de Engenharia Química, Porto Alegre,
BR-RS, 2020.

1. Processos de separação por membranas. 2.
Polianilina. 3. Fouling. 4. Ultrafiltração. 5.
Corrente elétrica. I. Pollo, Liliane Damaris, orient.
II. Tessaro, Isabel Cristina, orient. III. Gonçalves,
Raiane Valenti, coorient. IV. Título.

PAULO ROBERTO LUNA WATANABE

MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO DE POLIANILINA COM PROPRIEDADES
ANTIFOULING E O USO DE CORRENTE ELÉTRICA PULSADA PARA
REMOÇÃO/INIBIÇÃO DE *FOULING*

Este trabalho de conclusão de curso foi analisado e julgado para a obtenção do grau de Engenheiro Químico e aprovado em sua forma final pelas Orientadoras e pela Banca Examinadora designada pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof.^a Dr.^a Liliane Damaris Pollo

Prof.^a Dr.^a Isabel Cristina Tessaro

Dr.^a Raiane Valenti Gonçalves

Aprovado em: 16/11/2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio – UFRGS

Prof.^a Dra. Neidemar de Moura Bastos Vasconcellos

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda a trajetória que tive no curso de Engenharia Química da UFRGS, à todas as pessoas que conheci e que fizeram parte do meu caminho, seja na bolsa de IC, nas aulas, num simples almoço do RU, ou até mesmo em um ambiente completamente fora da universidade.

Agradeço especialmente à professora Dr.^a Liliane Pollo por ter me mostrado o mundo dos processos de separação por membranas durante a iniciação científica alguns anos atrás e pela paixão em enfrentar os desafios da ciência, à professora Dr.^a Isabel Tessaro por toda a bagagem de conhecimento relativo aos processos de separação com membranas nas aulas e no laboratório, ao Douglas e à Dr.^a Raiane por terem me dado um enorme suporte na pesquisa deste trabalho.

RESUMO

A incrustação de membranas, também referida como *fouling*, é um problema preocupante na operação de processos de separação por membranas (PSM), pois reduz o fluxo permeado ao longo do tempo, elevando os custos de operação. A extensão da incrustação depende das interações entre a substância incrustante e a membrana e entre as próprias substâncias incrustantes. Existem diversas alternativas para diminuir os efeitos indesejados do *fouling*, dentre eles o uso de materiais hidrofílicos na camada seletiva das membranas e a aplicação de corrente elétrica no módulo de filtração diretamente na membrana. O material hidrofílico age como um impedimento ao acesso dos incrustantes à superfície da membrana e a corrente elétrica pode gerar radicais livres que têm a capacidade de degradar espécies orgânicas e biológicas formadoras do *fouling* presentes na corrente de alimentação. Um material que possui essas duas características, hidrofílico e capacidade de conduzir corrente elétrica, é a polianilina (PAni) em sua forma dopada por protonação (sal esmeraldina). A PAni tem vantagens frente a outros polímeros condutores pela facilidade de síntese e baixo custo. Os ácidos protônicos utilizados na dopagem da polianilina são o ácido dodecil-benzeno-sulfônico e o ácido sulfúrico, respectivamente para garantir a solubilidade na fabricação da membrana e elevada condutividade elétrica. Será aplicada corrente elétrica contínua em forma de pulsos, a fim de se evitar elevados gastos com energia elétrica. Este trabalho tem como foco principal a pesquisa sobre o desenvolvimento de membranas de ultrafiltração de polianilina dopada que seja efetiva na redução do *fouling* e a aplicação de pulsos de corrente elétrica contínua no módulo de filtração para remover o *fouling* em processos de tratamento de água.

Palavras-chave: *fouling*, *antifouling*, polianilina, ultrafiltração, corrente elétrica, campo elétrico.

ABSTRACT

The fouling is a worrying problem in the operation of membrane separation processes (PSM), because it causes the reduction of permeate flux, growing the cost operation. The extension of fouling depends on the interactions between the foulants and the membrane and among the foulants themselves. There are several alternatives to decrease the unwanted fouling effects, among them the use of hydrophilic materials on the selective layer of the membranes and the application of electric current on the filtration module directly on the membrane. The hydrophilic material acts as a barrier for the foulants attaching in the membrane surface, and the electric current can generate free radicals, which are capable to degrade organic and biological species, those are present in the feed flow. A material that has both characteristics, hydrophilicity and electrical conductivity, is the polyaniline (PAni) in its protonation doped form (emeraldine salt). PAni has advantages compared to other electrically conductive polymers by its ease on synthesis and low cost. The protonic acids used at the PAni doping process are the dodecylbenzenesulfonic acid and the sulfuric acid, which respectively guarantee the solubility for the membrane fabrication and the high electric conductivity. Pulsed direct electric current will be applied to avoid high costs with electric energy. This work has as main focus the researching about development of doped PAni ultrafiltration membranes, which could be effective on the fouling reduction and the applying of pulsed direct electric current at the filtration module to remove the fouling in water treatment processes.

Keywords: fouling, antifouling, polyaniline, ultrafiltration, electric current, electric field.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Representação gráfica do número de artigos publicados com o tema de tratamento de água (azul) e tratamento de água envolvendo membranas (laranja). 12
Fonte: Scopus – Science Direct em 07/10/2020. Palavras-chave pesquisadas: *water treatment, water treatment membrane*. 12
- Figura 2 – Representação esquemática de uma membrana seletiva em configuração *dead-end*, onde partículas grandes (azul) estão sendo retidas, partículas pequenas (vermelho) permeiam livremente e as médias (verde), parcialmente. 14
- Figura 3 – Representação esquemática da vista transversal de membranas isotrópicas: a) membrana porosa com tamanho de poros uniforme, b) membrana porosa com tamanho de interstícios uniforme, c) membrana integralmente densa; e anisotrópicas: d) membrana com superfície integralmente densa e apresentação de poros para aumento de fluxo, e) membrana porosa com tamanho de poros crescente ao longo da espessura, e f) membrana composta de uma camada densa e uma camada porosa. 16
- Figura 4 - Representação esquemática de uma membrana seletiva em configuração *cross-flow*, onde partículas grandes estão sendo retidas, partículas pequenas permeiam livremente e as médias, parcialmente. 17
- Figura 5 – Representação esquemática de classificação dos PSM de acordo com a faixa de poros das membranas ou do tamanho das moléculas retidas para o caso de membranas densas. 18
- Figura 6 - Número de artigos publicados com o tema de ultrafiltração (azul), ultrafiltração com membrana polimérica (amarelo e cinza), ultrafiltração com membrana cerâmica (laranja). 23
- Figura 7 – Desenho representativo de início de formação de *fouling*, onde moléculas começam a se depositar na superfície da membrana ou cobrindo alguns poros. 24
- Figura 8 – Desenho representativo de *fouling* já formado, onde moléculas já estão aderidas à superfície da membrana formando uma torta. 24
- Figura 9 – Desenho representativo de circuito fechado formado pela aplicação de corrente e tensão elétricas no módulo de ultrafiltração, onde a membrana será

carregada negativamente interagindo e repelindo as partículas incrustantes que possuem carga elétrica líquida negativa.30

Figura 10 – Desenho representativo de circuito aberto formado pela aplicação de campo elétrico em um módulo de ultrafiltração em sentido oposto ao da alimentação, onde o campo elétrico interage com a carga elétrica líquida negativa das partículas incrustantes, repelindo-as.30

Figura 12 – esquema do módulo de filtração adaptado para aplicação de campo elétrico pulsado.43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidades dos reagentes para a síntese da PANi e proporções molares para cada par de codopantes.	37
Tabela 2 – Relação de tipo de PANi com o solvente a ser utilizado no método NIPS para o preparo de membranas de ultrafiltração.....	40
Tabela 3 – Proposta para tempo e intervalo dos pulsos elétricos aplicados nos testes de remoção de <i>fouling</i>	43
Tabela 4 –Bandas característicos da PANi em sua forma dopada.	44

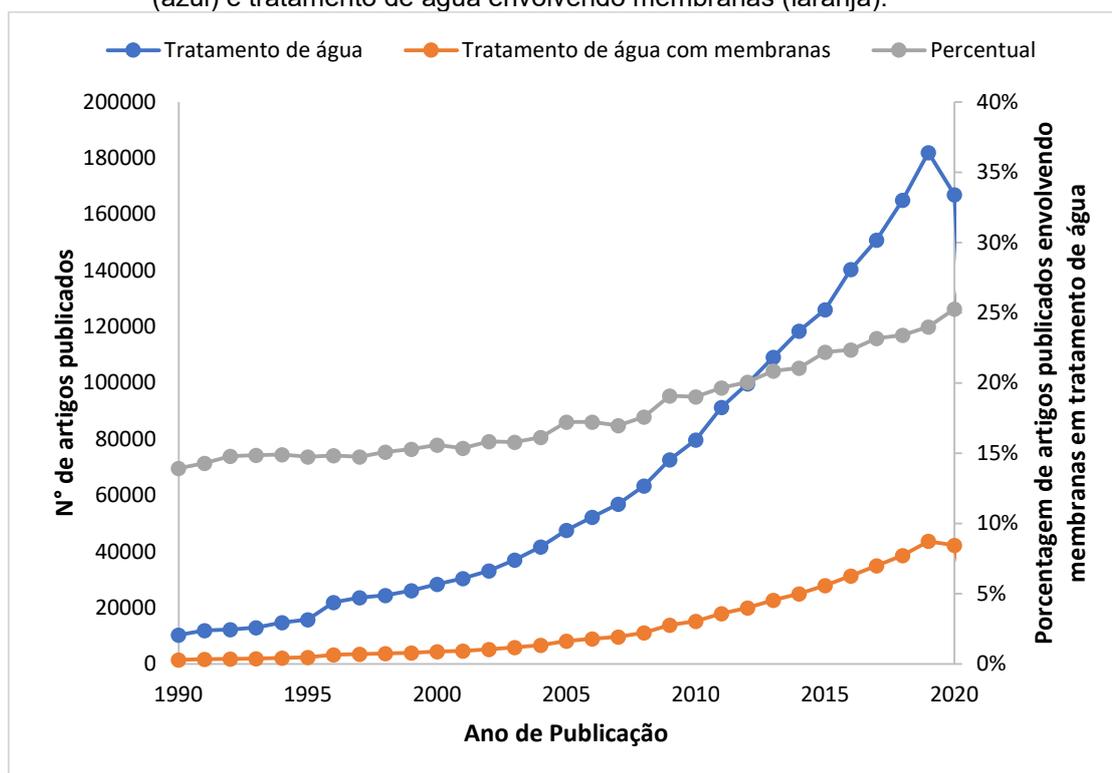
SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Objetivo	13
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1.	Processos de separação por membranas	14
2.2.	Processo de ultrafiltração	19
2.3.	Formação de <i>fouling</i>	23
2.4.	Estratégias de controle do <i>fouling</i> usando campo ou corrente elétricos	29
2.5.	Membranas de Polianilina	31
2.6.	Considerações finais	36
3.	METODOLOGIA PROPOSTA	37
3.1.	Síntese da PANi.....	37
3.2.	Preparo das membranas de PANi.....	39
3.3.	Caracterização das membranas	41
4.	RESULTADOS ESPERADOS	44
5.	CONCLUSÕES.....	45
6.	REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

Diversas tecnologias são empregadas no tratamento de água, seja ela para fins industriais ou para consumo humano. Dentre essas tecnologias, os processos de separação por membranas (PSM) vêm ganhando espaço no campo da pesquisa nos últimos anos. A Figura 1 apresenta a evolução das pesquisas relacionadas ao tratamento de água e a utilização dos PSM.

Figura 1 - Representação gráfica do número de artigos publicados com o tema de tratamento de água (azul) e tratamento de água envolvendo membranas (laranja).



Fonte: Scopus – Science Direct em 07/10/2020. Palavras-chave pesquisadas: *water treatment*, *water treatment membrane*.

No que tange os PSM, o processo de ultrafiltração, normalmente caracterizado pelo uso de membranas poliméricas porosas, apresenta como força motriz a diferença de pressão, e tem a capacidade de separar macromoléculas como proteínas, coloides, e certos microrganismos, entre outras partículas que possam estar presentes na corrente de alimentação do processo. Além disso, esse processo possui um fluxo de permeado relativamente elevado com diferenças de pressão moderadas entre a alimentação e o lado do permeado na membrana. Apesar das vantagens listadas, o processo de ultrafiltração é suscetível à ocorrência de *fouling* (formação de incrustações na superfície externa e nos poros das membranas). O *fouling* é um fator

limitante do processo, uma vez que reduz o fluxo de permeado através da membrana, além de promover a necessidade de limpezas frequentes dos sistemas de ultrafiltração, ou reposição das membranas nos casos mais severos, resultando na parada do processo e por consequência elevando os custos operacionais.

O *fouling* é formado devido às interações dos solutos presentes na corrente de alimentação com a membrana, existindo diversos mecanismos propostos para tal fenômeno. Exemplos são a formação de torta, o bloqueio completo da entrada dos poros, o bloqueio parcial da entrada dos poros, a adesão de particulados na superfície interna dos poros, entre outros. Uma estratégia eficiente para diminuir a ocorrência do *fouling* consiste no emprego de membranas hidrofílicas nos processos de ultrafiltração de águas e efluentes.

A formação de *fouling* em membranas poliméricas de caráter hidrofílico é reduzida devido à interação termodinâmica que existe entre a superfície do material hidrofílico com a água da corrente de alimentação, impedindo a aderência das partículas presentes nela. Outra estratégia para controlar e mitigar o *fouling* em membranas, aplicadas em sistemas de ultrafiltração, consiste na inserção de um circuito elétrico aberto ou fechado no sistema de filtração, aplicando campo elétrico ou corrente e potencial elétricos, respectivamente. A aplicação de eletricidade no sistema de filtração promove um aumento de cargas positivas ou negativas na superfície da membrana, formando uma barreira para os solutos com igual carga elétrica. Para uma aplicação eficiente do potencial elétrico é importante que a membrana polimérica apresente propriedades elétricas de um material semicondutor.

A polianilina (PAni) é um polímero intrinsecamente condutor de energia elétrica e de caráter hidrofílico que pode fornecer propriedades *antifouling* a membranas de ultrafiltração. A PAni apresenta como características a facilidade de síntese, relativa processabilidade, estabilidade a condições ambientes e baixo custo comparado a outros materiais poliméricos condutores. Devido a essas características, a polianilina apresenta potencial aplicação para o desenvolvimento de membranas de ultrafiltração com propriedades *antifouling*.

1.1 Objetivo

Devido a atual situação de pandemia COVID-19 não foi possível usufruir da infraestrutura dos laboratórios do curso de engenharia química da UFRGS, portanto,

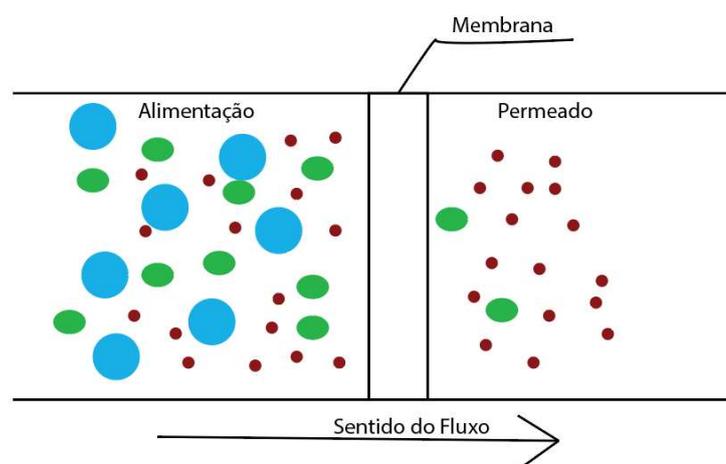
este trabalho de conclusão de curso traz uma revisão bibliográfica sobre PSM, mais especificamente sobre ultrafiltração, formação de *fouling* e tipos e estratégias de controle de *fouling*, a fim de elaborar uma proposta de controle ou mitigação de *fouling* em membranas de ultrafiltração para o tratamento de água. O material escolhido como base para as membranas de ultrafiltração foi a polianilina, material hidrofílico e condutor de energia elétrica. A estratégia escolhida para o controle ou mitigação de *fouling* foi a aplicação direta de corrente elétrica contínua pulsada no sistema de ultrafiltração. A metodologia experimental proposta foi baseada em estudos preliminares realizados pelo grupo de pesquisa em síntese de membranas de polianilina do qual o autor participou anteriormente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processos de separação por membranas

Membranas são barreiras seletivas que permitem a separação, concentração ou purificação de solutos presentes em uma corrente de alimentação. Na Figura 2 está apresentada uma representação esquemática de uma membrana seletiva em configuração de escoamento *dead-end*.

Figura 2 – Representação esquemática de uma membrana seletiva em configuração *dead-end*, onde partículas grandes (azul) estão sendo retidas, partículas pequenas (vermelho) permeiam livremente e as médias (verde), parcialmente.



Fonte: o autor.

Os PSM são uma classe de operações unitárias onde uma corrente de alimentação, com determinada composição, ao transpassar uma membrana seletiva

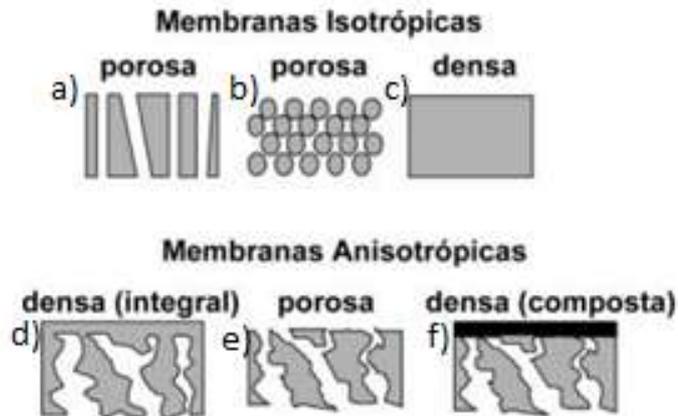
terá sua composição alterada, concentrando e/ou diluindo determinados solutos ou componentes da mistura. A corrente de alimentação pode ser composta de soluções ou misturas líquidas com ou sem particulados, ou soluções gasosas. A seletividade ou rejeição da membrana é dada pela interação que esta tem com a matéria presente na corrente de alimentação, seja pelo tamanho de poros (transporte convectivo-difusivo), seja pelas características físico-químicas dos materiais que a compõem (transporte de sorção-difusão) (MULDER, 1996).

Estes processos representam uma alternativa mais eficiente e econômica quando comparado aos processos de separação convencionais, tais como a evaporação, centrifugação, precipitação química, adsorção química e biológica, destilação, entre outros, pois em sua maioria não necessitam de mudança de fase (AHMAD *et al.*, 2020; KUSUMOCAHYO *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2020). As principais vantagens das tecnologias de membranas são a seletividade ou rejeição, a alta eficiência energética e a ausência ou baixa geração de subprodutos (HAM, JEONG e JANG, 2020).

As membranas podem ser fabricadas a partir de diversos materiais, dentre eles polímeros, cerâmicos e metais, além da combinação entre estes. Dentre estas, as membranas poliméricas possuem algumas vantagens, entre as quais destacam-se o menor custo de produção, a ampla variedade de materiais e a relativa facilidade de modificação da sua estrutura a partir da síntese (AMURA *et al.*, 2019; MULDER, 1996).

A morfologia das membranas pode ser classificada entre porosas, densas, isotrópicas ou anisotrópicas em relação aos poros presentes em sua estrutura (Figura 3). As membranas isotrópicas apresentam a mesma morfologia ao longo de sua espessura, enquanto as anisotrópicas apresentam poros menores na camada seletiva que vão se alargando ao longo da espessura da membrana (BAKER, 2012; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). As membranas densas são caracterizadas pela ausência de poros na camada seletiva (tamanho do poro < 2 nm), com o intuito de aumentar o fluxo através das membranas densas, foram desenvolvidas as membranas compostas.

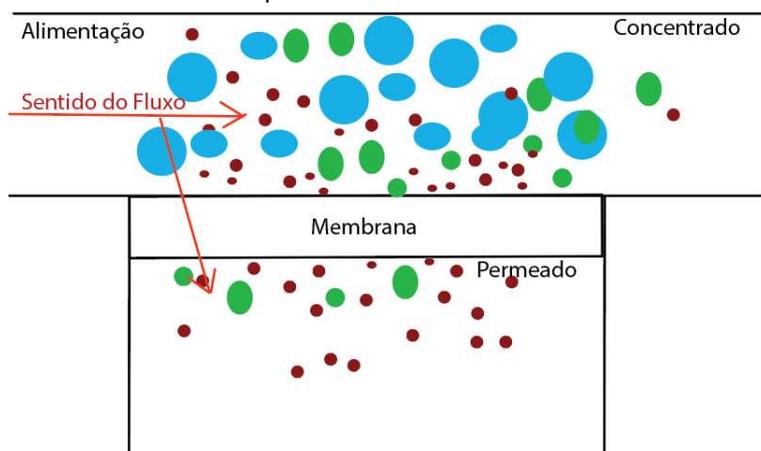
Figura 3 – Representação esquemática da vista transversal de membranas isotrópicas: a) membrana porosa com tamanho de poros uniforme, b) membrana porosa com tamanho de interstícios uniforme, c) membrana integralmente densa; e anisotrópicas: d) membrana com superfície integralmente densa e apresentação de poros para aumento de fluxo, e) membrana porosa com tamanho de poros crescente ao longo da espessura, e f) membrana composta de uma camada densa e uma camada porosa.



Fonte: Habert, Borges e Nobrega, 2006

De modo geral, os processos com membranas podem ser utilizadas em duas configurações, a primeira sendo a configuração *dead-end*, onde o fluxo de alimentação escoia transversalmente à superfície da membrana fazendo com que os solutos sejam encaminhados diretamente à superfície da membrana, como apresentado na Figura 2, nesta configuração existe o risco de formação de torta, indesejável em PSM. A segunda configuração é a *cross-flow*, onde o fluxo de alimentação é tangencial à superfície da membrana, Figura 4, minimizando o processo de formação de torta, uma vez que o escoamento auxilia a retirada dos sólidos próximos à membrana. Nesta configuração é possível incluir um reciclo total ou parcial do concentrado.

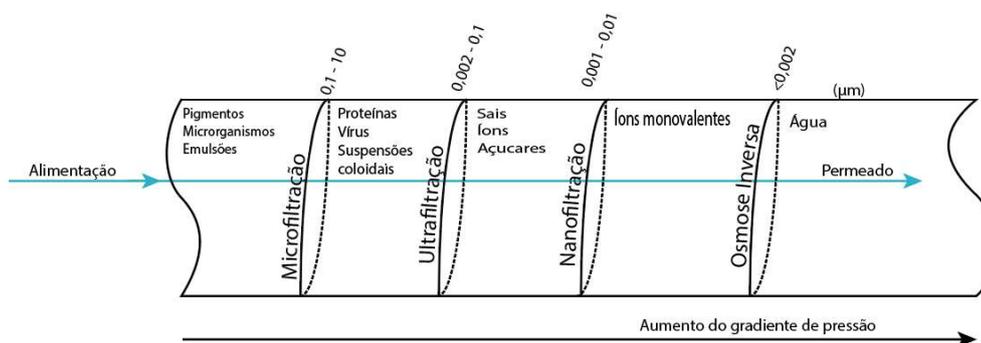
Figura 4 - Representação esquemática de uma membrana seletiva em configuração *cross-flow*, onde partículas grandes estão sendo retidas, partículas pequenas permeiam livremente e as médias, parcialmente.



Fonte: o autor.

Os PSM podem ser classificados a partir da força motriz empregada (gradiente de pressão hidráulica, composição ou potencial elétrico). Os processos baseados no gradiente de pressão hidráulica são a microfiltração, a ultrafiltração e a nanofiltração, as quais utilizam em geral membranas porosas e a osmose inversa, a qual utiliza membranas densas (AHMAD *et al.*, 2020; KUSUMOCAHYO *et al.*, 2020; SUN *et al.* 2020), Figura 5. Os processos de osmose direta, permeação de gases e pervaporação utilizam membranas densas ocorrem por gradiente de concentração (WU *et al.*, 2020; YONG e ZHANG, 2020). A eletrodialise baseia-se na diferença de potencial elétrico (SUN *et al.*, 2020; SUWAILEH *et al.*, 2020). Os principais mecanismos de transporte dentre os PSM citados são o escoamento convectivo através de poros para membranas porosas e a sorção-difusão para membranas densas (BAKER, 2012; MULDER, 1996). Neste trabalho será dado ênfase às membranas de ultrafiltração.

Figura 5 – Representação esquemática de classificação dos PSM de acordo com a faixa de poros das membranas ou do tamanho das moléculas retidas para o caso de membranas densas.



Fonte: o Autor; Dados de faixa de poros: Baker, 2012.

Os processos dirigidos pelo gradiente de pressão hidráulica são caracterizados, também, pelo tamanho dos poros das membranas, dimensão das partículas e moléculas retidas e pela intensidade da força motriz, Quadro 1.

Quadro 1 – PSM dirigidos por gradiente de pressão.

PSM	Faixa de pressão	Material retido	Material permeado	Aplicações
Microfiltração	0,5 a 2 bar	Suspensões, bactérias, moléculas com massa molar > 500000 Da, ou maiores que 0,01 µm.	Água com sólidos dissolvidos.	Esterilização bacteriana, clarificação de bebidas; concentração de células; oxigenação de sangue.
Ultrafiltração	1 a 7 bar	Coloides, proteínas, macromoléculas com massa molar > 5000 Da.	Água ou outros solventes, sais solúveis de baixa massa molar.	Fracionamento ou concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos.
Osmose Inversa	15 a 80 bar	Materiais solúveis ou em suspensão.	Água ou outros solventes.	Dessalinização de águas, concentração de sucos, desmineralização de águas.
Nanofiltração	5 a 25 bar	Moléculas de massa molar média entre 500 e 2000 Da.	Água, sais e moléculas de baixa massa molar.	Purificação de enzimas, biorreatores com membranas.

Fonte: adaptado de Habert, Borges e Nóbrega, 2006.

As membranas de ultrafiltração são utilizadas na purificação e no fracionamento de soluções contendo macromoléculas como por exemplo proteínas, coloides e alguns microrganismos. A ultrafiltração é largamente utilizada em tratamento de água e de efluentes, em concentração de soro do leite, na recuperação de pigmentos, como pré-tratamento de osmose inversa e em processos que necessitam eliminar a

contaminação por materiais orgânicos e microbiológicos (TELI *et al.*, 2013). Em comparação com as membranas de microfiltração, as membranas de ultrafiltração geralmente possuem estruturas mais assimétricas (anisotrópicas) formadas por uma fina camada seletiva em sua superfície com tamanho de poros na faixa de 2 a 100 nm e uma subcamada de suporte com poros ascendentes que propiciam um aumento de fluxo. A pressão aplicada neste tipo de processo está na faixa de 1 a 7 bar (HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006; MULDER, 1996).

A eficiência dos processos de micro e ultrafiltração depende das propriedades das membranas empregadas e das condições hidrodinâmicas do fluido de alimentação (WARSINGER *et al.*, 2018). Durante os últimos anos as principais matrizes poliméricas utilizadas em estudos para a produção de membranas assimétricas de ultrafiltração pelo método de inversão de fases foram a polissulfona (LIU, XU e QIU, 2017; KOSEOGLU-IMER, 2013), o acetato de celulose (IONIȚĂ *et al.*, 2018; THAKUR *et al.*, 2016), polietersulfona (NORIEGA *et al.*, 2018; SIMSEK *et al.*, 2016), a poliácridonitrila (MELBIAH *et al.*, 2020; DUTTA *et al.*, 2019) e o poli (óxido de fenileno) bromometilado (BPPO) (FENG *et al.*, 2014).

As membranas de ultrafiltração são caracterizadas principalmente por retenção nominal de massa molar, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, análise de composição por espectroscopia fotoeletrônica de raio-X, análise de grupos funcionais por análise de infravermelho por transformada de Fourier, análise de hidrofiliidade por medição de ângulo de contato na superfície e avaliações de performance de fluxo (MELBIAH *et al.*, 2020; LIU, XU e QIU, 2017; FENG *et al.*, 2014; KOSEOGLU-IMER, 2013).

2.2. Processo de ultrafiltração

O processo de ultrafiltração apresenta o transporte convectivo como mecanismo de transporte principal. Neste processo, a solução a ser permeada passa através dos poros, presentes na estrutura física das membranas, e a força motriz é dada pela variação de pressão existente entre os dois lados da membrana. A separação dos solutos presentes na corrente de alimentação é geralmente obtida por exclusão de tamanhos (solutos maiores que o tamanho do poro da membrana ficam retidos e os menores passam através dela). No entanto, dependendo das

características físico-químicas dos solutos e da membrana, outras interações poderão conduzir a permeação através da membrana.

Os parâmetros operacionais do processo de ultrafiltração são o fluxo permeado e a retenção ou rejeição. O fluxo da corrente contendo o soluto através dos poros da membrana pode ser dado de forma simplificada pela Equação de Darcy (1) ou pela equação de Hagen-Poiseuille para escoamento em tubos (2) (HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006):

$$J_i = K' \cdot c_i \cdot \frac{dp}{dx} \quad (1)$$

$$J_i = \left(\frac{\varepsilon \cdot r^2}{8\eta \cdot \tau} \right) \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (2)$$

Onde J_i é o fluxo do soluto i , K' é uma constante dependente do meio, c_i é a concentração do soluto i na alimentação, e dp/dx (ou $\Delta P/\Delta x$) o diferencial (ou gradiente) de pressão através da membrana. No entanto, o transporte por membranas porosas não possui modelos bem definidos devido à dependência de diversos fatores, sendo os principais listados a seguir:

- porosidade – ε , fração de espaços vazios na estrutura da membrana, ε pode ser calculada a partir da Equação 3 (ZHAO et al., 2014).

$$\varepsilon = \frac{(m_m - m_s)/\rho_w}{A \cdot L} \quad (3)$$

onde, m_m é a massa molhada com água da amostra de membrana, m_s a sua massa seca, A a sua área, L a sua espessura e ρ_w a massa específica da água;

- tortuosidade – τ , relação entre o caminho percorrido pelo fluido através dos poros comparado à espessura da membrana (se $\tau = 1$, o caminho percorrido pelo fluido através do poro possui o mesmo comprimento da espessura da membrana);
- diâmetro dos poros (diâmetro médio quando se trata de ultrafiltração);
- morfologia da membrana – anisotrópica ou isotrópica, a primeira apresenta poros menores na superfície em contato com a alimentação,

e a segunda possui poros com tamanho uniforme ao longo sua espessura;

- retenção ou rejeição - fração de um componente presente na alimentação que é retido pela membrana, conforme Equação (4).

$$R_i\% = \left(1 - \frac{C_{i,p}}{C_{i,A}}\right) \cdot 100\% \quad (4)$$

onde $R_i\%$ é a rejeição do soluto i , $C_{i,p}$ a concentração do soluto i no lado do permeado e $C_{i,A}$ a concentração do incrustante i no lado da alimentação.

As membranas de ultrafiltração são classificadas pela massa molar de corte (MMC), que é massa molar para a qual a membrana apresenta retenção superior a 95 %. A retenção nominal também é um parâmetro de classificação, ela indica o menor tamanho de soluto a ser retido pela membrana (HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006).

A classificação também é realizada quanto à permeabilidade hidráulica, que representa o fluxo de água pura, a fim de verificar seu fluxo máximo através da Equação 5,

$$J_w = \frac{V_p}{A \cdot t} \quad (5)$$

onde J_w é o fluxo de permeado da água pura, V_p o volume de permeado da água pura pela membrana, A a área transversal da membrana e t o tempo de permeação. O fluxo de permeado contendo soluto está representado na Equação 6.

$$J_i = \frac{V_{i,p}}{A \cdot t} \quad (6)$$

onde J_i é o fluxo de permeado da solução contendo o soluto i , e $V_{i,p}$ o volume de permeado da solução contendo o soluto i .

A retenção da membrana a solutos é calculada pela Equação 7.

$$R_i\% = \left(1 - \frac{C_{i,p}}{C_{i,A}}\right) \cdot 100\% \quad (7)$$

onde $R_i\%$ é a rejeição do soluto i , $C_{i,p}$ a concentração do soluto i no lado do permeado e $C_{i,A}$ a concentração do soluto i no lado da alimentação.

A redução do fluxo permeado através da membrana é avaliada pela relação do fluxo permeado com o fluxo de água pura através da Equação 8.

$$RedJ_i\% = \left(\frac{J_w - J_i}{J_w} \right) \cdot 100\% \quad (8)$$

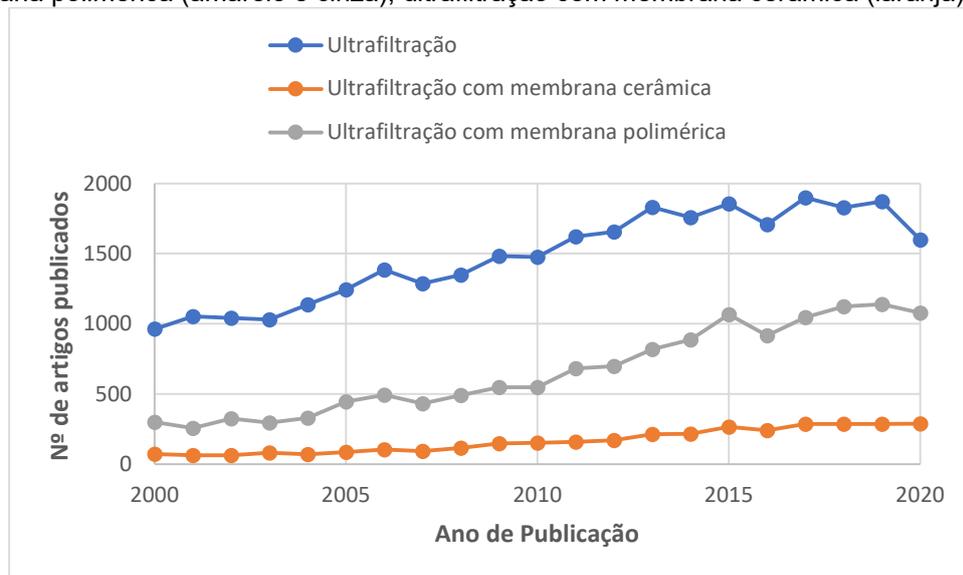
onde $RedJ_i\%$ é a redução de fluxo de permeado ao longo do tempo da solução contendo o soluto i comparado à permeação de água pura (HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006; KANAGARAJ, HUANG e LIU, 2020).

O processo de ultrafiltração, assim como outros PSM, são suscetíveis ao *fouling*, deposição de incrustações na superfície e nos poros das membranas, que reduz o fluxo permeado ao longo do tempo, elevando os custos de operação. Dentre as alternativas para diminuir a formação de *fouling* destacam-se a seleção adequada do material que compõe a camada seletiva da membrana e a escolha das condições de operação (BAKER, 2012; HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006; MULDER, 1996).

Materiais poliméricos e inorgânicos são amplamente utilizados para a fabricação de membranas de ultrafiltração. Os materiais poliméricos mais empregados na preparação de membranas são celulose, poliácridonitrila, policarbonato, poliéster, polimida, acetato de celulose, polissulfona, poli (éter sulfona), polivinilideno-fluorido e poliamida. Quanto à utilização de materiais inorgânicos, destacam-se o uso de óxido de alumínio, óxido de titânio, óxido de zircônio, óxido de silício e carbonato de silício (ABETZ, 2018).

Este trabalho irá focar na aplicação e desenvolvimento de membranas poliméricas, ainda as mais utilizadas e pesquisadas nos últimos anos, apesar do elevado crescimento na pesquisa de membranas cerâmicas. Na Figura 6 está demonstrado o número de artigos publicados ao longo dos últimos 20 anos com o assunto de ultrafiltração, destacando-se os materiais poliméricos e cerâmicos.

Figura 6 - Número de artigos publicados com o tema de ultrafiltração (azul), ultrafiltração com membrana polimérica (amarelo e cinza), ultrafiltração com membrana cerâmica (laranja).

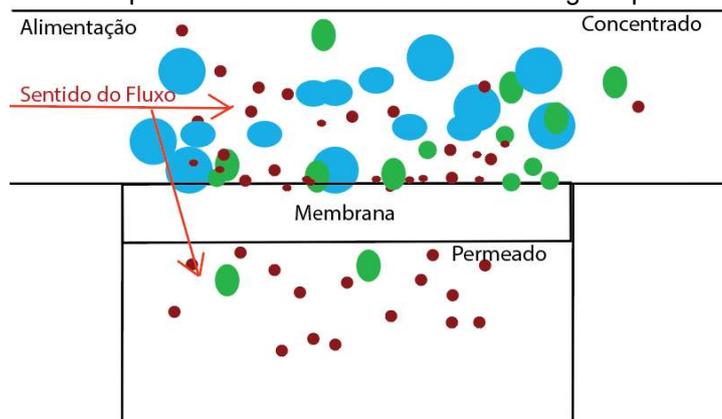


Fonte: Scopus – Science Direct acesso em 07/10/2020, Palavras-chave: *ultrafiltration*, *polymer ultrafiltration*, *polymeric ultrafiltration* e *ceramic ultrafiltration*.

2.3. Formação de *fouling*

Um grande problema existente nos PSM é a ocorrência do *fouling* (em português, incrustação), uma deposição reversível ou não de partículas inorgânicas (*inorganic fouling* ou *mineral scale*) (SHIRAZI *et al.*, 2010), orgânicas (*organic fouling*) (MOHAMMAD *et al.*, 2015) ou até mesmo biológicas (*biofouling*) (DEBIEMME-CHOUVY e CACHET, 2018; LI *et al.*, 2018). A formação do *fouling* pode ser descrita através de quatro mecanismos básicos: (i) adsorção do soluto na superfície interna ou externa da membrana; (ii) obstrução dos poros da membrana; (iii) formação de uma camada de torta pela deposição das partículas do soluto acima da superfície da membrana; e (iv) formação de uma camada gel devido à polarização por concentração. A ocorrência do *fouling* limita a competitividade do uso de PSM em relação aos demais processos de separação existentes no mercado, pois como consequência do *fouling*, ocorre a diminuição do fluxo de permeado, reduzindo a produtividade e aumentando a energia necessária para manter o mesmo fluxo de operação. Ainda, pode ocorrer aumento do custo operacional devido a manutenções, maior custo energético e limpezas com ou sem a adição de aditivos químicos ou, até mesmo, reposição das membranas devido à gravidade do dano no material (MOHAMMAD *et al.*, 2015). Um exemplo esquemático do início da formação de *fouling* pode ser visto na figura 7.

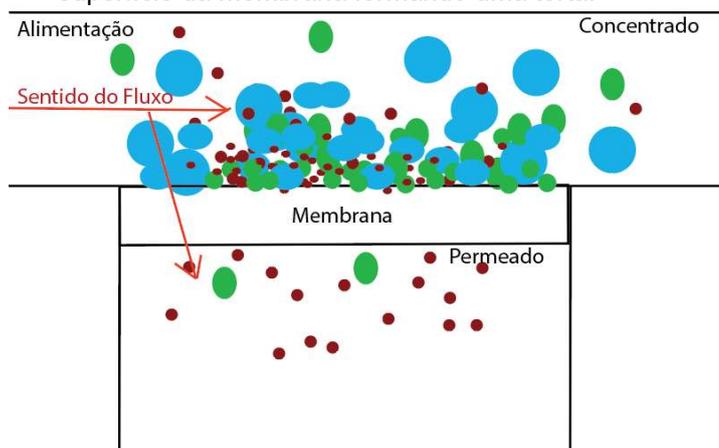
Figura 7 – Desenho representativo de início de formação de *fouling*, onde moléculas começam a se depositar na superfície da membrana ou cobrindo alguns poros.



Fonte: o autor.

Um exemplo esquemático de um fouling já formado ou em estágio avançado pode ser visto na figura 8.

Figura 8 – Desenho representativo de *fouling* já formado, onde moléculas já estão aderidas à superfície da membrana formando uma torta.



Fonte: o autor

Os agentes causadores do *fouling* são conhecidos como *foulant* ou incrustantes e podem ser classificados como inorgânicos, orgânicos ou biológicos. Os incrustantes inorgânicos, normalmente, estão presentes em alta concentração na corrente de alimentação, acima do equilíbrio de solubilidade próximo à superfície da membrana e são compostos por íons inorgânicos, provenientes de sais como CaCO_3 , CaSO_4 , Al(OH)_3 , entre outros (SHIRAZI *et al.*, 2010). Os incrustantes orgânicos consistem em proteínas, coloides e em moléculas orgânicas em geral (LI *et al.*, 2018). No tratamento de água, os incrustantes orgânicos são representados principalmente pelos ácidos

húmicos, presentes naturalmente no solo e nas águas (KANAGARAJ, HUANG e LIU, 2020; YANG *et al.*, 2019). No entanto, o comportamento do *fouling* orgânico deve ser estudado caso a caso, devido à grande variedade de espécies orgânicas e suas características físico-químicas, além de sua interação com o meio (LI e ELIMELECH, 2004). Os agentes biológicos causadores de *fouling* compreendem os microrganismos. Os microrganismos usam a superfície da membrana, os solutos e a água como substrato. Eles se reproduzem nessa superfície formando colônias, as quais produzem uma barreira, por vezes em forma de gel, para a corrente de alimentação, assim como os demais tipos de incrustantes (DEBIEMME-CHOUVY e CACEHT, 2018; ZHANG e FU, 2018).

Outro fator que aumenta a incidência do *fouling* é a magnitude do fluxo alimentado que se eleva com o aumento da pressão de alimentação, ou seja, dentre os PSM que apresentam elevado fluxo, a incidência de *fouling* será maior nas condições de maiores pressões. Com isso, os PSM mais afetados pelo *fouling* são a micro e a ultrafiltração, as quais apresentam os fluxos mais elevados dentre os PSM (MULDER, 1996). Tendo isso exposto, o desenvolvimento de estratégias e tecnologias para minimizar o *fouling* é de extrema importância.

Em geral os polímeros comumente utilizados nos PSM possuem caráter hidrofóbico (polissulfona, polivinilideno “PVDF”, poli (éter-imida) “PEI”), sendo mais propensos ao fenômeno de *fouling*, pois não há impedimento termodinâmico da aderência dos agentes incrustantes (desde que sejam também hidrofóbicos) na superfície destes materiais devido à pouca interação com as moléculas de água (FU *et al.*, 2020; KANAGARAJ, HUANG e LIU, 2020; FAN *et al.*, 2008).

Uma estratégia de prevenção de *fouling* é a modificação hidrofílica da membrana ou da camada em contato com a corrente de alimentação para o caso de membranas compostas. O aumento do caráter hidrofílico na superfície das membranas forma uma forte camada hidratada, impedindo termodinamicamente a atuação dos incrustantes formando uma espécie de caminho livre através dos poros para o meio líquido, minimizando a queda de fluxo de permeado (MOHAMED *et al.*, 2020). Diversos métodos podem ser usados para aumentar a hidrofilicidade em membranas, por exemplo: a adição de polímeros hidrofílicos em uma matriz hidrofóbica através de blendas ou sobreposição de camadas: blenda de polianilina em

matriz de polissulfona; blenda de poli (α,β,β -trifluorestireno) sulfonado (SPTFS) em matriz de PVDF; lâminas de polianilina com grafeno sobre camadas de poliamida-imida; adição de grafeno na superfície para reduzir a energia de interface entre a membrana e as moléculas de água, aumentando o caráter hidrofílico; incorporação de óleo de mamona sulfatado e óxido de grafeno em matriz de PEI (FU *et al.*, 2020; SHAKERI, SALEHI e HASTGAR, 2019; ZHAO *et al.*, 2014; FAN *et al.*, 2008, KANAGARAJ, HUANG e LIU, 2020). Uma abordagem interessante é o uso de polímeros condutores para aumentar as características hidrofílicas da membrana (HUANG *et al.*, 2015).

Fan *et al.* (2008) investigaram o uso de blendas no desenvolvimento de membranas de ultrafiltração com propriedade *antifouling*. Os autores escolheram a polianilina (PAni) em sua conformação de base esmeraldina, em forma de nanofibras, como polímero hidrofílico devido à sua elevada energia de superfície, além de alta porosidade e área superficial, que promovem o aumento da permeabilidade. O polímero hidrofóbico utilizado foi a polissulfona, que possui boa estabilidade mecânica e térmica. A membrana de blenda polimérica foi preparada através de inversão de fases induzida por não-solvente (*nonsolvent induced phase separation* - NIPS), com concentrações de 1 a 15 % (m/m) de PAni em polissulfona, resultando em uma membrana de ultrafiltração. Os testes de filtração para avaliar a rejeição observada e a formação de *fouling* foram realizados com albumina de soro bovino (sigla em inglês, BSA) e albumina de ovos (sigla em inglês, EA). A rejeição destes compostos foi similar a membranas puramente de polissulfona, no entanto, os autores observaram aumento na permeabilidade (2 a 2,5 vezes) e capacidade *antifouling* com o aumento do teor de PAni.

Guillen *et al.* (2010) também prepararam blendas de PAni (base esmeraldina) e polissulfona (25 a 75 % (m/m) de PAni em polissulfona) porém, suportadas em não-tecido de poliéster. As blendas PAni/polissulfona suportadas foram preparadas com o objetivo de produzir membranas de ultrafiltração, pelo método NIPS, com propriedades *antifouling*. Os autores compararam os resultados de ambos os polímeros em sua forma pura com as blendas PAni/polissulfona. Os testes de ultrafiltração foram avaliados com BSA e nanopartículas de sílica. Os autores reportaram que a incorporação de PAni à polissulfona promoveu o aumento da permeabilidade e a redução de formação de *fouling*. Esses resultados foram

relacionados às características hidrofílicas da PANi, uma vez que a PANi pode conferir hidrofiliabilidade à membrana de polissulfona. No entanto, a membrana preparada com 75 e 100 % de PANi na composição, apresentou rejeição apenas às nanopartículas de sílica devido ao tamanho de poros formados o qual decresce com o aumento do teor de polissulfona na blenda, enquanto que as demais apresentaram rejeição para ambos os compostos.

Zhao *et al.* (2014) utilizaram blendas com 0,1 % de PANi, nas formas base esmeraldina e sal esmeraldina, em polissulfona, também, pelo método NIPS para o preparo de membranas de ultrafiltração. As duas formas da PANi foram obtidas ao variar o pH da solução de não solvente (pH 1 a 12). A porosidade foi maior nas membranas formadas em banho básico, resultando em uma maior permeabilidade. A permeabilidade em relação à membrana de polissulfona pura aumentou de 0,5 a 4 vezes. Testes de filtração para avaliação do *fouling* foram realizados com BSA, observando-se que a razão de recuperação de fluxo após retrolavagem foi maior com as membranas preparadas em banho ácido (recuperação de 80 % contra 65 % para aquelas preparadas em banho básico).

Fu *et al.* (2020) utilizaram SPTFS como polímero hidrofílico e PVDF como hidrofóbico e diferentes formulações de membranas SPTFS/PVDF (0,5 a 2 % (m/m) de SPTFS em PVDF). As membranas de ultrafiltração foram produzidas pelo método NIPS. Os autores observaram que o tamanho dos poros cresce com o aumento do teor de SPTFS, assim como verificaram o aumento da permeabilidade (1,7 a 6,2 vezes) nos testes de filtração. Além disso, foi constatada menor absorção de poluentes (incrustantes) através da blenda comparada à membrana pura de PVDF.

Kanagaraj, Huang e Liu (2020) utilizaram o óleo de mamona sulfatado com óxido de grafeno, como composto hidrofílico, em matriz hidrofóbica de PEI para a produção de membranas de ultrafiltração. Testes de filtração foram realizados com emulsão de óleo em água, BSA e ácido húmico, além de testes de estabilidade por exposição a pHs ácido (2) e básico (10 e 11). A introdução deste óleo com o óxido de grafeno garantiu uma maior estabilidade em relação ao pH da solução alimentada nos testes de filtração. Observou-se um aumento de 50 vezes na permeabilidade da membrana quando da adição de óleo de mamona sulfatado e do óxido de grafeno na matriz de PEI, e da rejeição de 88,4, 98,3 e 99,0 %, respectivamente, para as

membranas de PEI, PEI/óleo de mamona sulfatado e PEI/óleo de mamona sulfatado/óxido de grafeno nos testes com todos os poluentes. Além disso, foi observado um aumento na capacidade *antifouling*.

O uso de aditivos ou nanomateriais no preparo de membranas também vem sendo bastante estudado. Li, Liu e Yang (2014) utilizaram um compósito de grafeno e PANi (sal esmeraldina) dopadas com ácido fítico como matriz polimérica para fabricação de membranas para o uso em biorreatores. Neste caso, ambos materiais são hidrofílicos e apresentam capacidade de conduzir corrente elétrica em condições neutras (grafeno) e ácidas (PANi). Os autores observaram que houve aumento da propriedade *antifouling* com a adição de grafeno na estrutura, baixa resistividade elétrica (340 Ω /cm com grafeno e 390 Ω /cm sem o grafeno, ou seja, são condutores de eletricidade) e elevação do fluxo de permeado.

Amura et al (2019) estudaram o efeito da modificação da estrutura da PANi (sal esmeraldina) dopada com ácido clorídrico introduzindo grupamento $-SO_3H$ em seus anéis benzênicos via ligação covalente e o uso da técnica de cross-linking para a fabricação de uma membrana com propriedades *antifouling*. A membrana de PANi apresentou maior permeabilidade de água pura em relação a PANi modificada. Testes de rejeição de polietilenoglicol (PEG) com massas molares de 1000 a 5000 Da foram realizados, variando de 10 a 60 %. Testes de avaliação do *fouling* foram realizados com a permeação de BSA. A maior queda de fluxo observada foi para a membrana de PANi e a menor para a PANi modificada com *cross-linking*, já a recuperação de fluxo, foi maior para a membrana de PANi sem *cross-linking* (87 %) e menor para a de PANi (40 %).

Outras alternativas de controle de *fouling* que não envolvem diretamente modificações estruturais nas membranas também são utilizadas, como aplicação de radiação UV e fotocatálise de TiO_2 para a formação de radicais OH^- , promovendo a oxidação dos compostos orgânicos presentes na corrente de alimentação, reduzindo a formação do *fouling* orgânico (YANG *et al.*, 2019; GENG *et al.*, 2017), e aplicação de campo elétrico, corrente ou tensão elétrica nos sistemas de PSM, que atuam como inibidores ou como dispositivos que atuam na remoção de *fouling* (DEBIEMME-CHOUVY e CACHET, 2018).

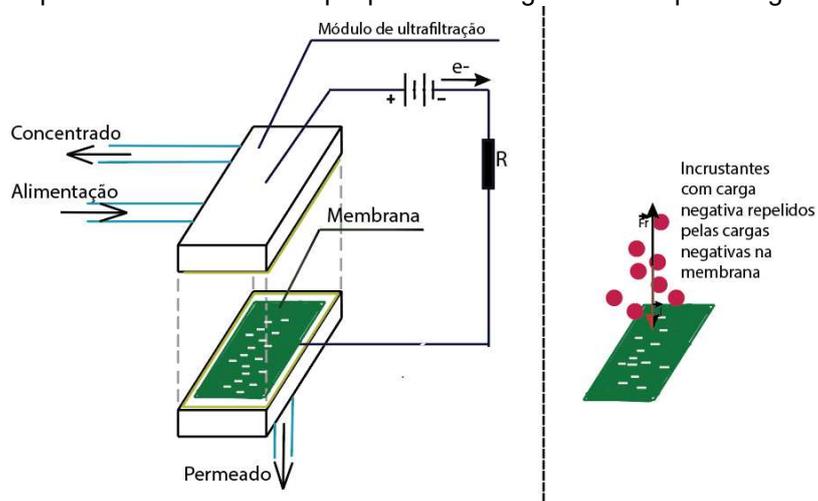
Este trabalho terá como foco também a aplicação de campo elétrico e corrente elétrica como estratégia de controle e remoção de *fouling*.

2.4. Estratégias de controle do *fouling* usando campo ou corrente elétricos

Os agentes incrustantes presentes nos PSM de ultrafiltração, em geral, (proteínas, bactérias, coloides orgânicos, etc.) possuem carga elétrica resultante negativa. Com isso, percebe-se que é possível controlar o *fouling* com a aplicação de campo elétrico ou corrente elétrica, carregando negativamente o lado da membrana voltado à corrente de alimentação (KOÓK, 2019; DEBIEMME-CHOUVY e CACHET, 2018; LI *et al.*, 2018; MOHAMED *et al.*, 2015).

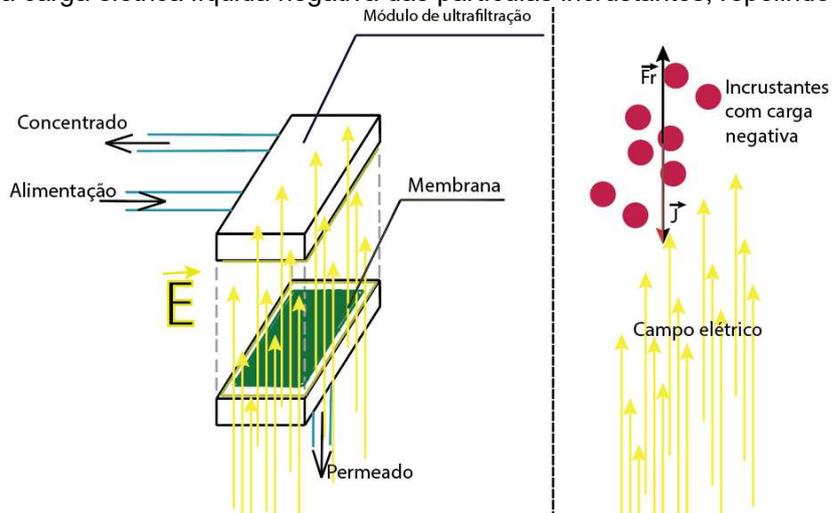
A energia elétrica pode ser aplicada nos PSM diretamente no módulo de filtração/permeação ou até mesmo na membrana, através da aplicação de corrente elétrica ou tensão, formando um circuito fechado, Figura 9, ou externamente ao módulo, onde o campo elétrico pode ser aplicado, formando um circuito aberto, Figura 10. A energia elétrica pode ser aplicada em sua forma contínua com ou sem pulsos (sentido unidirecional da corrente ou campo elétrico, sem alteração dos polos) ou de forma alternada (o sentido da corrente ou campo elétrico se alterna, normalmente de forma senoidal, com alteração dos polos), tendo em cada uma das modalidades suas vantagens, a aplicação de corrente alternada por exemplo apresenta melhores características *antibiofouling*, devido a atuação das duas polaridades na membrana (positiva e negativa) alternadamente, já a aplicação de corrente contínua atua no crescimento de microrganismos, diminuindo esta taxa, logo inibindo a formação de gel (DEBIEMME-CHOUVY e CACHET, 2018). Além disso, as características elétricas dos solutos e do material da membrana em conjunto com a intensidade do campo ou da corrente elétrica influenciam diretamente na qualidade da separação promovida na filtração (AHMAD e AZID, 2001).

Figura 9 – Desenho representativo de circuito fechado formado pela aplicação de corrente e tensão elétricas no módulo de ultrafiltração, onde a membrana será carregada negativamente interagindo e repelindo as partículas incrustantes que possuem carga elétrica líquida negativa.



Fonte: o autor.

Figura 10 – Desenho representativo de circuito aberto formado pela aplicação de campo elétrico em um módulo de ultrafiltração em sentido oposto ao da alimentação, onde o campo elétrico interage com a carga elétrica líquida negativa das partículas incrustantes, repelindo-as.



Fonte: o autor.

Ahmad e Azid (2001) reportam a existência de uma tensão elétrica crítica que deve ser superada para que a repulsão das partículas e moléculas incrustantes ocorra. Ainda, o uso de corrente contínua pode requerer grande quantidade de energia a longo prazo, a qual pode ser evitada a partir da aplicação de campo elétrico por meio

de pulsos de duração definida, a cada determinado intervalo de tempo, a depender das características do processo. O estudo foi realizado em membranas comerciais de ultrafiltração NADIR®¹, aplicando corrente contínua pulsada com valores de tensão elétrica entre 12,5 e 100 V, com pulsos de 10 s a cada 10 min. O incrustante testado foi a BSA e a rejeição obtida foi superior a 90 %, com recuperação em torno de 80 % do fluxo original assim que aplicado o pulso.

De acordo com Debiemme-Chouvy e Cachet (2018), o emprego da corrente alternada pode promover a produção de gás hidrogênio, que atua como "ilhas de inibição" por não ser solúvel na água, impedindo o crescimento das microculturas.

Para a avaliação do controle de *fouling* realiza-se o cálculo da recuperação de fluxo do permeado através da Equação 9, o qual baseia-se na comparação do fluxo após a retrolavagem ou, para o caso deste trabalho, após a aplicação do campo elétrico (HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006; KANAGARAJ, HUANG e LIU, 2020).

$$RecJ_i\% = \left(\frac{J_i}{J_w}\right) \cdot 100\% \quad (9)$$

2.5. Membranas de Polianilina

A aplicação de campo ou corrente elétrica para a mitigação de *fouling* em membranas, exige que as mesmas apresentem como pré-requisito propriedades semicondutoras, exceto para a exposição de campo elétrico externo, pois o campo elétrico por si só tem a capacidade de repelir as moléculas de mesma polaridade. Membranas de polianilina são potenciais candidatas a serem empregadas nesses sistemas com aplicação de pulsos elétricos, pois elas pertencem à classe de polímeros intrinsecamente condutores (PIC). Os PIC são materiais orgânicos que combinam as excelentes propriedades elétricas, magnéticas e ópticas dos metais com a facilidade de síntese e flexibilidade de processamento dos polímeros convencionais. Logo, esses polímeros apresentam comportamento condutor ou semicondutor de

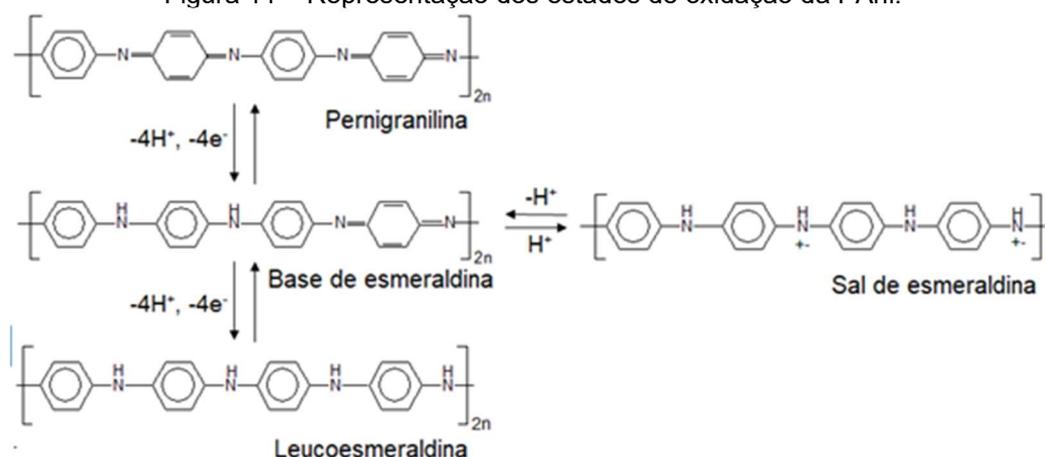
¹ Não é informado no artigo de referência ou no site da empresa responsável pelo NADIR® qual o polímero base desta membrana.

corrente elétrica sem a adição de cargas condutivas (PUIGGALÍ-JOU, DEL VALLE e ALEMÁN, 2019; BALINT, CASSIDY e CARTMELL, 2014).

A estrutura química dos PICs é composta por ligações simples e duplas alternadas ao longo de sua cadeia polimérica. Esses sistemas π conjugados caracterizam-se por apresentar estados eletrônicos altamente deslocalizados, os quais estão relacionados ao transporte de elétrons. Devido ao processo de dopagem, esses materiais podem passar do estado isolante ao estado eletricamente condutor (PUIGGALÍ-JOU, DEL VALLE e ALEMÁN, 2019; SHRIVASTAVA, JADON e JAIN, 2016). Os PCI são compostos por mais de 25 polímeros, dentre eles, a PANi se destaca por ser facilmente sintetizada e dopada por protonação, além de apresentar boa estabilidade quando exposta a condições ambientais e boa propriedade elétrica e eletroquímica (ANDRIANOVA, BIGLOVA e MUSTAFIN, 2020; PUIGGALÍ-JOU, DEL VALLE e ALEMÁN, 2019; LAI *et al.*, 2016). Devido às suas propriedades elétricas e comportamento redox, a PANi é capaz de atuar como uma membrana adequada à mitigação do *fouling* em sistemas de ultrafiltração (WANG *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2018).

A estrutura química da PANi é constituída por unidades reduzidas (benzenóides) e por unidades oxidadas (quinóides) e é classificada conforme o seu estado de oxidação, Figura 11. A estrutura leucoesmeraldina é constituída apenas por anéis benzenóides, caracterizando o estado totalmente reduzido da cadeia polimérica. O estado completamente oxidado da PANi, composto por quantidades iguais de unidades benzenóides e quinóides, representa a estrutura pernigranilina. Enquanto a forma intermediária, ou seja, 50% reduzida, é denominada de esmeraldina. A PANi no estado parcialmente reduzido apresenta duas formas com propriedades elétricas distintas: base de esmeraldina (isolante) e sal de esmeraldina (condutora). Enquanto as formas leucoesmeraldina e pernigranilina são eletricamente isolantes, mesmo quando dopadas com ácidos fortes (GOSPODINOVA e TERLEMEZYAN, 1998; LAI *et al.*, 2016).

Figura 11 – Representação dos estados de oxidação da PANi.



Fonte: adaptado de Gospodinova e Terlemezyan, 1998.

A base esmeraldina pode ser dopada por protonação dos nitrogênios imina, em solução ácida aquosa, em um processo ocorre sem a alteração no número de elétrons relacionados à cadeia polimérica. Nesse processo, os nitrogênios imina da cadeia polimérica da PANi são completamente ou parcialmente protonados a fim de se obter o sal de esmeraldina. O sal de esmeraldina é caracterizado pela forma eletricamente condutora da PANi e apresenta coloração esverdeada, diferente de sua forma base esmeraldina, de cor azul (LAI *et al.*, 2016; BALINT, CASSIDY e CARTMELL, 2014;).

A alteração da propriedade elétrica da esmeraldina pode ser explicada a partir do processo de dopagem por protonação. Nesse processo, o agente dopante gera locais de distorções na cadeia polimérica da PANi a partir da inserção de um portador de carga, resultando no confinamento de cargas em excesso. A carga confinada pela distorção da cadeia polimérica é conhecida como polaron (íon radical associado com a rede distorcida) e é responsável pelo aumento de condutividade elétrica da PANi, uma vez que pode movimentar-se facilmente ao longo da cadeia polimérica (BALINT, CASSIDY e CARTMELL, 2014).

O declínio do fluxo de permeado, causado pela ocorrência de *fouling*, pode ser recuperado com a aplicação de cargas elétricas que são uniformemente distribuídas pela superfície da membrana. A aplicação de um campo elétrico externo em sistemas de ultrafiltração é capaz de repelir os agentes incrustantes negativamente carregados da superfície da membrana condutora por meio de repulsão eletrostática (KARKOOTI *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2019). Ainda, Wang *et al.* (2019) avaliaram os efeitos do campo elétrico externo na permeação de BSA através de um processo de ultrafiltração

com membranas semicondutoras de PANi dopadas com ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), com condutividade elétrica de $2,2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. Os testes foram realizados utilizando a membrana semicondutora como cátodo e diferentes valores de tensão foram aplicados (0 V, 0,50 V, 0,75 V, 1,0 V e 2,0 V). Os resultados mostraram que as forças repulsivas na superfície da membrana aumentaram com o aumento da tensão aplicada, resultando na redução do *fouling*. Esse resultado foi observado para tensões aplicadas de até 1 V, o emprego da tensão de 2,0 V não apresentou resultados significativos na redução de *fouling* em comparação com a tensão de 1 V, devido à limitação máxima da concentração de contra-íons acumulados na superfície, ou seja, todos os sítios elétricos disponíveis na camada superficial da PANi foram negativamente carregados. Esse resultado sugere que a aplicação de baixa tensão (1 V) foi suficiente para a redução do *fouling* na membrana.

Além da teoria de repulsão eletrostática, a remoção do *fouling* a partir da aplicação de potencial elétrico usando membranas semicondutoras, também pode ser explicado por outros mecanismos. Estudos relacionados à ultrafiltração de BSA e utilização do campo elétrico como meio redutor de *fouling*, demonstram que a aplicação do potencial externo pode fornecer um número extenso de elétrons livres através da membrana semicondutora, causando oxidação eletrolítica do BSA (quebra das moléculas via reação de oxidação) na superfície da membrana. Ainda, a redução do *fouling* pode ser justificada pela reorganização das cadeias poliméricas da membrana induzida pelo potencial aplicado, resultando em cadeias mais abertas que, conseqüentemente, apresentarão maior fluxo de permeado e menor obstrução de poros (KARKOOTI *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2018).

A intensidade da condutividade elétrica da membrana semicondutora também pode influenciar na redução do *fouling*. Xu e colaboradores (2018) prepararam membranas de PANi dopada por protonação com o poliácido poli (ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propanossulfônico), o PAMPSA, com adição de grafite esfoliado e membranas de PANi e a adição de um segundo dopante, o DBSA. Medições de condutividade elétrica mostraram que a membrana de PANi com grafite esfoliado apresentou aumento de condutividade elétrica de 2 ordens de grandeza, enquanto que a adição do DBSA melhorou a propriedade elétrica em vinte vezes, ambas em comparação com a membrana de PANi dopada somente com PAMPSA. A aplicação de um potencial externo nas membranas com maiores condutividades elétricas

resultou na formação de maior número de polarons na estrutura química da PANi, os quais podem causar um maior movimento de ânions e cátions nas cadeias poliméricas da membrana. Como consequência, vazios ou volumes livres são criados, permitindo maior fluxo de permeado.

O uso em conjunto de uma membrana mais hidrofílica e condutora com aplicação de campo elétrico pode ser ainda mais eficiente na redução de *fouling*. Razali e colaboradores (2014) adicionaram a PANi em membranas de poliétersulfona (PES), 4 % (m/m) de PANi em PES, com objetivo de melhorar o caráter hidrofílico e a permeabilidade do soluto através da membrana. A partir de testes de ultrafiltração com BSA, ácido húmico e nanopartículas de sílica como solutos para avaliação da formação de *fouling*, foi observado que a membrana de PES/PAni apresentou menor taxa de declínio de fluxo em comparação com a membrana de PES pura. Esse resultado foi relacionado com o aumento da propriedade hidrofílica da membrana, avaliado a partir de medidas de ângulo de contato. Ainda, foram constatadas propriedades *antibiofouling* e mitigação de formação de biofilmes nas membranas de PES/PAni, comparadas com as membranas de PES pura. Diversos estudos também observaram que a propriedade hidrofílica da membrana promove resistência à adsorção de *fouling*, facilitando a limpeza das membranas quando da parada de operação do processo (KARKOOTI *et al.*, 2020; RAZALI, SHAKERI, SALEHI e RASTGAR, 2019; WANG *et al.*, 2019; YUAN *et al.*, 2019; MOHAMMAD e HILAL, 2014).

A mitigação do *fouling* na membrana de PANi, também, pode ocorrer devido ao seu comportamento redox. A formação de radicais hidroxilas que ocorrem através da reação nos sítios redutores e oxidantes da PANi podem degradar as cadeias de moléculas orgânicas ou a parede celular de bactérias, inativando-as, ou seja, o uso de PANi atua tanto no tratamento de *fouling* orgânico como biológico. Esses radicais atuam na quebra de ligações químicas dos compostos orgânicos próximos à superfície da membrana, minimizando o seu tamanho molecular e a sua adsorção na superfície da membrana. Ainda, esses radicais podem quebrar completamente a estrutura química dos agentes incrustantes adsorvidos nas membranas, resultando em uma autolimpeza da superfície (KARKOOTI *et al.*, 2020).

Como exposto, a PANi sal esmeraldina apresenta boas características condutoras e tem potencial para ser utilizada como aditivo ou até mesmo matriz para membranas com propriedades *antifouling* e que admitam a aplicação de campo elétrico ou corrente elétrica. No entanto, uma boa condutividade elétrica implica em uma baixa solubilidade da PANi e vice-versa, dificultando o processo de produção de membranas pela técnica de inversão de fases. Uma estratégia eficiente para o aumento da solubilidade da PANi semicondutora consiste no uso, em conjunto, de um ácido funcionalizado, para a dopagem da PANi, e um solvente compatível, por exemplo ácido canforsulfônico com m-cresol ou DBSA com clorofórmio. Essa combinação de dopante funcionalizado e solvente promove a conformação mais estirada das cadeias poliméricas da PANi, aumentando a interação da PANi dopada com o solvente e, conseqüentemente, aumentando a condutividade elétrica. Este fenômeno é denominado como dopagem secundária, onde o solvente atua positivamente nas propriedades elétricas da PANi (MACDIARMID e EPSTEIN, 1994). Outra forma conhecida de se solubilizar a PANi dopada é utilizando-se ácidos concentrados, como o ácido sulfúrico ou o ácido acético (CAO, SMITH e HEEGER, 1993).

Por outro lado, a PANi em seu estado base esmeraldina é solúvel em solventes orgânicos como n-metil pirrolidona (NMP), sendo possível a produção de membranas com a PANi neste estado e posterior tratamento para a dopagem com ácido protônico desejado. Esse procedimento possibilita o uso da PANi em sua forma mais solúvel para a fabricação de membranas, alterando a sua forma de base de esmeraldina para sal de esmeraldina, e passando de membrana isolante para semicondutora. No entanto, essa metodologia modifica a estrutura física da membrana, tornando-a mais frágil devido ao estreitamento dos poros com a inclusão do dopante (XU *et al.*, 2018).

2.6. Considerações finais

A revisão bibliográfica realizada apresentou estudos relacionados aos PSM, em particular à ultrafiltração, ao fenômeno indesejado de *fouling* e às estratégias de controle da sua ocorrência, em especial o uso de polímeros hidrofílicos e condutores na camada seletiva da membrana e a aplicação de energia elétrica no módulo de filtração.

O autor deste trabalho já possui experiência na síntese da PANi devido ao período como bolsista de iniciação científica no Departamento de Engenharia Química desta Universidade, na época trabalhando com a fabricação de membranas densas com blendas de PANi e PEI. Sabendo do caráter semicondutor de energia elétrica da PANi (sal esmeraldina), do fenômeno de *fouling*, os meios de controlá-lo e de que há pouco material envolvendo a aplicação de corrente e tensão elétricas para controle de *fouling* em ultrafiltração, foi elaborado um plano de ação para a fabricação de membranas baseadas em PANi (sal esmeraldina) e a realização de testes de caracterização e de performance *antifouling* e na remoção de *fouling*. A realização dos experimentos deste planejamento foi impossibilitada devido a atual situação de pandemia COVID-19.

Todo o planejamento estará registrado no capítulo seguinte “Metodologia proposta”. Nesse contexto, o presente trabalho visa propor uma estratégia para o uso da PANi em sua forma dopada a partir de dois ácidos protônicos distintos a fim de se fabricar membranas de ultrafiltração com propriedades *antifouling* a partir do método NIPS. Além disso, pretende-se utilizar a condutividade elétrica deste polímero para a aplicação de corrente elétrica contínua na forma de pulsos para a remoção de eventual *fouling* formado durante a operação da membrana em processos de ultrafiltração no tratamento de água.

3. METODOLOGIA PROPOSTA

Este capítulo tem como intuito descrever uma proposta de metodologia de preparo de membranas de ultrafiltração à base de PANi, em seu estado sal esmeraldina, com capacidade *antifouling*, e a aplicação de corrente elétrica para a remoção de *fouling*, tendo como base a discussão realizada previamente.

3.1. Síntese da PANi

A PANi foi escolhida por ser um polímero de baixo custo e fácil produção, além de possuir características hidrofílicas – essencial para a capacidade *antifouling* – e condutora – para a remoção de *fouling*, como já descrito nos capítulos anteriores.

Como a PANi possui a capacidade de ser dopada por ácidos protônicos, e que cada ácido pode conferir propriedades de condutividade, hidrofilicidade e solubilidade distintas, é interessante que seja avaliado o uso de diferentes tipos de dopantes puros e de combinações de dopantes em sua síntese (XU et al., 2018; YIN e

RUCKENSTEIN, 2000; ZHOU *et al.*, 2008; TZOU e GREGORY, 1993; CAO *et al.*, 1989;). Os agentes dopantes propostos são o ácido sulfúrico (H₂SO₄) – pelo seu efeito condutor na PANi – e o DBSA – pelo efeito de melhoria na solubilidade da PANi – ambos muito utilizados pelos pesquisadores devido à presença do sulfato e do grupo sulfônico, respectivamente, que auxiliam na capacidade da PANi se solubilizar em solventes orgânicos comuns.

A síntese da PANi será baseada nos trabalhos de Gungormus e Altinkaya (2020), Wang *et al.* (2019) e Ahmad e Azid (2001). Os reagentes e equipamentos necessários para a sua síntese são listados a seguir: anilina destilada, oxidante persulfato de amônio, ácidos protônicos H₂SO₄ e DBSA, desdopante hidróxido de amônio, agitador magnético, banho frio entre 0 °C e 10 °C, filtro a vácuo e dessecador.

A PANi dopada será sintetizada com diferentes quantidades pré-determinadas de ácidos (0:1, 4:6, 7:3, 8:2, 1:0, molar, de DBSA em relação a H₂SO₄), que atuarão como dopantes e codopantes na síntese da PANi. No típico procedimento, serão preparadas duas soluções, uma contendo anilina (0,02 mol), previamente destilada, e ácido dopante e/ou codopante, e outra solução de agente oxidante (persulfato de amônio; 0,0306 mol) solubilizado em meio ácido (dopante e/ou codopante), em quantidades apresentadas na Tabela 1. A primeira solução será submetida a agitação e mantida na faixa de temperatura entre 0 e 10 °C com banho de gelo. A segunda solução será adicionada gota a gota na primeira solução, sob agitação e resfriamento. A reação ocorrerá entre 0 e 10 °C, com agitação constante, por 8 horas. Após esse período, o produto, que apresentará coloração esverdeada, será filtrado e lavado com solução ácida, a fim de remover oligômeros. Por fim, o produto na forma de pó será armazenado em dessecador até atingir massa constante.

Tabela 1 – Quantidades dos reagentes para a síntese da PANi e proporções molares para cada par de codopantes.

Proporção molar DBSA:H ₂ SO ₄	Quantidade de DBSA (mol)	Quantidade de H ₂ SO ₄ (mol)
0:1	0	0,020
4:6	0,008	0,012
7:3	0,014	0,006
8:2	0,016	0,004
1:0	0,020	0

De acordo com Fan *et al.*, quanto mais alta a temperatura de síntese, ou seja, mais próxima dos 10 °C propostos neste trabalho, maior a formação de nanoestruturas em forma de fibras da PANi, o que resulta em melhores propriedades para a ultrafiltração, como elevada área superficial. No entanto, caso a temperatura seja muito elevada, a velocidade da reação irá aumentar e há o risco de formar muitos oligômeros, os quais não são interessantes para o trabalho. Portanto, sugere-se que a síntese seja feita em uma temperatura intermediária, 5 °C.

Com o objetivo de comparar os resultados, será preparada uma amostra de PANi desdopada, base de esmeraldina. A PANi desdopada será preparada a partir da PANi dopada (0:1; DBSA:H₂SO₄), a qual será dispersa em uma solução de hidróxido de amônio (0,1 M), sob agitação, por 24 h. O produto de coloração azulada será filtrado e lavado com solução de hidróxido de amônio e, posteriormente, armazenado em dessecador até atingir massa constante.

3.2. Preparo das membranas de PANi

Para o preparo da membrana serão necessários: PANi dopada (nas proporções molares DBSA:H₂SO₄ descritas na Tabela 1), PANi desdopada, solventes n-metil pirrolidona (NMP), clorofórmio e ácido sulfúrico P.A. (concentração necessária para a solubilização da PANi dopada somente com H₂SO₄), inibidor de formação de gel 4 - metil piperidina (4MP), agitador magnético, banho ultrassom, não-tecido (TNT) caso a PANi por si só seja mecanicamente frágil, faca de espalhamento e banho de não solvente (água deionizada). A seleção de diferentes solventes é devido ao grau de solubilidade da PANi, que depende da característica dos dopantes (BOHLI *et al.*, 2009; YIN e RUCKENSTEIN, 2000; KINLEN *et al.*, 1999; MACDIARMID e EPSTEIN, 1994; TZOU e GREGORY, 1993). O inibidor de gel será empregado no preparo das membranas de PANi com o objetivo de evitar a rápida formação de gel após o contato da PANi com solventes.

A proposta é realizar um estudo sistemático utilizando diferentes proporções molares de dopantes (Tabela 1) para investigar a influência na condutividade elétrica, na solubilidade, na capacidade *antifouling* e demais propriedades importantes ao processo de ultrafiltração. Cabe ressaltar que a utilização em conjunto dos dopantes DBSA e H₂SO₄, ainda não foi utilizada na literatura e espera-se obter uma membrana

mecanicamente estável, com alta hidrofiliçidade e condutividade elétrica satisfatória para o controle efetivo do fenômeno de *fouling*. E ainda, propõe-se a realização de testes de desempenho com uma membrana formada por PANi desdopada (base de esmeraldina) para verificar a capacidade *antifouling* devido ao caráter hidrofílico da PANi, sem a influência de um dopante.

O preparo das membranas deverá ser feito pelo método NIPS, método comumente empregado no preparo de membranas de ultrafiltração, caracterizado pela formação de poros assimétricos na membrana (ZHAO *et al.*, 2014). As amostras preparadas de PANi dopada e desdopada serão solubilizadas em soluções de solvente e 4MP (15 %, 80 % e 5 %, em relação a massa de solvente). Os solventes a serem utilizados na formação das membranas estão especificados na Tabela 2.

Tabela 2 – Relação de tipo de PANi com o solvente a ser utilizado no método NIPS para o preparo de membranas de ultrafiltração.

PAni (DBSA:H ₂ SO ₄)	Solvente
0:1	Clorofórmio
4:6	Clorofórmio*
7:3	Clorofórmio*
8:2	Clorofórmio*
1:0	H ₂ SO ₄ P.A.
Desdopada	NMP

* Devido a presença do radical SO₄²⁻ na estrutura da PANi, pode ser necessário realizar testes de solubilidade adicionando co-solventes como H₂SO₄.

Após solubilizadas, cada uma das soluções de PANi será submetida ao ultrassom para remoção de bolhas de ar e então vertidas e espalhadas em placas de vidro com uso de faca de espalhamento, com espessura de 200 µm. Como resultado, será formado um filme polimérico que, imediatamente, deverá ser mergulhado em banho de água deionizada (não-solvente) sob temperatura controlada de 25 °C. O controle da temperatura do banho de inversão de fases é importante, pois, de acordo com Bohli *et al.* (2009), essa temperatura influencia na condutividade resultante dos filmes de PANi, devido à propriedade de temperatura de transição vítrea da PANi, ou seja, quanto mais próximo desta temperatura, maior será o grau de cristalinidade do filme e maior a condutividade elétrica. A água irá interagir com o solvente formando os poros no interior do filme e precipitando a PANi que formará a estrutura da membrana. A membrana deverá ser lavada com o mesmo não-solvente para retirada de possível solvente residual.

3.3. Caracterização das membranas

As membranas preparadas deverão ser caracterizadas em relação à estrutura química, grau de dopagem, propriedades térmica, elétrica e morfológica, caráter hidrofílico e testadas em sistema de ultrafiltração quanto ao fluxo de água, performance *antifouling* devido a propriedade hidrofílica e remoção de *fouling* através da aplicação de corrente elétrica.

A análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) deve ser realizada para as amostras de PANi sintetizadas para verificação da efetiva formação do polímero e para as membranas com o objetivo de verificar possíveis mudanças na estrutura após interação com os diferentes solventes. Para uma análise representativa, esta deverá ser realizada na faixa de 650 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras para todas as membranas produzidas. O espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) poderá ser utilizado para avaliação do estado de dopagem da PANi, que apresenta absorbância máxima em torno de 780 - 825 nm para a PANi sal esmeraldina (Yin e Ruckenstein, 2000), devido à sua coloração esverdeada, variando conforme par dopante utilizado, e bandas em 330 e 635 - 639 nm em seu estado base esmeraldina (XU *et al.* 2018; MACDIARMID e EPSTEIN, 1994), devido à sua coloração azulada. A análise Termogravimétrica (TGA) deverá ser realizada a fim de avaliar a estabilidade térmica da membrana de PANi sintetizada nas diferentes condições. A análise pode ser feita no intervalo de temperatura de 0 a 900 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

Como um dos intuitos deste trabalho é avaliar a capacidade de se aplicar corrente elétrica nas membranas de PANi, é esperado que o material seja de fato condutor. A técnica mais utilizada para a determinação da condutividade elétrica do material polimérico é o método de sonda por quatro pontas. Este equipamento está disponível no Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS.

O caráter hidrofílico da PANi pode ser avaliado através da medida do ângulo de contato da superfície das membranas através do método da gota séssil de água.

A medição de tamanho de poros ou da MMC das membranas pode ser realizada por meio de duas metodologias distintas: visualmente, pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), na qual a membrana será avaliada na sua superfície

com ampliação de 500 a 50000 vezes (FAN *et al.*, 2008); e pela filtração/permeação de soluções contendo partículas de tamanho definido, como por exemplo polietilenoglicol (PEG), com tamanhos de 1000 a 20000 Da, que resultará em um perfil de tamanhos de poros nas membranas (GUNGORMUS e ALTINKAYA, 2020). A partir do resultado obtido de tamanho ou faixa de tamanho de poros, é interessante comparar a performance das membranas obtidas com uma membrana de ultrafiltração comercial que possua a mesma faixa de trabalho.

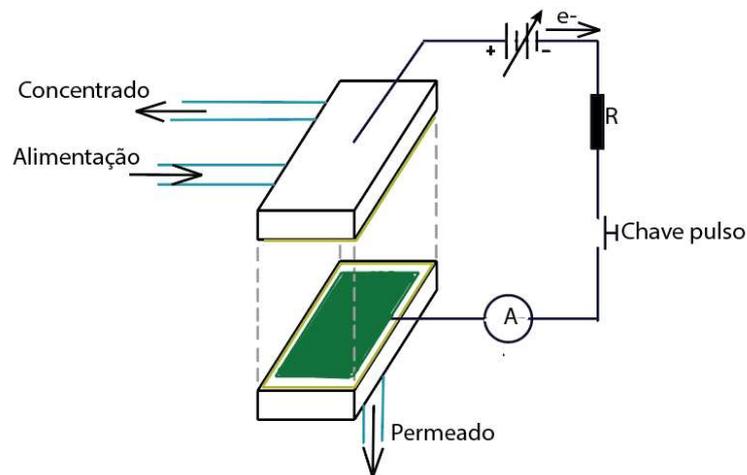
A porosidade, ϵ , da membrana pode ser calculada a partir da equação 3.

Para a avaliação de desempenho da filtração/permeação das membranas também é necessário estabelecer, a fim de comparar, uma membrana hidrofóbica comercial de ultrafiltração com propriedades de porosidade e MMC similares, e então, os seguintes passos deverão ser seguidos para todas as membranas:

- Estabelecimento de estado estacionário através da compactação da membrana com permeação de água pura em pressões de trabalho pré-determinadas, 1, 5 e 10 bar;
- Permeação de água pura, a fim de verificar a permeabilidade hidráulica das membranas através da Equação 5;
- Permeação de água contendo solutos incrustantes (BSA – 67 kDa e EA – 43 kDa) (ZHAO *et al.*, 2014), sem a aplicação de corrente elétrica, a fim de verificar a propriedade *antifouling* através dos valores calculados de rejeição a partir da Equação 7. No entanto, outros solutos poderão ser utilizados a depender da MMC resultante das membranas produzidas. E ainda deverão ser calculados o valor do fluxo de permeado ao longo do tempo, Equação 6, e a redução de fluxo comparado ao de água pura, Equação 8;
- Permeação de água contendo incrustantes, com a aplicação de corrente elétrica em forma de pulsos, conforme Tabela 3, a fim de verificar a taxa de recuperação de fluxo comparado ao início da operação, Equação 6.

Para os testes de remoção de *fouling* com aplicação de corrente elétrica será necessário realizar adaptações ao sistema de ultrafiltração, conforme apresentada na Figura 12.

Figura 12 – esquema do módulo de filtração adaptado para aplicação de campo elétrico pulsado.



Fonte: o autor.

A intensidade da corrente elétrica será medida com o uso de amperímetro acoplado ao circuito elétrico inserido no sistema de ultrafiltração, e ela será controlada através da fonte de alimentação de tensão variável. O intervalo de tensão testado será de 0,1 a 12 V variando-se 1,5 V para cada teste. A fim de se evitar um curto-circuito e danos ao amperímetro será adicionado um resistor capaz de suportar altas potências (5 W, resistor com maior capacidade de dissipar potência disponível no mercado). A aplicação de corrente elétrica contínua ininterruptamente apresenta altos custos, logo, nesse trabalho, sugere-se a aplicação da corrente elétrica contínua na forma de pulsos com duração e intervalo de tempo pré-definidos, conforme descrito na Tabela 3. Para a aplicação dos pulsos será utilizada uma chave de pulso, acionada manualmente durante tempos definidos a cada intervalo de tempo conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Proposta para tempo e intervalo dos pulsos elétricos aplicados nos testes de remoção de *fouling*.

Duração dos pulsos (s)	Intervalo de tempo entre pulsos (min)
1	1
5	5
10*	10*
15	15

* Valores ótimos de duração de pulso e intervalo entre pulsos encontrados por Ahmad e Azid, 2001.

Durante os testes com a aplicação de corrente elétrica, após a compactação das membranas, serão alimentadas no sistema de ultrafiltração as soluções contendo os agentes incrustantes já mencionados. A cada pulso elétrico dado, para cada intensidade de corrente elétrica aplicada, medições de fluxo de permeado deverão ser realizados, a fim de se calcular a recuperação de fluxo através da Equação 9.

4. RESULTADOS ESPERADOS

Aqui serão apresentados os resultados que se esperam a partir da metodologia proposta.

O grau de dopagem e a estrutura química das membranas preparadas serão avaliados por FTIR e espera-se observar nos espectros resultantes os picos apresentados na Tabela 4. Deslocamento na posição dos picos poderão ser observados devido à presença dos dopantes na estrutura da PANi, além de ser possível haver resquícios do solvente.

Tabela 4 – Bandas característicos da PANi em sua forma dopada.

Bandas (cm ⁻¹)	Estrutura química
1556 - 1608	Oxidação da PANi
1454 - 1523	
1294 - 1229	Protonação na PANi
1230 - 1240	
1130 - 1165	
1485 - 1497	Anel benzóide (B) *
1571 - 1595	Anel quinóide (Q) *
1116 – 1166	Vibração C-H em N=Q=N, Q-N ⁺ H-B e B-N ⁺ H-B
1242 - 1257	Estiramento de C-N ⁺ ou C=N ⁺ **
1299 - 1303	Estiramento de C=N em nitrogênio secundário (-N=)
1488 e 1558	DBSA na PANi

* A razão Q/B indica o grau de oxidação da PANi

** Estes estiramentos indicam o grau de protonação na estrutura da PANi

Fonte: Adaptado de Arenas *et al.* (2012) e Wang *et al.* (2019).

A partir dos testes de espectroscopia de UV-Vis espera-se observar bandas em torno de 780 - 825 nm para a PANi sal esmeraldina (YIN e RUCKENSTEIN, 2000), devido à sua coloração esverdeada, variando conforme par dopante utilizado, e

bandas em 330 e 635 - 639 nm em seu estado base esmeraldina (XU *et al.* 2018; MACDIARMID e EPSTEIN, 1994), devido à sua coloração azulada.

A partir dos testes de TGA, espera-se observar perdas de massa expressivas em torno de 230 °C devido à decomposição dos dopantes e entre 260 a 290 °C devido ao processo de desdopagem da PAni e sua degradação (ARENAS *et al.*, 2012).

A partir dos testes de condutividade elétrica espera-se atingir condutividade elétrica na ordem de 10^{-4} S.cm⁻¹ para a PAni dopada somente com o DBSA (WANG *et al.* 2019), e que essa condutividade aumente, em conjunto, com a inclusão de H₂SO₄ como dopante, até atingir condutividade elétrica na ordem de 10^{-1} a 10^0 S.cm⁻¹ (CAO *et al.*, 1989).

A partir da medida de ângulo de contato, espera-se verificar ângulos menores que 90°, em todas as membranas, devido à natureza hidrofílica da PAni, independente de seu estado dopado. No entanto, sabe-se que a condutividade auxilia a característica hidrofílica, portanto, espera-se maior hidrofilicidade nas amostras de PAni preparadas com maior teor de H₂SO₄ como dopante, e menor na PAni desdopada.

A partir da análise de tamanho de poros na superfície, espera-se encontrar valores compatíveis com as membranas de ultrafiltração (2 – 100 nm), devido à técnica empregada na produção da membrana (NIPS).

Com os testes de performance, espera-se observar o comportamento *antifouling* das membranas de PAni comparada a membranas comerciais de ultrafiltração, de mesma faixa de tamanho de poros, ou seja, uma menor redução de fluxo de permeado devido a hidrofilicidade. Além disso, espera-se observar maiores recuperações de fluxo para as membranas de PAni com maior teor de H₂SO₄, sendo também necessárias menores intensidades de corrente elétrica para as mesmas. Em relação à duração dos pulsos e seus intervalos, espera-se observar resultados semelhantes aos obtidos por Ahmad e Azid (2001), maior recuperação de fluxo para pulsos de 10 segundos a cada 10 minutos.

5. CONCLUSÕES

A partir da revisão bibliográfica, percebe-se que a pesquisa no uso de membranas poliméricas para tratamento de águas e efluentes em geral tem

aumentado nos últimos 20 anos. No entanto, ainda existe um grande desafio a ser combatido nos PSM, o *fouling*, incrustação provocada pela interação entre compostos inorgânicos, orgânicos ou biológicos e o material da superfície das membranas.

Diversas estratégias vêm sendo estudadas para combater a ocorrência do *fouling*, tais como modificação ou inserção de aditivos na camada seletiva da membrana a fim de se obter características mais hidrofílicas, possibilitando uma forte interação termodinâmica entre a água e a membrana impedindo a aderência dos incrustantes nesta última; ou ainda o uso de tecnologias externas como a aplicação de radiação UV aliada a TiO₂, ou a aplicação de energia elétrica em circuito aberto ou fechado, favorecendo a formação de radicais livres ou outros compostos inibidores ou até mesmo degradadores de matéria orgânica.

Além disso, sabendo-se que os compostos formadores de *fouling* em processos de ultrafiltração em geral possuem carga elétrica líquida negativa, foi possível desenvolver uma estratégia de controle utilizando membranas poliméricas com polímero semicondutor com características hidrofílica, a PANi em sua forma sal esmeraldina, dopada com DBSA e H₂SO₄, associada à aplicação de corrente elétrica contínua em forma pulsada para a recuperação de fluxo de permeado próximo à da partida da operação, sem a necessidade de haver paradas para limpeza, como nos métodos convencionais.

6. REFERÊNCIAS

ABETZ, V., Fabrication of Polymers Membranes, Educational Workshop in Polymer Sciences 2018

AHMAD, A. L. e Azid, I. A., Membrane cleaning electric pulse in dead end ultrafiltration of proteinaceous solution, **ASEAN Journal on Science and Technology for Development**, v. 18, nº 2, p. 45-58, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.29037/ajstd.310>

AHMAD, T., GURIA, C. e MANDAL, A., A review of oily wastewater treatment using ultrafiltration membrane: A parametric study to enhance the membrane performance. **Journal of Water Process Engineering**, [S. l.], v. 36, n. April, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101289>

AMURA, I. F. *et al.*, Fabrication of self-doped sulfonated polyaniline membranes with enhanced antifouling ability and improved solvent resistance. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], p. 117712, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117712>

ANDRIIANOVA, A. N., BIGLOVA, Y. N. e MUSTAFIN, A. G., Effect of structural factors on the physicochemical properties of functionalized polyanilines. **RSC Advances**, v. 10, n. 13, p. 7468–7491, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9ra08644g>

ARENAS, M.C. *et al.*, Engineered doped and codoped polyaniline gas sensors synthesized in N,N-dimethylformamide media, *Applied Physics A*, v. 106, p. 901-908, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6704-6>

BAKER, R. W., *Membrane Technology and Applications*, John Wiley and Sons Ltd., 3^a Ed., 2012

BALINT, R., CASSIDY, N. J. e CARTMELL, S. H., Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, v. 10, p. 2341–2353, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.015>

BOHLI, N. *et al.*, Conductivity mechanism of polyaniline organic films: The effects of solvent type and casting temperature, **Journal of Physics D Applied Physics**, v. 42, 205404, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/20/205404>

CAO, Y. *et al.*, Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline, **Polymer**, v. 30, p. 2305-2311, 1989. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90266-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90266-8)

CAO, Y., SMITH, P. e HEEGER, A. J., Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline, **Synthetic Metals**, v. 57, p. 3514-3519, 1993. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)90468-C](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)90468-C)

DEBIEMME-CHOUVY, C. e CACHET, H., Electrochemical (pre)treatments to prevent biofouling. **Current Opinion in Electrochemistry**, [S. l.], v. 11, p. 48–54, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.07.006>

DUTTA, M *et al.*, Separation of reactive dyes from textile effluent by hydrolyzed polyacrylonitrile hollow fiber ultrafiltration quantifying the transport of multicomponent

species through charged membrane pores, **Separation and Purification Technology**, v. 234, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116063>

FAN, Z. *et al.*, Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers, **Journal of Membrane Science**, v. 320, p. 363-371, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.019>

FENG, Y. *et al.*, Hydrophilic nanowire modified polymer ultrafiltration membranes with high water flux. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [S. l.], v. 6, n. 21, p. 19161–19167, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/am505157w>

FU, X. *et al.*, Sulfonated poly(α,β,β -trifluorostyrene)-doped PVDF ultrafiltration membrane with enhanced hydrophilicity and antifouling property, **Journal of Membrane Science**, v. 603, p. 1-8, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.09.002>

GENG, Z. *et al.*, Self-cleaning anti-fouling hybrid ultrafiltration membranes via side chain grafting of poly(aryl ether sulfone) and titanium dioxide, **Journal of Membrane Science**, v. 529, p. 1-10, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.043>

GOSPODINOVA, N. e TERLEMEZYAN, L., Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 8, p. 1443–1484, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00008-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00008-2)

GUILLEN, G. R. *et al.*, Pore-structure, hydrophilicity, and particle filtration characteristics of polyaniline-polysulfone ultrafiltration membranes. **Journal of Materials Chemistry**, [S. l.], v. 20, n. 22, p. 4621–4628, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b925269j>

HABERT, A. C., Borges, C.P. e Nobrega, R.; Processos de Separação por Membranas, Rio de Janeiro: e-Paper, 2006.

HAM, S., JEONG, D. W. e JANG, D. J., Facile fabrication of reusable FeOOH-polycarbonate membranes for effective separation of organic molecules. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 253, n. March, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117513>

HUANG, B. *et al.*, Fouling Mechanisms Analysis via Combined Fouling Models for Surface Water Ultrafiltration Process, **Membranes**, v. 10, p.149, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/membranes10070149>

HUANG, X. *et al.*, Novel chlorine resistant low-fouling ultrafiltration membrane based on a hydrophilic polyaniline derivative, **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 8725–8733, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5TA00900F>

IONIȚĂ, M. *et al.*, Synergistic effect of carbon nanotubes and graphene for high performance cellulose acetate membranes in biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 183, p. 50-61, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.095>

KANAGARAJ, P., HUANG, W. e LIU, C., Non-covalently functionalized sulfated castor oil-graphene oxide strengthened polyetherimide composite membranes for superior separation of organic pollutants and its fouling mitigation, **ACS Applied Materials and Interfaces**, v., 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07670>

KARKOOTI, A. *et al.*, Graphene-based electro-conductive anti-fouling membranes for the treatment of oil sands produced water. **Science of The Total Environment**, v. 704, p. 135365, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135365>

KINLEN, P. J. *et al.*, Synthesis and Characterization of organically soluble polyaniline and polyaniline block copolymers, **Synthetic Metals**, v. 101, p. 758-761, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00280-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00280-X)

Koseoglu-Imer *et al.*, The determination of performances of polysulfone (PS) ultrafiltration membranes fabricated at different evaporation temperatures for the pretreatment of textile wastewater. **Desalination**, v.316, p. 110–119, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.02.011>

KUSUMOCAHYO, S. P. *et al.*, Utilization of used polyethylene terephthalate (PET) bottles for the development of ultrafiltration membrane. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. I.], p. 104381, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104381>

LAI, J. *et al.*, Polyaniline-based glucose biosensor: A review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 782, p. 138–153, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.10.033>

LI, N., LIU, L. e YANG, F., Highly conductive graphene/PANi-phytic acid modified cathodic filter membrane and its antifouling property in EMBR in neutral conditions. **Desalination**, [S. l.], v. 338, n. 1, p. 10–16, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.019>

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.150>

LI, Q. e ELIMELECH, M., Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms, **Environmental Science Technology**, v. 38, 4683-4693, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es0354162>

LIU, T., Xu, J. e Qiu, Y., A novel kind of polysulfone material with excellent biocompatibility modified by the sulfonated hydroxypropyl chitosan, **Materials Science and Engineering C**, v. 79, p.570–580, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.103>

MACDIARMID, A. G. e EPSTEIN, A. J., The concept of secondary doping as applied to polyaniline, *Synthetic Metals*, v. 65, p. 103-116, 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)90171-6](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)90171-6)

MELBIAH, J *et al.*, Improved permeation, separation and antifouling performance of customized polyacrylonitrile ultrafiltration membranes, **Chemical Engineering Research and Design**, v 159, p. 157–169, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.04.014>

MOHAMED, H. *et al.*, Effects of charge and hydrophilicity on the antifouling properties of kidney-inspired, polyester membranes, **Molecular Systems Design & Engineering**, 2020. Disponível em <https://doi.org/10.1039/d0me00045k>

MOHAMMAD, A. W. *et al.*, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. **Desalination**, [S. l.], v. 356, p. 226–254, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.043>

MULDER, M., - 1996 - Basic Principles of Membrane Technology, 2E.pdf. [S. l.: s. n.] Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2014.07.004>

Noriega, M.A., Narvaez, P.C. e Habert, A.C., Biodiesel separation using ultrafiltration poly(ether sulfone) hollow fiber membranes: Improving biodiesel and glycerol rich phases settling. **Chemical Engineering Research and Design** <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.08.013>

PUIGGALÍ-JOU, A., DEL VALLE, L. J. e ALEMÁN, C., Drug delivery systems based on intrinsically conducting polymers. **Journal of Controlled Release**, v. 309, p. 244–264, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.07.035>

RAZALI, N. F., MOHAMMAD, A. W. e HILAL, N., Effects of polyaniline nanoparticles in polyethersulfone ultrafiltration membranes: Fouling behaviours by different types of foulant. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 3134–3140, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.056>

SHAKERI, A., SALEHI, H. e RASTGAR, M., Antifouling electrically conductive membrane for forward osmosis prepared by polyaniline/graphene nanocomposite, **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100932>

SHIRAZI *et al.*, Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes – A critical review, **Desalination**, v. 250, p. 236-248, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.056>

SHRIVASTAVA, S., JADON, N. e JAIN, R., Next-generation polymer nanocomposite-based electrochemical sensors and biosensors: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 55–67, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.04.005>

SUN, Luqin *et al.*, Electrodialysis with porous membrane for bioproduct separation: Technology, features, and progress. **Food Research International**, [S. l.], v. 137, n. 38, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109343>

SUWAILEH, W., JOHNSON, D. e HILAL, N., Membrane desalination and water re-use for agriculture: State of the art and future outlook. **Desalination**, [S. I.], v. 491, n. May, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114559>

TELI, S. B. *et al.*, Fouling Resistant Polysulfone – PANI / TiO₂ Ultra filtration Nanocomposite Membranes, **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 52, p. 9470-9479, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie401037n>

THAKUR, V. K. e VOICU, S. I., Recent Advances in Cellulose and Chitosan Based Membranes for Water Purification: A Concise Review. **Carbohydrate Polymers**, v. 146, p. 148-165, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.030>

TZOU, K. e GREGORY, R. V., A method to prepare soluble polyaniline salt solutions — in situ doping of PANI base with organic dopants in polar solvents, **Synthetic Metals**, v. 53, p. 365-377, 1993. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)91106-C](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)91106-C)

WANG, K. *et al.*, Development of polyaniline conductive membrane for electrically enhanced membrane fouling mitigation. **Journal of Membrane Science**, v. 570–571, p. 371–379, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.050>

WARSINGER, David M. *et al.*, A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. **Progress in Polymer Science**, [S. I.], v. 81, p. 209–237, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004>

WU, W *et al.*, Recent development of graphene oxide based forward osmosis membrane for water treatment: A critical review. **Desalination**, [S. I.], v. 491, n. November 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114452>

XU, L. *et al.*, Electrically responsive ultrafiltration polyaniline membrane to solve fouling under applied potential. **Journal of Membrane Science**, v. 572, n. July 2018, p. 442–452, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.026>

XU, L. *et al.*, Stimuli responsive conductive polyaniline membrane: In-filtration electrical tuneability of flux and MWCO, **Journal of Membrane Science**, v. 552, p. 153-166, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.070>

XU, W *et al.*, Novel covalent organic framework/PVDF ultrafiltration membranes with antifouling and lead removal performance. **Journal of Environmental Management**, [S. I.], v. 269, n. May, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110758>

YANG, T. *et al.*, Fouling process and anti-fouling mechanisms of dynamic membrane assisted by photocatalytic oxidation under sub-critical fluxes. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S. I.], v. 27, n. 8, p. 1798–1806, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.10.019>

YIN, W. e RUCKENSTEIN, E., Soluble polyaniline co-doped with dodecyl benzene sulfonic acid and hydrochloric acid, **Synthetic Metals**, v. 108, p. 39-46, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00179-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00179-4)

YONG, W. F., ZHANG, H., Recent advances in polymer blend membranes for gas separation and pervaporation. **Progress in Materials Science**, [S. I.], n. March, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100713>

YUAN, X. S. *et al.*, Enhanced performance of conductive polysulfone/MWCNT/PANI ultrafiltration membrane in an online fouling monitoring application. **Journal of Membrane Science**, v. 575, p. 160–169, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.01.010>

ZHANG, Y.; FU, Q., Algal fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes and control strategies: A review. **Separation and Purification Technology** [S. I.], v. 203, n. February, p. 193–208, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.040>

ZHAO, S. *et al.*, The effect of pH of coagulation bath on tailoring the morphology and separation performance of polysulfone/polyaniline ultrafiltration membrane, **Journal of Membrane Science**, v. 469, p. 316-325, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.054>

ZHOU, Z. *et al.*, Preparation and properties of polyaniline codoped with ionic liquid and dodecyl benzene sulfonic acid or hydrochloric acid, **Polymer Science Series B**, v. 50, p. 209-214, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S1560090408070130>