

# FIBRAS ELETROFIADAS PARA REMOÇÃO DE POLUENTES EM MEIOS LÍQUIDOS

DOI: 10.22533/at.ed.52823131210

### **Augusto D. Alvarenga**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

### **Ana L. Mulkson**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP  
PPGQ, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

### **Rafaela S. Andre**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

### **Rodrigo Schneider**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP  
PPGQ, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

### **Luiza A. Mercante**

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador – BA

### **Daniel S. Correa**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP  
PPGQ, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

## 10.1 INTRODUÇÃO

A contaminação de recursos hídricos por poluentes como metais pesados, resíduos de agrotóxicos, de fármacos, e microrganismos patogênicos tem gerado grande preocupação mundial devido aos potenciais impactos para a saúde humana e meio ambiente.<sup>1,2</sup> A presença desses contaminantes nos efluentes de estações de tratamento de água e esgoto demanda melhora na eficiência dos processos atualmente empregados para remoção dessas substâncias.<sup>3</sup> Além disso, estima-se que cerca de 700.000 mortes por ano estão associadas à má qualidade da água.<sup>4</sup> Sendo assim, novas tecnologias que possam prover água potável a partir

de água doce e/ou salgada vêm sendo amplamente investigadas.<sup>5</sup>

Neste contexto, processos de purificação de água empregando membranas vêm ganhando destaque devido ao baixo custo, facilidade operacional, versatilidade, alta eficiência e capacidade de reutilização.<sup>6-9</sup> Essas membranas são capazes de remover os poluentes por exclusão de tamanho (Fig. 10.1A) ou por adsorção (Fig. 10.1B).<sup>10</sup> De um modo geral, os processos por exclusão de tamanho são governados pela retenção de partículas maiores que os poros interfibras da membrana, enquanto a adsorção das moléculas/íons dissolvidas no meio aquoso ocorre por meio de interações físico-químicas.<sup>10,11</sup> Atualmente, diversos materiais vêm sendo utilizados para o desenvolvimento de membranas, incluindo polímeros, materiais cerâmicos, materiais carbonáceos e resíduos agroindustriais, os quais podem ser empregados separadamente ou combinados com o intuito de modular as características físico-químicas do material final.

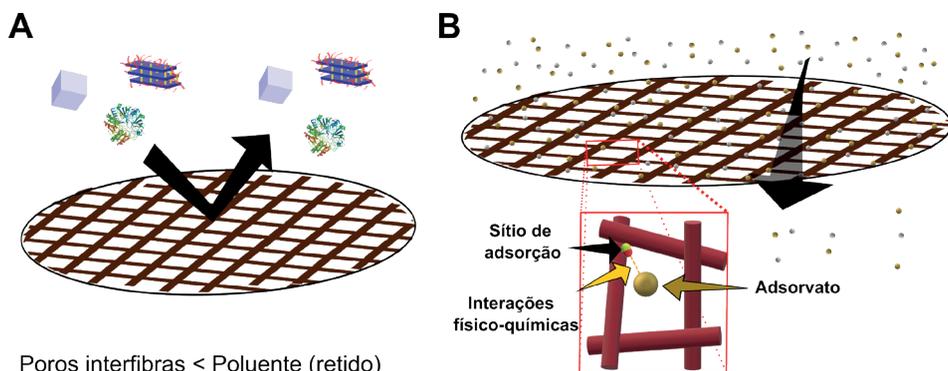


Figura 10.1. Ilustração esquemática do processo de remoção de poluentes empregando membranas por (A) exclusão por tamanho e (B) adsorção.

Dentre as diferentes metodologias que vêm sendo empregadas para obtenção de membranas de separação, o uso da técnica de eletrofiiação é altamente atrativo para obtenção de membranas de micro/nanofibras devido à grande versatilidade da técnica, a qual permite a obtenção de membranas de diferentes composições (poliméricas, cerâmicas, metálicas ou compósitas) com elevada razão área superficial/volume, desempenho mecânico ajustável, com custo relativamente baixo e fácil modificação superficial.<sup>12</sup> Além disso, as membranas eletrofiadas possibilitam o controle do tamanho e da interconectividade de poros que, por sua vez, oferecem um alto desempenho em sistemas contínuos com controle do fluxo do permeado e baixa queda de pressão.<sup>13,14</sup> A versatilidade de materiais utilizados é particularmente importante para o tratamento de água, uma vez que as membranas necessitam de propriedades ajustáveis para remover de forma seletiva íons, óleos, moléculas orgânicas ou microrganismos.<sup>12</sup> Para isso, certas características devem ser moduladas para melhorar a performance da membrana quanto

à disponibilidade de grupos funcionais, hidrofiliçidade/hidrofobicidade, carga superficial, rugosidade, propriedades mecânicas e/ou térmicas.

## 10.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE POLUENTES EM MEIOS LÍQUIDOS POR MEMBRANAS

Conforme mencionado, a remoção de poluentes em meios líquidos por membranas pode ser governada por dois processos: exclusão de tamanho e/ou adsorção. Na filtração por exclusão de tamanho ocorre o transporte de massa do meio aquoso por difusão pelos poros da membrana, enquanto as partículas que são maiores que os poros ficam retidas na membrana, conforme mostrado na Figura 10.1. A eficiência deste processo é influenciada principalmente pela porosidade da membrana, a qual irá influenciar a eficiência de retenção, o fluxo e a queda de pressão. Uma importante característica das membranas submetidas à filtração por exclusão de tamanho é a resistência mecânica, que deve ser alta o suficiente para suportar o acúmulo do filtrado juntamente com o aumento da pressão.<sup>15</sup>

Os processos de filtração por exclusão de tamanho são geralmente classificados de acordo com o tamanho dos poros da membrana e o tamanho das partículas, conforme ilustrado na Figura 10.2. De acordo com esses critérios, as membranas podem ser classificadas como: (i) membranas de microfiltração (MF) (dimensões dos poros: 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ ), geralmente empregadas para remoção de partículas suspensas, protozoários, bactérias; (ii) membranas de ultrafiltração (UF) (dimensões dos poros: 0,01 a 0,1  $\mu\text{m}$ ) para remoção de vírus, proteínas, coloides e emulsões de óleos ou (iii) membranas de nanofiltração (NF) (dimensões dos poros: 0,001 a 0,01  $\mu\text{m}$ ) e osmose reversa (OR) (dimensões dos poros: 0,0001 a 0,001  $\mu\text{m}$ ) para remoção de íons e contaminantes orgânicos.<sup>10,14</sup>

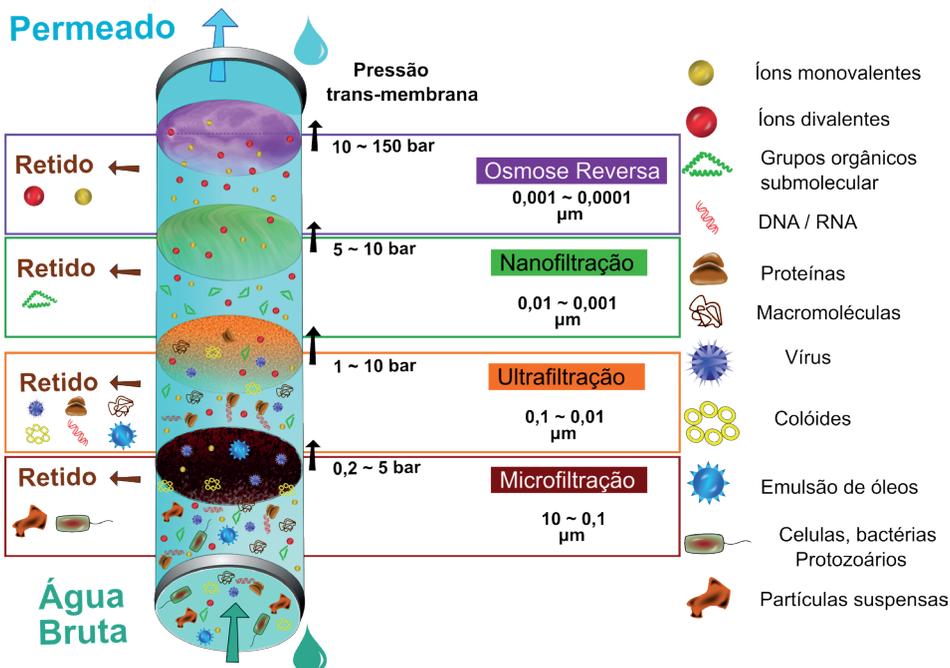


Figura 10.2. Representação esquemática dos diferentes tipos de filtração por exclusão de tamanho.

A adsorção é um processo de transferência de massa de soluto (adsorvato) do meio líquido para a superfície sólida da membrana (adsorvente).<sup>16</sup> Esse processo envolve três etapas principais: (1) transferência de massa externa: transporte do adsorvato do seio da solução até a superfície do adsorvente; (2) difusão intra-partícula: transporte do adsorvato pelos poros da membrana; (3) adsorção no sítio: formação da interação física ou química entre o adsorvato e o adsorvente.<sup>16</sup> A eficiência e o mecanismo de adsorção são influenciados por características de superfície como hidrofiliicidade/hidrofobicidade, natureza dos sítios ativos e do adsorvato, rugosidade das fibras, características morfológicas como área superficial, tamanhos dos poros e espessura da membrana, e por fim, características do meio que incluem pH, temperatura e a presença de interferentes químicos que podem gerar uma competição pelos sítios ativos de adsorção.<sup>17,18</sup> Todas essas características também influenciam no processo de adsorção em leito fixo (fluxo contínuo), o qual é geralmente empregado para escalonamento do processo.<sup>16</sup>

### 10.3 APLICAÇÃO DE MEMBRANAS DE FIBRAS ELETROFIADAS PARA REMOÇÃO DE POLUENTES

O uso de membranas de micro/nanofibras eletrofiadas vem ganhando destaque como uma abordagem promissora para a remoção de microrganismos, separação água/óleo, remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos (como íons metálicos) e em processos de dessalinização, como será discutido nas próximas seções.

### 10.3.1 Remediação de microrganismos

A contaminação de água potável com microrganismos patogênicos, incluindo bactérias, vírus e protozoários, acima dos limites recomendados, pode trazer sérios riscos à saúde humana. Os micróbios patogênicos comumente detectados no abastecimento de água estão relacionados à disenteria, febre tifoide, vômito, cólera, entre outras doenças.<sup>19</sup> As infecções virais também podem ocorrer em corpos de água e estão relacionados a doenças respiratórias, gastrointestinais, meningite, hepatites.<sup>20,21</sup> Os vírus possuem capacidade de infecção em menores concentrações com risco de levarem ao desenvolvimento de doenças a uma taxa de 10 a 10000 vezes superior comparados aos patógenos bacterianos.<sup>22</sup> Dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias capazes de remover microrganismos de forma eficiente e de fácil operação são necessárias.

Nos últimos anos, membranas baseadas em nanofibras têm sido empregadas para remoção de microrganismos por adesão celular, exclusão por tamanho, interação eletrostática, e pela ação antimicrobiana através da incorporação de agentes biocidas às nanofibras (Fig. 10.3).<sup>11</sup> No processo de remediação de microrganismos por exclusão por tamanho, a porosidade e o diâmetro dos poros interfibras são os principais pontos a serem controlados.<sup>13</sup> No caso particular das bactérias, as características do processo são importantes, pois sua natureza flexível e capacidade de compressão em condições de pressões e altos fluxos podem levar à sua deformação e permeação pelos poros interfibras da membrana (Fig. 10.3B).<sup>22</sup> Por exemplo, mantas de nanofibras de poliácrlonitrila/politereftalato de etileno (PAN/PET) com espessura de  $200 \pm 10 \mu\text{m}$  apresentaram alto fluxo com baixa queda de pressão e alta eficiência para retenção da bactéria *Escherichia coli* (*E. coli*).<sup>13</sup> Os autores observaram que a diminuição do diâmetro das nanofibras de 450 nm para 100 nm levou à redução no tamanho médio dos poros interfibras de  $1,8 \mu\text{m}$  para  $0,22 \mu\text{m}$ , garantindo a remoção de 100 % de *E. coli* presente no meio. A alta eficiência está associada ao tamanho médio dos poros da membrana formada por nanofibras, o qual é inferior ao tamanho médio da bactéria (que possui dimensões de aproximadamente  $2 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ). Em outro trabalho, nanofibras de fibras de vidro (FV), poli(álcool vinílico) e FV (PVA/FV) e cloreto de benzil trietilamônio-PVA/FV (BTEAC-PVA/FV) foram testadas em relação à eficiência de retenção de *E. Coli* e *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). A diminuição do diâmetro de  $1,10 \mu\text{m}$  para  $0,78 \mu\text{m}$  após a combinação com PVA mostrou uma tendência positiva na eficiência de retenção. As nanofibras BTEAC-PVA/FV tiveram um ganho adicional devido à adsorção e inativação do agente antimicrobiano BTEAC.<sup>23</sup>

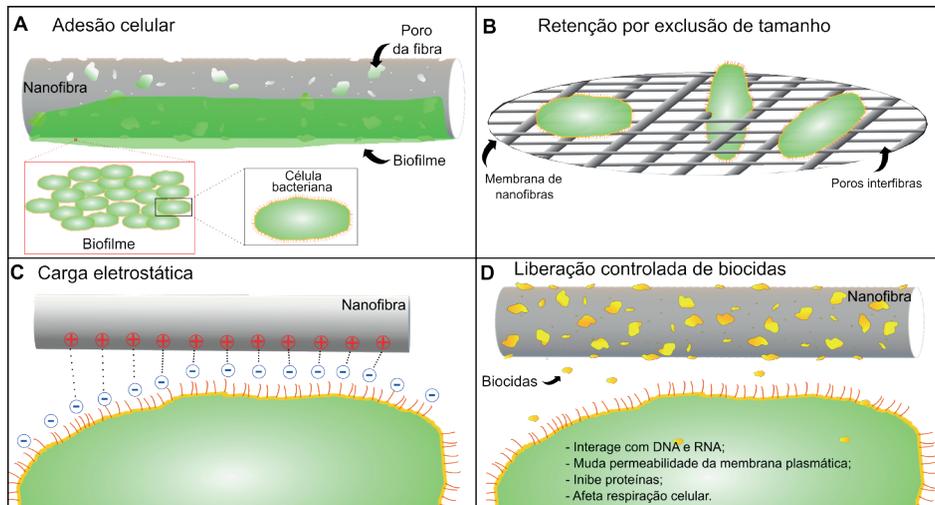


Figura 10.3. Remoção de microrganismos por: (A) adesão celular, (B) exclusão por tamanho, (C) imobilização bacteriana por interação eletrostática e (D) liberação controlada de biocidas.

Vírus são geralmente removidos por membranas de NF ou OR, devido à sua pequena dimensão (~ 20 a 100 nm).<sup>24</sup> No entanto, os poros interfibras de membranas de NF e OR são facilmente obstruídos, levando à queda de pressão, perda de eficiência e altos gastos de energia. Dessa forma, membranas que possibilitem a remoção de vírus por adsorção também vêm sendo empregadas.<sup>25</sup> Nesse contexto, Bai e coautores<sup>26</sup> avaliaram a influência da composição de nanofibras no processo de adsorção do parvovírus suíno, e observaram que a combinação de quitosana quaternizada com grafeno levou à remoção de 95 % dos vírus presentes em meio aquoso. A alta eficiência de adsorção foi atribuída às cargas positivas, advindas da quitosana quaternizada, combinadas com a hidrofobicidade do grafeno. Em outro trabalho foi observado que a utilização de polímeros catiônicos, como a polietilenoimina (PEI),<sup>25</sup> resultou no aumento da rugosidade de nanofibras de PAN modificadas com tetratimolibdato de amônio (TTMA) e ortossilicato de tetraetila (TEOS)<sup>27</sup> o que também contribuiu para a adsorção do vírus norovírus.

Dentro do contexto de remoção de microrganismos com nanofibras contendo agentes biocidas, os extratos de plantas e os nanomateriais inorgânicos são as estratégias mais comumente empregadas.<sup>28</sup> Esses agentes biocidas agem ligando-se à membrana plasmática influenciando na sua permeabilidade, proteínas, ácidos nucleicos (DNA e RNA), metabólitos e organelas, afetando assim rotas bioquímicas e causando a morte celular (Fig. 10.4).<sup>6,29</sup> Além disso, nanopartículas inorgânicas podem apresentar atividade antimicrobiana devido às suas propriedades catalíticas/fotocatalíticas.<sup>22,30</sup> Neste contexto, nanoestruturas de prata têm sido amplamente empregadas para funcionalização de membranas de nanofibras eletrofiadas visando à remoção de microrganismos.<sup>22,31</sup> Por exemplo, nanofibras de PAN modificadas com polianilina (PANI) e nanofios de Ag

(PAN/PANI/AgNWs) com diâmetros de fibras entre 140 e 200 nm e poros interfibras de aproximadamente 13,8 nm foram capazes de remover as bactérias *E. coli* e *S. aureus* por filtração. Além disso, a presença de AgNWs possibilitou a inativação de cerca de 50% a mais das bactérias, quando comparado às nanofibras sem AgNWs.<sup>32</sup> Comportamentos similares foram observados após a incorporação de nanopartículas de prata à nanofibras de carbono contendo óxido de vanádio e funcionalizadas com nanopartículas de prata (Ag@V-CNF).<sup>33</sup> Em outro trabalho, Shalaby e colaboradores compararam a atividade bactericida de nanofibras de PAN funcionalizadas com nanopartículas de Ag, Cu e Zn<sup>34</sup>, cujas membranas apresentaram atividade bactericida tanto para bactérias Gram-positivas (*S. aureus*) como para Gram-negativa (*E. coli*). Além de nanopartículas metálicas, óxidos metálicos também vêm sendo empregados em associação às fibras eletrofiadas para remoção/inativação de microrganismos. Nesse contexto, Ungur e Hruza avaliaram a atividade antibacteriana de nanofibras de poliuretano (PU) decoradas com partículas de CuO<sub>2</sub>.<sup>31</sup> A funcionalização com partículas de CuO<sub>2</sub> se mostrou como uma estratégia eficiente para inativação de bactérias Gram-positivas (*Estafilococcus gallinarum*) e Gram-negativas (*E. coli*).

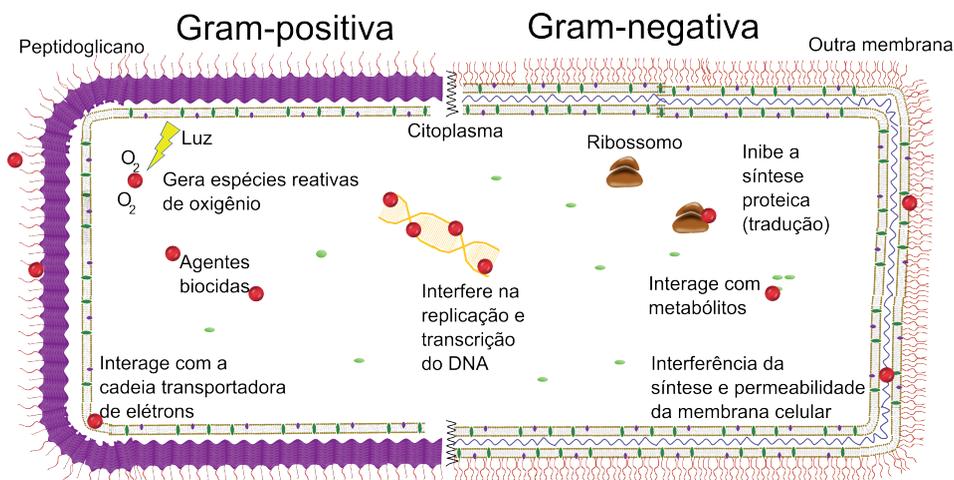


Figura 10.4 Diferentes mecanismos de ação de agentes biocidas. Adaptada da referência<sup>35</sup> sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2019 R.E. Duval, *et al.*

Tratando-se de aplicações ambientais, a utilização de materiais ambientalmente amigáveis (do inglês, *ecofriendly*) é altamente desejável. Neste sentido, membranas de nanofibras de glucomanano (polissacarídeo extraído de raízes da planta Konjac) e PVA funcionalizadas com nanopartículas de ZnO foram utilizadas para remoção de bactérias Gram positivas e Gram negativas.<sup>36</sup> O ZnO interage eletrostaticamente com a membrana plasmática afetando sua permeabilidade, interagindo com organelas e nutrientes intracelulares, interferindo nos processos bioquímicos bacterianos.<sup>37</sup> Os autores observaram

que a incorporação de 1% de ZnO em nanofibras de glucomanano e PVA resultou na maior eficiência de desinfecção. Análises por espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) revelaram baixa lixiviação das nanopartículas após 48 horas, demonstrando a forte adesão do ZnO ao PVA e a possibilidade de utilização destas membranas como filtros de água.

A quitosana, além de ser um polímero biocompatível e biodegradável, apresenta atividade bactericida<sup>38</sup> que pode ser combinada a fibras eletrofiadas. A quitosana interage com a membrana plasmática afetando sua permeabilidade e provocando a morte celular.<sup>39</sup> Quitosanas de menor peso molecular podem atravessar as membranas plasmáticas e inibir a síntese de mRNA e a transcrição de DNA.<sup>40,41</sup> Sua ação antimicrobiana tende a ser mais efetiva contra bactérias Gram-negativas, devido à interação dos grupamentos carregados positivamente na estrutura quitosana.<sup>40</sup> Por exemplo, Cooper e colaboradores<sup>42</sup> demonstraram que a incorporação de 25% de quitosana (85% deacetilada) a nanofibras de policaprolactona (PCL) levou a uma redução de até 50% de colônias de *S. aureus* (Gram-positiva) quando comparado às nanofibras de PCL, suportando o fluxo de 7000 L m<sup>2</sup> h<sup>-1</sup> a uma pressão de 3 KPa. Maiores concentrações de quitosana levaram à diminuição na resistência mecânica, desfavorecendo o processo de filtração. Além disso, as membranas demonstraram capacidade de remoção de *S. aureus* maiores que 300 nm por exclusão de tamanho.

Além dos polímeros previamente citados, mantas de nanofibras de poli(ácido láctico) (PLA)<sup>43</sup>, poli (dimetilsiloxano) (PDMS)<sup>46</sup> e acetato de celulose<sup>47</sup> também vêm sendo empregadas para remoção de microrganismos. Esses materiais, por si só, não apresentam atividade bactericida, mas podem ser utilizados na remediação por exclusão de tamanho.

### 10.3.2 Separação água/óleo

Membranas de micro/nanofibras eletrofiadas também vêm sendo aplicadas em sistemas para filtração/separação de misturas água-óleo.<sup>48-51</sup> Neste contexto, dois tipos de sistemas de filtração podem ser produzidos, baseados na (i) rejeição de água ou (ii) rejeição de óleo. No primeiro caso (i), o líquido que será permeado é o óleo e a água ficará retida na membrana hidrofóbica, enquanto que no segundo caso (ii), membranas hidrofílicas irão reter o óleo e a água será permeada.<sup>15</sup> Durante o processo de separação dos dois líquidos é válido ressaltar que eles interagem de diferentes maneiras com a superfície das fibras, de acordo com a afinidade química líquido-sólido, e isso se deve à natureza química distinta da água (polar) e do óleo (apolar).<sup>52</sup> Dessa forma, as funcionalizações e grupamentos químicos presentes na superfície das fibras eletrofiadas exercem forte influência sobre a performance final da membrana filtrante. Medidas de ângulo de contato fornecem uma relação entre a tensão superficial da fase sólida (superfície das membranas eletrofiadas) com a fase líquida e, portanto, são bastante úteis como ferramenta de caracterização deste

tipo de membrana.<sup>52</sup> Segundo a definição clássica, superfícies hidrofílicas apresentam alta energia de superfície, maior afinidade com a água do que com o ar, apresentando valores de ângulo de contato com a água menores que 90°. <sup>52,53</sup> Já uma superfície hidrofóbica tem baixa energia de superfície e apresenta ângulos de contato com a água superiores a 90°. <sup>53,54</sup>

Yang e coautores<sup>55</sup> avaliaram a influência do tamanho dos poros interfibras de uma membrana de nanofibras de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) decoradas com partículas de SiO<sub>2</sub> na retenção dos óleos octano, hexadecano e diesel. O controle dos poros foi feito através da variação do tempo de deposição das nanofibras no coletor. Os autores verificaram que o aumento do tempo de deposição das fibras levou à diminuição no tamanho médio dos poros da membrana. Considerando o diâmetro da gota de óleo entre 2 a 4 mm, os autores escolheram o tempo de 90 minutos para deposição das fibras, originando uma membrana com diâmetro médio de poro de 5,4 mm. Conjuntamente, eles observaram que a presença de partículas de SiO<sub>2</sub> teve papel fundamental para favorecer a interação da superfície com os óleos, diminuindo o ângulo de contato dos óleos, e também contribuiu para o aumento da rugosidade das fibras resultando em uma maior capacidade de captura das gotas de óleo por interceptação e colisão. Assim, a membrana de PVDF funcionalizada com SiO<sub>2</sub> apresentou uma maior eficácia para separação das gotículas de óleo por exclusão de tamanho em comparação com a membrana pura.<sup>55</sup>

Almasian e colaboradores<sup>56</sup> desenvolveram nanofibras de PAN modificadas com polidopamina (PDA) e surfactante não-iônico tergitol® para adsorção de óleo diesel e óleo de motor em misturas aquosas. A primeira modificação com PDA induziu uma diminuição no ângulo de contato da água com as nanofibras de PAN de 71,2° para 19,4°. Por outro lado, a segunda modificação com tergitol grafitizado levou a um aumento da hidrofobicidade (159,1°) e a uma diminuição da energia total de superfície de 36,6 mN m<sup>-1</sup> para 19,2 mN m<sup>-1</sup>. A diminuição da energia total de superfície se deve à natureza apolar do surfactante, o que aumentou a afinidade da membrana pelos óleos diesel e de motor, contribuindo para a adsorção de 297,16 g de óleo de motor e 125,06 g de diesel por grama das nanofibras de PDA-PAN grafitizadas. De acordo com os autores, esse comportamento se deve ao bloqueio dos grupos hidroxilas PDA-PAN pela presença do tergitol, diminuindo a contribuição polar da energia de superfície e aumentando a contribuição da energia dispersiva, que acaba se pronunciando como uma maior afinidade pelos óleos. Esses resultados foram superiores à performance da membrana de PAN não modificada (≈ 20 g g<sup>-1</sup>) e da membrana de PAN modificada apenas com PDA (≈ 10 g g<sup>-1</sup>) para os dois óleos.

Kang e colaboradores<sup>57</sup> avaliaram a performance de uma membrana filtrante composta por nanofibras de PLA, PDA e β-ciclodextrina (PLA@PDA@β-CD) (Fig. 10.5A) para remoção de éter de petróleo, isooctano, N-hexano e diesel. As modificações das nanofibras de PLA com PDA e β-CD resultaram na diminuição do tamanho médio dos poros interfibras de 2,79 μm para 1,30 μm (Fig. 10.5B). Além disso, a modificação com β-CD levou a um aumento do fluxo de água permeado, atingindo o valor de 1500 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, superior

ao observado para a fibra não modificada PDA@PLA ( $900 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). Este comportamento foi atribuído principalmente à hidrofiliicidade da membrana conferida pela presença  $\beta$ -CD, indicando que o fluxo através da membrana é induzido pelos grupamentos funcionais da  $\beta$ -CD e não somente pelo tamanho dos poros da membrana.<sup>57</sup> Como resultado, a membrana  $\beta$ -CD-PDA@PLA NF apresentou um desempenho de separação para emulsão óleo-em-água (Fig. 10.5C-D), superior a 99 % para os diferentes óleos (éter de petróleo, isoctano, N-Hexano e óleo diesel), conforme mostrado na Figura 10.5E.

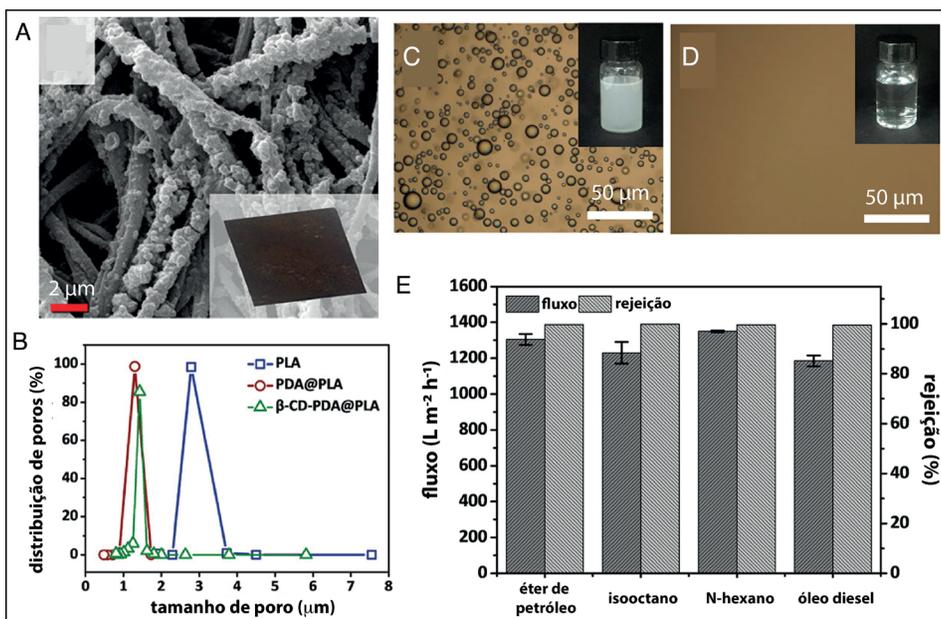


Figura 10.5. (A) Imagem de microscopia eletrônica de varredura e foto da membrana composta por nanofibras de PLA@PDA@ $\beta$ -CD, (B) distribuição dos poros das membranas de PLA, PDA@PDA e PLA@PDA@ $\beta$ -CD, imagens de microscopia ótica (C) da emulsão e (D) do filtrado e (E) fluxo e rejeição da membrana de PLA@PDA@ $\beta$ -CD para diferentes óleos. Adaptada com permissão da referência <sup>57</sup>. Copyright 2018 American Chemical Society.

A funcionalização de micro/nanofibras com nano/microestruturas de  $\text{TiO}_2$ ,<sup>58</sup>  $\text{ZnO}$ ,<sup>59</sup>  $\text{CuO}$ ,<sup>60</sup>  $\text{Ag}$ ,<sup>61</sup> dissulfeto de molibdênio e de tungstênio,<sup>62</sup> carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ),<sup>63</sup> e redes organometálicas<sup>64</sup> (MOFs, do inglês *metal organic framework*) também se apresenta como estratégia promissora para separação de óleo/água. A introdução desses materiais melhora a performance da membrana devido a uma alteração na rugosidade<sup>64</sup> e/ou hidrofiliicidade das membranas,<sup>59,63</sup> contribuindo para elevar a área superficial para adsorção e/ou aumento do fluxo do permeado em sistemas filtrantes.

### 10.3.3 Remediação de poluentes orgânicos

Nas últimas décadas, os poluentes orgânicos persistentes (POPs, do inglês *persistent organic pollutants*) tornaram-se uma classe importante de poluentes ambientais. De acordo com a Convenção de Estocolmo, esses poluentes constituem uma variedade de compostos que, além de sua grande persistência no meio ambiente, são caracterizados pela semivolatilidade, hidrofobicidade, bioacumulação e toxicidade.<sup>65</sup> Neste contexto, membranas de nanofibras eletrofiadas vêm sendo aplicadas como uma solução para a remoção de uma ampla variedade de poluentes orgânicos persistentes, incluindo corantes sintéticos,<sup>66–68</sup> compostos fenólicos,<sup>69–72</sup> pesticidas,<sup>73</sup> fármacos,<sup>72,74–76</sup> hormônios<sup>77,78</sup> e produtos de cuidado pessoal,<sup>76</sup> como mostrado na Tabela 10.1.

Tabela 10.1. Exemplos de membranas aplicadas na remoção de íons metálicos em sistemas aquosos.

Composição da membrana	Contaminante	Capacidade de adsorção (mg g <sup>-1</sup> )	Ciclos de reuso	Ref
PAN/CNTs/ZIF-67	Verde de malaquita	198,1	10	66
ANFMs	Alaranjado de metila	406,6	6	67
PAA/β-CD	Azul de metileno	826,45	5	68
PVA/PAA/GO-COOH@PDA	Vermelho do congo, Azul de metileno e Rodamina B	9,62; 25,91 e 6,75	10	79
PVA/Alg/CS	Fenol	10,03	4	69
PMMA	Fenol	3,73	-	70
PVDF-PVP-MnO <sub>2</sub>	Bisfenol A	-	4	71
CNFs	Ciprofloxacina, Bisfenol A e 2-Clorofenol	0,68; 4,82 e 6,18 <sup>#</sup>	-	72
GO/CNF	Metil paration	9,20	-	80
PAN/β-CD	Atrazina	23,53	-	81
PAF-45-PP	Ibuprofeno, Cloroxilenol e N,N-dietil-meta-toluamida	613,5; 429,2 e 384,6	10	76
PVDF/PVP/TiO <sub>2</sub>	Estradiol	5,93	-	82

PAN: poliácridonitrila; CNTs: nanotubos de carbono; ANFMs: ANFMs: membranas de nanofibras contendo aldeído; PAA: ácido poli(acrílico); β-CD: β-ciclodextrina; PVA: poli(álcool vinílico); Alg: alginato; CS: quitosana; PMMA: poli(metil metacrilato); CNFs: nanofibras de carbono; GO: óxido de grafeno; PAF-45-PP: nanofibras de polianilina/poliacrilonitrila funcionalizadas com estrutura aromática porosa; PVDF: poli(flúoreto de vinilideno); PVP: polivinilpirrolidona.

<sup>#</sup>Resultados reportados em mmol g<sup>-1</sup>.

Como pode ser observado na Tabela 10.1, apesar de membranas não funcionalizadas poderem ser empregadas para remoção de POPs, a maioria dos trabalhos reporta o uso de membranas compósitas/híbridas. Neste sentido, diferentes tipos de materiais, incluindo nanowhiskers,<sup>83</sup> carvão ativado,<sup>84</sup> nanotubos de carbono,<sup>85</sup> nanomateriais 2D,<sup>86,87</sup> nanopartículas de óxido metálico,<sup>71,75</sup> MOFs<sup>88–90</sup> e ciclodextrinas<sup>68</sup> vêm sendo empregados

em associação às nanofibras de polímeros sintéticos e naturais. Por exemplo, Zhao e colaboradores<sup>76</sup> reportaram a aplicação de uma membrana de nanofibras de PANI e PAN modificada por estrutura aromática porosa (PAF-45-PP) como material adsorvente e reutilizável para remoção de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais. A membrana compósita de PAF-45-PP FM foi aplicada para a adsorção dos poluentes ibuprofeno (IBPF), cloroxilenol (CLXN) e *N,N*-dietil-meta-toluamida (DEET) (Fig. 10.6Ai). Conforme mostrado na Figura 10.6Aii, as capacidades máximas de adsorção de PAF-45-PP para IBPF, CLXN e DEET foram 613,50, 429,18 e 384,61 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, cujos valores são muito superiores aos valores obtidos utilizando as membranas de PAN e PANI-PAN. Os autores propuseram que o mecanismo de adsorção se baseia na captura dos poluentes pelos poros das fibras, por interações hidrofóbicas e interações do tipo  $\pi$ - $\pi$ , conforme esquematizado na Fig. 10.6Aiii. Além disso, após dez ciclos de adsorção-dessorção, as capacidades de adsorção para os três compostos sofreram pequena alteração.

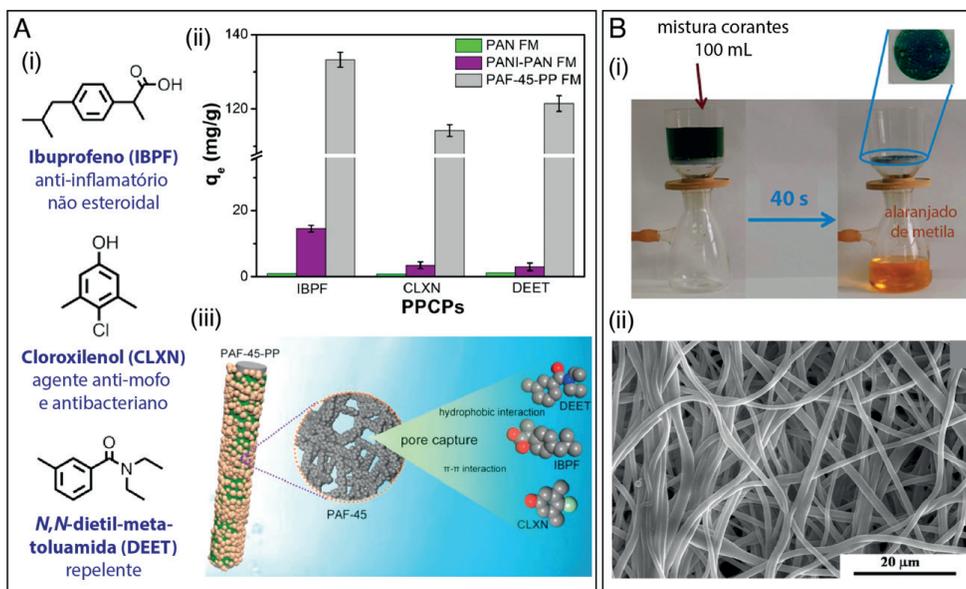


Figura 10.6. (A) (i) Estruturas químicas dos poluentes orgânicos IBPF, CLXN e DEET; (ii) Capacidade de adsorção dos poluentes para as diferentes membranas (concentração do poluente = 50 mg L<sup>-1</sup> e dosagem do adsorvente = 0,2 g L<sup>-1</sup>); (iii) Mecanismo de adsorção proposto. Adaptada com permissão da referência <sup>76</sup>. Copyright 2019 American Chemical Society. (B) (i) Aparato experimental usado para filtração dinâmica da solução contendo os corantes azul de metileno/alaranjado de metila; (ii) Imagem de microscopia eletrônica de varredura das nanofibras após 5 ciclos de adsorção-dessorção. Adaptada com permissão da referência <sup>68</sup>. Copyright 2015 American Chemical Society.

CDs têm sido amplamente empregadas para fins de separação, purificação e filtração devido à sua propriedade única de formar complexos de inclusão não covalentes do tipo hospedeiro (CD)-hóspede (POPs).<sup>91</sup> Por exemplo, nanofibras de polietersulfona (PES) modificadas com  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ CDP) foram empregadas como membrana para remoção do hormônio esteroide estradiol (E2) e do pesticida clorpirifós (CP).<sup>92</sup> Estudos de adsorção estática revelaram que a presença da  $\beta$ CDP melhorou a performance da membrana em 20% para remoção do E2 e em 80% para remoção do CP. Testes de reuso demonstraram que as membranas apresentaram capacidade de reutilização por até 5 ciclos após lavagem com etanol. Em outro trabalho, nanofibras de poli(ácido acrílico) (PAA) modificadas com  $\beta$ -CD (PPA/ $\beta$ -CD) foram empregadas para separação de corantes.<sup>68</sup> A membrana PPA/ $\beta$ -CD exibiu alta capacidade de adsorção (826,45 mg g<sup>-1</sup>) para o corante catiônico azul de metileno, e com boa reciclabilidade. Devido à repulsão eletrostática, as fibras apresentam uma fraca adsorção ao corante aniônico, laranja de metila. Com base na adsorção seletiva, a membrana pode separar uma solução dos corantes por filtração dinâmica a uma alta taxa de fluxo de 150 mL min<sup>-1</sup> (Fig. 6Bi). Como mostrado na Fig. 6Bii, as nanofibras mantiveram uma boa morfologia fibrosa e alta eficiência de separação mesmo após cinco ciclos de filtração – regeneração.

Os nanomateriais bidimensionais (2D) apresentam propriedades físico-químicas interessantes para aplicações em sistemas de adsorção e separação, incluindo áreas de superfície específicas elevadas e locais de adsorção abundantes nas bordas.<sup>92</sup> Combinando nanofibras eletrofiadas 1D e nanomateriais 2D, Xing *et al.*<sup>79</sup> relataram o uso de nanofibras contendo PVA, PAA, óxido de grafeno carboxilado e polidopamina (PVA/PAA/GO-COOH@PDA) para a remoção de corantes. A membrana de PVA/PAA/GO-COOH@PDA exibiu capacidade de adsorção eficiente para os corantes vermelho do congo, rodamina B e azul de metileno. A maior capacidade de adsorção foi observada para o azul de metileno, devido à forte interação  $\pi$ - $\pi$  e eletrostática entre o óxido de grafeno e as moléculas de azul de metileno. Além disso, os abundantes grupos amino e hidroxila na superfície da PDA forneceram mais pontos de atividade adsorvente para moléculas de corante, resultando em melhor desempenho de adsorção. Além disso, a membrana pode ser facilmente separada e regenerada, permitindo seu reuso por até 10 ciclos.

Nanofibras cerâmicas também são materiais promissores para remediação de poluentes orgânicos. Por exemplo, Shan e colaboradores<sup>93</sup> reportaram a fabricação de uma membrana flexível de SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> para filtração de corantes. Beneficiando-se da grande área de superfície, estrutura porosa hierárquica e presença de cargas negativas, a membrana de SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> apresentou uma capacidade de adsorção de 78,6 mg g<sup>-1</sup> para o corante azul de metileno. Além disso, a membrana exibiu capacidade de filtração molecular, com fluxo de aproximadamente 288.000 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> e eficiência de separação superior a 97%, a qual diminuiu menos de 5% em 10 ciclos, revelando a boa reversibilidade e desempenho de filtração molecular da membrana.

### 10.3.4 Remediação de metais pesados

A contaminação de recursos hídricos com íons metálicos, provenientes principalmente de fontes antropogênicas, acarreta problemas tanto para a saúde humana quanto para a biota local, devido à elevada toxicidade e não-biodegradabilidade, resultando na bioacumulação e biomagnificação (acúmulo de metais pela cadeia trófica).<sup>94,95</sup> Alguns métodos convencionais, a exemplo da precipitação química, são usualmente aplicados no tratamento dos recursos hídricos contaminados com alto percentual de poluentes, porém, tal método não se mostra eficiente para baixas concentrações (da ordem de ppm).<sup>96</sup> Visando maior eficiência na remoção/recuperação de metais a baixas concentrações em sistemas aquosos, o método de adsorção empregando membranas de micro/nanofibras eletrofiadas tem sido bastante empregado.<sup>18</sup> A possibilidade de uso de diferentes polímeros e funcionalização com diferentes nanomateriais permite a inserção de diferentes grupos funcionais, como hidroxila (-OH), amina (-NH<sub>2</sub>), ácido carboxílico (-COOH), sulfidril (-SH) ou fosfatos (-PO<sub>4</sub>) na superfície das nanofibras, os quais são capazes de interagir com íons via interações eletrostáticas (adsorção física) ou complexação (adsorção química).<sup>97</sup>

A Tabela 10.2 apresenta exemplos de membranas de micro/nanofibras aplicadas na remoção de íons metálicos em sistemas aquosos. Verifica-se que muitos trabalhos utilizam a funcionalização das membranas para melhorar algumas das suas características, como o aumento da área superficial e das propriedades mecânicas, bem como o aumento dos sítios ativos disponíveis para interação com íons metálicos.

Tabela 10.2. Exemplos de membranas aplicadas na remoção de íons metálicos em sistemas aquosos.

Composição da membrana	Contaminante	Capacidade de adsorção (mg g <sup>-1</sup> )	Ciclos de reuso	Ref
CS	Cu <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup>	485,44 e 263,15	-	98
CS/TiO <sub>2</sub> (encapsulada)	Cu <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup>	715,70 e 579,10	5	99
CS/TiO <sub>2</sub> (revestida)	Cu <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup>	526,50 e 475,50	-	99
CS/celulose	As <sup>5+</sup> , Cu <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup>	39,4, 112,6 e 57,4	-	100
CS/PVA	Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup>	148,79 e 266,0	-	101
SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -MoS <sub>2</sub>	Pb <sup>2+</sup>	740,7	4	102
PET/PAN/GO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sup>6+</sup> e Pb <sup>2+</sup>	911,9 e 799,4	5	103
PAN/GO	Cr <sup>6+</sup>	382,5	20	104
PVA/PAA	Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup>	102,0 e 159,0	5	105
PAN/Ch/Ui-66-NH <sub>2</sub>	Cr <sup>6+</sup> , Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup>	372,6, 415,6 e 441,2	5	106

CS: quitosana; PVA: poli (vinil álcool); PET: politereftalato de etileno; PAN: poliácrlonitrila; GO: óxido de grafeno; PAA: poli (ácido acrílico).

A presença, por exemplo, dos grupamentos -OH e -NH<sub>2</sub> na estrutura da quitosana possibilita a interação com os íons metálicos via interações eletrostáticas ou troca iônica.<sup>18</sup> Neste contexto, Haider e Park<sup>98</sup> demonstraram a habilidade de nanofibras eletrofiadas de quitosana (~235 nm de diâmetro) para adsorção de Cu<sup>2+</sup> (485,44 mg g<sup>-1</sup>) e Pb<sup>2+</sup> (263,15 mg g<sup>-1</sup>). A elevada capacidade de adsorção foi atribuída à abundância de grupos quelantes na superfície aliada à natureza esponjosa da membrana com alta área superficial, o que permite a difusão dos íons pelos poros das fibras. Além disso, a maior capacidade de adsorção dos íons de Cu<sup>2+</sup> (raio atômico 0,128 Å) se deve ao seu menor tamanho em relação aos íons de Pb<sup>2+</sup> (raio atômico 0,175 Å). Celebioglu e colaboradores reportaram o uso de nanofibras de policiclodextrina (poli-CD) para adsorção de diferentes metais pesados.<sup>107</sup> As nanofibras de poli-CD foram produzidas pela eletrofição de moléculas CD (Fig. 10.7Ai) na presença de um reticulante, o ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico (Fig. 10.7Aii), seguido de tratamento térmico para obter uma membrana de poli-CD flexível e insolúvel em água (Fig. 10.7B). Conforme mostrado na Figura 10.7C, a membrana foi capaz de remover vários metais pesados (Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>) da água ao longo do tempo. Além disso, experimentos de filtração mostraram que as eficiências de e 94,3 ± 5,3 e 72,4 ± 23,4% para soluções de 10 e 50 mg/L, respectivamente, sugerindo uma filtração rápida e eficiente de metais pesados.

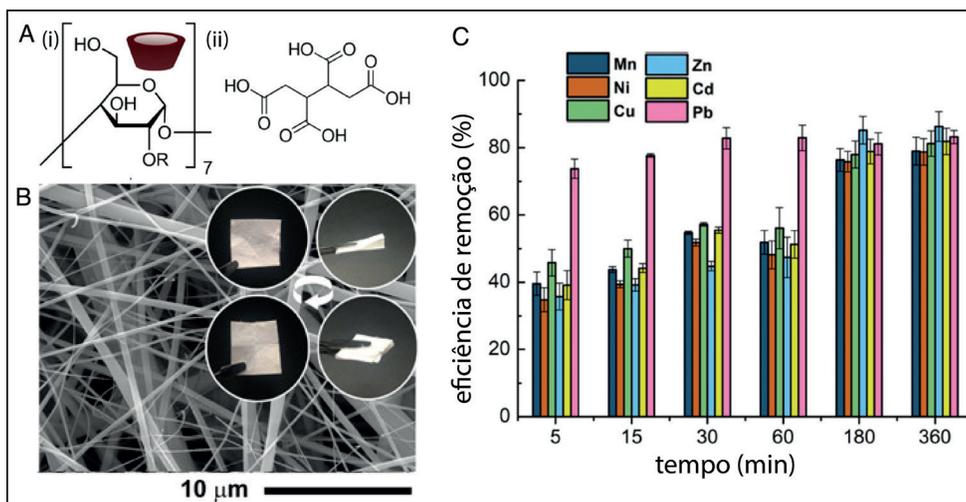


Figura 10.7. (A) Estruturas químicas das moléculas de (i) CD e (ii) BTCA. (B) Imagem de microscopia eletrônica de varredura e fotos demonstrando a flexibilidade da membrana de poli-CD. (C) Eficiência de remoção dos metais pesados ao longo do tempo usando a membrana de poli-CD. A concentração inicial de metais pesados foi de 5 mg L<sup>-1</sup>. Adaptada com permissão da referência <sup>107</sup> Copyright 2019 American Chemical Society.

Razzaz e colaboradores<sup>99</sup> investigaram a eficiência de nanofibras de quitosana funcionalizadas com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .<sup>99</sup> A incorporação das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  forneceu novos sítios de interação, como Ti-O, Ti-OH e Ti-H, de modo a aprimorar o desempenho na adsorção dos íons de interesse. Foram obtidas duas membranas, uma obtida pelo método de pré-funcionalização, com a incorporação das nanopartículas à solução polimérica precursora, e outra empregando-se o processo de pós-funcionalização. Os autores observaram que a incorporação das nanopartículas via pré-funcionalização levou à diminuição do diâmetro médio das fibras, acarretando o aumento da área superficial. Consequentemente, as fibras contendo as nanopartículas encapsuladas (pré-funcionalização) apresentaram maior eficiência na remoção dos íons ( $\text{Cu}^{2+}$ : 715,70  $\text{mg g}^{-1}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ : 579,10  $\text{mg g}^{-1}$ ) em comparação com as fibras obtidas pelo método de pós-funcionalização ( $\text{Cu}^{2+}$ : 526,50  $\text{mg g}^{-1}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ : 475,50  $\text{mg g}^{-1}$ ). Os resultados referentes à influência do pH na adsorção revelaram máxima eficiência em pH 6, considerando que para valores menores ocorre uma competição entre íons metálicos e íons  $\text{H}^+$  na interação com os sítios ativos, enquanto que valores elevados de pH favorecem a formação de hidróxidos, reduzindo a adsorção dos íons.<sup>101</sup> Além disso, as fibras pré-funcionalizadas apresentaram eficiência acima de 80 % após 5 ciclos de adsorção/dessorção, enquanto que as fibras revestidas com  $\text{TiO}_2$  apresentaram brusca queda de eficiência ao longo dos ciclos, atingindo valores abaixo de 60 %, devido à lixiviação das nanopartículas.<sup>99</sup>

Em outro trabalho, Mercante e colaboradores<sup>102</sup> avaliaram a eficiência de membranas inorgânicas ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) modificadas com  $\text{MoS}_2$  para remoção de íons  $\text{Pb}^{2+}$ . As membranas de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-MoS}_2$  apresentaram elevada porosidade e alta área superficial, estabilidade estrutural e flexibilidade, além da presença de sítios ativos provenientes do  $\text{MoS}_2$ . Essas características conferiram vantagens que garantiram uma eficiência superior a 90 % na remoção dos íons  $\text{Pb}^{2+}$ , enquanto as membranas  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  apresentaram eficiência de aproximadamente 40 %. A capacidade máxima de adsorção observada para a membrana híbrida foi de 740,7  $\text{mg g}^{-1}$ , cujo mecanismo de remoção se deu pela complexação dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  aos átomos de enxofre presentes nas camadas superficiais do  $\text{MoS}_2$ . As análises referentes à reutilização demonstraram eficiência acima de 86 % após 4 ciclos de adsorção/dessorção.

A recuperação de metais nobres (como Ag, Pt, Pd, Au), assim como de terras raras,<sup>108</sup> além de importante do ponto de vista ambiental, é também interessante do ponto de vista econômico, já que são metais de custo elevado.<sup>96</sup> Outra motivação para a recuperação destes metais é a possibilidade de redução da exploração das suas reservas, que são escassas.<sup>109</sup> Neste contexto, Li e colaboradores<sup>110</sup> investigaram a performance de fibras de PAN funcionalizadas com grupamentos tioamidas na recuperação de íons  $\text{Au}^{3+}$ . Os grupamentos nitrila da PAN e a tioamida funcionaram como sítios para interação com  $\text{Au}^{3+}$ . O processo de adsorção foi favorecido em pH 3, uma vez que meios ácidos contribuem para a protonação desses grupamentos, favorecendo a interação com as espécies  $\text{Au}^{3+}$

(AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>). Além disso, os autores demonstraram que o aumento da temperatura favoreceu o processo de adsorção, o que possivelmente contribuiu para a dessorção de moléculas de água de hidratação da superfície das fibras, com aumento da mobilidade dos íons e, conseqüente, melhora na capacidade de difusão dos íons pelos poros das fibras.<sup>110,111</sup>

Fibras de PAN funcionalizadas com MOFs (PAN/UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>) foram empregadas na recuperação de íons Tb<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>, conforme ilustrado na Figura 10.7B.<sup>108</sup> A adsorção máxima observada para as fibras de PAN foi de 4,3 mg g<sup>-1</sup> e 5,0 mg g<sup>-1</sup> para o Tb<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>, respectivamente, enquanto que as fibras contendo 60% de MOF (PAN/UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>-60) apresentaram adsorção máxima de 195,2 mg g<sup>-1</sup> para o Tb<sup>3+</sup> e 169,2 mg g<sup>-1</sup> para o Eu<sup>3+</sup>. Estudos sobre a influência do pH demonstraram que a capacidade de adsorção máxima das fibras ocorre em pH 6, devido ao alto teor de grupos carboxílicos desprotonados (-COO<sup>-</sup>) disponíveis para interagir com os íons de interesse. Um aumento do pH favorece a formação de hidróxidos, mitigando a adsorção dos íons. Análises referentes à reutilização das fibras demonstraram que as mesmas mantiveram eficiência acima de 90 % e estabilidade química após 3 ciclos de lavagem com HCl.

### 10.3.5 Dessalinização

Membranas de micro/nanofibras eletrofiadas estão sendo aplicadas com sucesso em processos de dessalinização devido às suas já mencionadas vantagens comparativas.<sup>112,113</sup> Neste caso, a dessalinização acontece por separação seletiva dos sais, na qual a difusão e o transporte de massa do permeado ocorre através dos poros interfibras da membrana, enquanto os íons são retidos na superfície das fibras da membrana. No processo de dessalinização, a força motriz para alimentação do sistema pode ser advinda da pressão ou da temperatura, levando à separação da água em duas partes, as quais são chamadas de permeado (água purificada, produto) e o retido (solução salina concentrada, salmoura).<sup>114,115</sup> As tecnologias de dessalinização que empregam membranas são classificadas de acordo com os princípios de separação ou de acordo com as propriedades da membrana como tamanho de poro interfibras, permeabilidade e seletividade.

#### 10.3.5.1 Processos conduzidos por pressão

Membranas de NF possibilitam a dessalinização por remoção de íons divalentes grandes além de contaminantes orgânicos, eliminando características indesejadas como gosto, odor e cor da água.<sup>12</sup> Já as membranas de OR são capazes de rejeitar sais monovalentes, como cloreto de sódio (NaCl), sendo o método de dessalinização mais eficaz dentre os métodos conduzidos por pressão. Como as membranas de micro/nanofibras apresentam tamanho de poros interfibras da ordem de centenas de nanômetros até dezenas de micrometros, para atender a demanda de poros para o processo de OR, é necessário empregar mais de uma camada ou ainda recobrir a membrana com um filme

fino de modo a diminuir os tamanhos de poros.<sup>115</sup> Assim, geralmente, as membranas são combinadas na forma de uma estrutura de três camadas, sendo uma camada composta por um filme fino, produzido por polimerização interfacial ou co-polimerização, o qual é depositado na membrana de micro/nanofibras suportada em um substrato comercial de não-tecido.<sup>115,116</sup>

A grande maioria das membranas empregadas em processos de dessalinização são poliméricas, sendo preferidos os polímeros com boa resistência térmica e química, de fácil processamento e com biocompatibilidade.<sup>97</sup> Neste sentido, os polímeros mais comumente usados incluem poliamida (PA),<sup>117,118</sup> PVA<sup>119</sup>, PVDF<sup>120,121</sup> e polissulfonas (PSS),<sup>122</sup> sendo que o PVDF e PS também exibem alta estabilidade em água.<sup>115</sup>

A produção de membranas a partir de PA, por exemplo, vem sendo explorada desde 1985 em processos de dessalinização de água.<sup>123</sup> Mais recentemente, a combinação do PA com a técnica de eletrofiliação possibilitou atingir alta permeabilidade aliada a altas taxas de rejeição de sal por processos de OR, melhorando a eficiência e diminuindo o consumo energético.<sup>124</sup> Porém, desvantagens como incrustação, eliminação da salmoura e remoção de boro ainda são um problema em processos de OR.<sup>125,126</sup>

O emprego de polímeros solúveis em água, como o PVA, requer um pré-tratamento de reticulação para conferir estabilidade à água, evitando assim a dissolução da membrana durante a sua aplicação no processo de dessalinização da água.<sup>125</sup> Outros polímeros hidrofílicos como PAN, poli(éter-éter-cetona) (PEEK), polipropileno (PP) e acetato de celulose hidrolisado (CA) também têm sido usados para a obtenção de membranas de micro/nanofibras.<sup>12,127</sup>

## Fique Atento

A separação de sais dissolvidos é um processo mais complexo que a filtração de partículas suspensas, sendo a eficiência de separação das membranas para tais sais dependente do tamanho dos poros da membrana e dada pela taxa de rejeição de sal (RS) expressa por:

$$\begin{aligned} \text{RS\%} &= \frac{\text{Concentração da Salmora} - \text{Concentração do Permeado}}{\text{Concentração da Salmora}} \times 100 \\ &= \frac{\text{Condutividade da Salmora} - \text{Condutividade do Permeado}}{\text{Condutividade da Salmora}} \times 100 \end{aligned}$$

onde a Concentração da Salmora ( $\text{mg L}^{-1}$ ) se refere à alimentação, e o Permeado ( $\text{mg L}^{-1}$ ) se refere ao produto, que são estimados medindo-se as respectivas condutividades.

A produção de membranas utilizando nanofibras alinhadas pode resultar em maior fluxo de água e maior retenção de sais monovalentes como o NaCl. Por exemplo, Kim e colaboradores<sup>128</sup> demonstraram tal melhora na eficiência das membranas produzidas com nanofibras eletrofiadas de polisulfona (PSU) (Fig. 10.8Ai). A membrana composta de

nanofibras alinhadas resultou em um fluxo de água 150-180% maior do que a membrana composta por camada de suporte tradicional (Fig. 10.8Aii), chegando à 78 LMH ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ) e uma rejeição de NaCl de 98,7% a 15,5 bar (Fig. 10.8Aiii).

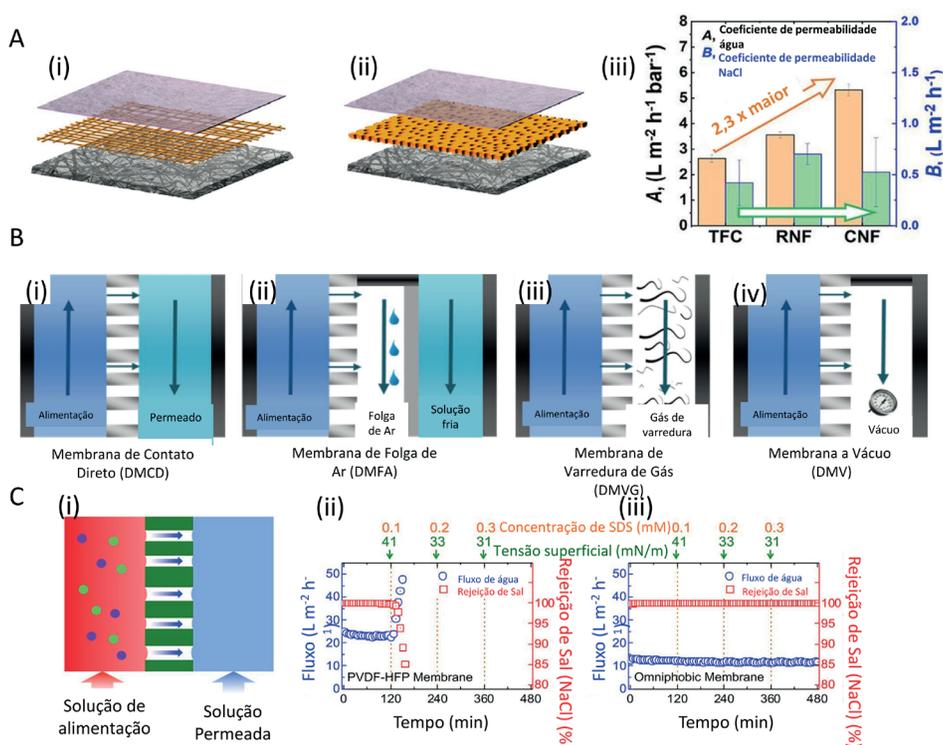


Figura 10.8. (A) (i) membranas contendo camadas alternadas de fibras de polissulfona (PSU) alinhadas com orientações ortogonais, (ii) membrana convencional composta de filme fino (TFC) e (iii) coeficientes de permeabilidade do NaCl às membranas de nanofibras aleatórias (RNF), nanofibras orientadas (CNF) e membranas convencionais (TFC). Adaptada com permissão da referência <sup>128</sup>. Copyright 2020 American Chemical Society. (B) Configuração básica para membranas de destilação (i) convencional, (ii) de folga de ar, (iii) de varredura de gás e (iv) a vácuo. Adaptada com permissão da referência <sup>129</sup>. Copyright 2016 American Chemical Society. (C) (i) Representação esquemática ilustrando o transporte de vapor de água em uma DM e a retenção dos íons de sal não voláteis do lado da solução de alimentação pela membrana. Dados de fluxo de vapor de água através das membranas e taxa de rejeição de sal em função do tempo para (ii) a membrana de PVDF-HFP hidrofóbica e para (iii) a membrana omnifóbica. As concentrações de dodecil sulfato de sódio (SDS) e as tensões superficiais correspondentes das correntes de alimentação são indicadas acima dos gráficos. Adaptada com permissão da referência <sup>130</sup>. Copyright 2016 American Chemical Society.

### 10.3.5.2 Processos conduzidos por temperatura

Os processos de dessalinização conduzidos por temperatura operam conforme processos de destilação.<sup>131</sup> Chamados de destilação por membrana (DM), o processo opera a uma temperatura mais baixa do que em processos de dessalinização térmica convencionais e também a uma pressão hidrostática mais baixa do que processos de

OR.<sup>132</sup> Neste caso, a membrana deve ser hidrofóbica e microporosa e atua como uma barreira física para água na fase líquida, permitindo somente a passagem da água na fase vapor.<sup>131</sup> A DM desenvolvida seguindo a evolução da OR é considerada de terceira geração dos processos de dessalinização e atende a situações que são limitadas pelos processos de OR.<sup>134</sup> A DM não requer pressão hidrostática transmembrana e, portanto, membranas de micro/nanofibras autossustentáveis ou de camada única que não requerem revestimentos de filme fino podem ser usadas.<sup>133</sup> No entanto, é importante notar que a pressão hidráulica é necessária, porém em níveis muito menores (a partir de 2,5 bar)<sup>129</sup> do que aqueles usados em processos de OR (20 bar).<sup>135</sup> A DM tem sido amplamente utilizada na dessalinização de água industrial, água salobra e do mar, recuperação de águas residuais, tratamento de água de minas e resíduos radioativos, entre outros.<sup>136</sup>

O processo de DM pode ser configurado de quatro maneiras: destilação por membrana de contato direto (DMCD), destilação por membrana de folga de ar (DMFA), destilação por membrana com varredura de gás (DMVG) e destilação por membrana a vácuo (DMV), as quais são determinadas pela maneira com a qual se forma o gradiente de pressão de vapor através da membrana.<sup>134</sup> A Figura 10.8B apresenta a representação esquemática dos quatro tipos de membranas para destilação e as diferenças entre cada uma delas.<sup>129</sup> Na DCMD (Fig. 10.8Bi), o permeado resfriado e com baixa pressão de vapor fica em contato direto com a membrana. Na configuração do tipo DMFA (Fig. 10.8Bii), um intervalo de ar é introduzido entre a membrana e a solução de resfriamento para reduzir a perda de calor por condução. Na terceira configuração (Fig. 10.8Biii), um gás de varredura a frio fornece a força motriz para fluxo do permeado na DMVG, possibilitando a remoção do vapor de água que é condensado em um condensador externo. Na destilação DMV (Fig. 10.8Biv), é aplicado vácuo no lado do permeado para impulsionar o processo de destilação. Dentre as quatro configurações, a DCMD é a mais popular devido simplicidade de configuração e fabricação, e será o foco da discussão a seguir. Neste processo, a alimentação entra em contato direto com o lado quente da superfície da membrana, as moléculas de água evaporam e então atravessam a membrana porosa hidrofóbica e condensam-se do lado oposto e frio da membrana.<sup>116</sup> Assim, a modulação da hidrofobicidade das membranas por meio da variação dos parâmetros de eletrofição e, por consequência, a variação de propriedades como rugosidade e tamanho de poros interfibras, tem sido explorada.

Neste contexto, Li e colaboradores<sup>121</sup> empregaram baixa taxa de ejeção da solução polimérica e alta tensão durante o processo de eletrofição de fibras de PS, causando instabilidade no jato e resultando em uma manta mais rugosa e, conseqüentemente, mais hidrofóbica. As membranas foram testadas para a remoção de NaCl por DMV com 97,23% de rejeição e fluxo de  $36 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , duas vezes maior que das fibras com menor rugosidade. Além da modulação da rugosidade, outra abordagem muito empregada na busca por melhor desempenho das membranas em processos de DM é a modulação química da superfície por meio de funcionalização das membranas com nanomateriais. Um exemplo da

literatura mostra a comparação de membranas comerciais com membranas de nanofibras de poli(fluoreto de vinilideno hexafluoropropileno) com polisulfona (PVDF-PSF) e com membranas de nanofibras de PVDF-HFP pós-funcionalizadas com  $\text{TiO}_2$ .<sup>137</sup> A membrana de nanofibra funcionalizada com  $\text{TiO}_2$  apresentou aumento significativo da estabilidade, mesmo quando submetida à testes por vários dias, além de apresentar maior capacidade de rejeição dos sais e maior fluxo de operação. Fibras coaxiais de PVDF-HFP com  $\text{TiO}_2$  também foram preparadas, as quais apresentaram maior fluxo de operação, provavelmente devido ao maior tamanho dos poros interfibras. Outros nanomateriais que também vêm sendo reportados como eficientes na modulação da hidrofobicidade/hidrofiliidade das membranas são nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ ,<sup>138</sup> nanotubos de carbono<sup>139,140</sup> e MOFs.<sup>141</sup>

A combinação de nanofibras carregadas positivamente com nanopartículas carregadas negativamente pode resultar em membranas omnifóbicas, as quais são capazes de repelir líquidos de baixa tensão superficial, como demonstrado por Lee e colaboradores.<sup>130</sup> Neste estudo, os autores produziram membranas de nanofibras de PVDF-HFP contendo o tensoativo catiônico benziltriethylamônio. Após o processo de eletrofiação, a superfície das fibras foi modificada com nanopartículas de sílica, carregadas negativamente e revestidas com fluoroalquilsilano visando a diminuição da tensão superficial da membrana. As membranas omnifóbicas foram testadas em processos de DMCD (Fig. 10.8Ci) para extrair água de soluções altamente salinas contendo substâncias de baixa tensão superficial, mimetizando águas de rejeitos industriais. Membranas hidrofóbicas de PVDF-HFP foram empregadas com finalidade de comparação do desempenho (Fig. 10.8Cii). A membrana omnifóbica mostrou desempenho superior à membrana hidrofóbica. O fluxo de água e a rejeição de sal se mantiveram estáveis durante 8 horas de destilação (Fig. 10.8Ciii), mesmo para altas concentrações (0,3 mM) de dodecil sulfato de sódio (SDS).

Além da funcionalização, as membranas de micro/nanofibras também podem ser obtidas em forma de estruturas hierárquicas, contendo mais de uma camada compostas por diferentes materiais cada ou ainda estruturas do tipo Janus.<sup>12,108,142,143</sup> É importante mencionar que a combinação de mais de uma camada só será vantajosa mediante a otimização dos parâmetros de cada camada e ainda que o ponto crucial em sistemas multicamadas é a espessura da cada uma delas. Tal efeito foi estudado em detalhes por Khayet e colaboradores<sup>144</sup> para membranas de micro/nanofibras de poli(fluoreto de vinilideno) com polisulfona (PVDF/PSf). Neste trabalho, o PVDF serviu como camada hidrofóbica de superfície e o PSf como camada de suporte hidrofílica. Os autores foram capazes de aumentar o fluxo de água aumentando a espessura da camada de PSf ou diminuindo a espessura da camada de PVDF. Tal aumento do fluxo foi atribuído à diminuição da espessura total combinada ao aumento do volume de poros e espaçamento interfibras induzidos pelo aumento da proporção da membrana de PSf. Adicionalmente, a água pode percolar na membrana de PSf reduzindo a distância entre o líquido e o vapor nos lados de alimentação e permeado, o que aumentou ainda mais o fluxo de água. Comparativamente,

as membranas de micro/nanofibras de camada dupla exibiram fluxo de água de 47,7 LMH para solução de alimentação de NaCl (30 g L<sup>-1</sup>) e diferença de temperatura de 60 °C, enquanto membranas de micro/nanofibras somente de PVDF apresentaram um fluxo de 32,9 LMH.

Recentemente, as arquiteturas de membranas com interfaces do tipo Janus com propriedades assimétricas surgiram como solução para os dois principais desafios de processos de DM: umedecimento da membrana e incrustação.<sup>145</sup> Uma vez que a membrana do tipo Janus compreende dois lados com propriedades distintas, estes podem funcionar de forma colaborativa e conferir à membrana um fenômeno de transporte distinto capaz de suprir características que diminuam/evitem os problemas de umedecimento e incrustação.<sup>143,145</sup> Vale ressaltar ainda que o tratamento da superfície das membranas com agentes contendo flúor, tais como polissiloxanos e cadeias de fluoroalquil pode resultar em capacidade anti-umedecimento para líquidos de baixa tensão superficial, melhorando o rendimento dos processos de dessalinização.<sup>115,132</sup>

## 10.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Devido à versatilidade e alta eficiência de filtração, membranas de micro/nanofibras eletrofiadas têm grande potencial para contribuir em processos de purificação de água em relação a diversos contaminantes.<sup>2,146</sup> O uso da técnica de eletrofiação tem proporcionado o desenvolvimento de uma nova geração de membranas funcionais para remediação de diferentes poluentes. A Tabela 10.3 apresenta diferentes materiais utilizados na produção de nanofibras e suas principais modificações, visando alcançar características desejáveis na remediação de poluentes.

Tabela 10.3. Principais materiais utilizados na produção de membranas de nanofibras e características desejáveis na remediação de diferentes poluentes.

Poluente	Polímeros usados na eletrofição	Materiais modificadores das fibras	Características desejáveis das membranas
<b>Microrganismos</b>	PAN, PET, PVA, PA, PEO, PLA, PC, PVP	Ag, CuO, ZnO, TiO <sub>2</sub> , Fulereno, Nanotubos de carbono	Tamanho dos poros de 5-0,1 µm para bactérias e 0,1-0,01 µm para vírus. Carga superficial positiva. Exposição de materiais biocidas
<b>Óleo</b>	PS, PU, CA, PAN, PDA	PS/PU, β-Ciclodextrina, PDA, PTFE, TiO <sub>2</sub> ; SiO <sub>2</sub> ; CuO; AgNPs; MoS <sub>2</sub> ; ZnO	Eficiência de retenção de água/óleo; Alto fluxo; tamanho de poros ajustáveis (0,1 a 0,01 µm); Hidrofobicidade/ Hidrofilicidade; Controle da rugosidade; Antiincrustamento
<b>Poluentes orgânicos</b>	PA6, PMMA, PAN,	GO, rGO, calcinação, quitosana, acetato de celulose, β-ciclodextrina,	Hidrofilicidade. Modulação da energia superficial. Inserção de sítios catiônicos e aniônicos para adsorção.
<b>Metais pesados</b>	CS, PAA, PEI, PVA, PEO, PVP, PAN	TiO <sub>2</sub> , CS, SiO <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub> , GO	Hidrofilicidade, Inserção de grupamentos OH, NH <sub>2</sub> , COOH, SH, PO <sub>4</sub> , carga superficial oposta ao poluente alvo
<b>Dessalinização</b>	PA, PVA, PVDF, PSS, PAN, PP, CA	SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , nanotubos de carbono, PVDF/Psf	Alta taxa de retenção Tamanho dos poros de 0,1 a 1 nm. Permeabilidade; Antiincrustações; Resistência a corrosão, mecânica e térmica

PS: poliestireno; PU: poliuretano; CA: acetato de celulose; PAA: ácido poliacrílico; CS: quitosana; PEI: polietilenoimina; PVA: Poli(álcool vinílico); PEO: poli (óxido de etileno); PA: poliamida; PVDF: Fluoreto de polivinilideno; PSS: polissulfonas; PAN: poliácilonitrila; PP: Polipropileno; PDA: polidopamina; PTFE: politetrafluoretileno; PVP: polivinilpirrolidona; GO: óxido de grafeno; PET: politereftalato de etileno; PLA poli(ácido láctico); PC: policarbonato; Psf: Polissulfona.

Apesar dos avanços obtidos no desenvolvimento de membranas de nanofibras eletrofiadas, especialmente nas últimas duas décadas, ainda se faz necessário aumentar a escala de produção de diversos materiais ainda empregados apenas em escala laboratorial.<sup>147</sup> Além disso, a maioria dos trabalhos aborda a eficiência na remediação de poluentes isolados e em condições controladas, com poucos estudos explorando efeitos de interferentes e emprego de amostras reais. Assim, avanços são necessários visando possibilitar a aplicação das fibras, por exemplo, em efluentes industriais, operando com condições específicas de interferentes, pH e temperatura, sem perder de foco a possibilidade de reutilização das membranas. Outra abordagem importante é a adsorção seletiva para separação de poluentes.<sup>147</sup> Devido à possibilidade de multifuncionalização, as fibras eletrofiadas compósitas podem trazer ganhos de eficiência, abrindo caminho para auxiliar a superar estes desafios.

## REFERÊNCIAS

- Schäfer, M. S.; Painter, J. ;*WIREs Clim. Chang.* **2021**, *12*, 1.
- Damania, R.; Desbureaux, S.; Rodella, A.-S.; Russ, J.; Zaveri, E. *Quality Unknown: The Invisible Water Crisis*; Washington, DC: World Bank, 2019.
- Peña-Guzmán, C.; Ulloa-Sánchez, S.; Mora, K.; Helena-Bustos, R.; Lopez-Barrera, E.; Alvarez, J.; Rodriguez-Pinzón, M. ;*J. Environ. Manage.* **2019**, *237*, 408.
- Landrigan, P. J.; Fuller, R.; Acosta, N. J. R.; Adeyi, O.; Arnold, R.; Basu, N. (Nil); Baldé, A. B.; Bertollini, R.; Bose-O'Reilly, S.; Boufford, J. I.; Breyse, P. N.; Chiles, T.; Mahidol, C.; Coll-Seck, A. M.; Cropper, M. L.; Fobil, J.; Fuster, V.; Greenstone, M.; Haines, A.; Hanrahan, D.; Hunter, D.; Khare, M.; Krupnick, A.; Lanphear, B.; Lohani, B.; Martin, K.; Mathiasen, K. V.; McTeer, M. A.; Murray, C. J. L.; Ndahimananjara, J. D.; Perera, F.; Potočnik, J.; Preker, A. S.; Ramesh, J.; Rockström, J.; Salinas, C.; Samson, L. D.; Sandilya, K.; Sly, P. D.; Smith, K. R.; Steiner, A.; Stewart, R. B.; Suk, W. A.; van Schayck, O. C. P.; Yadama, G. N.; Yumkella, K.; Zhong, M. ;*Lancet* **2018**, *391*, 462.
- Saleh, T. A. ;*Environ. Technol. Innov.* **2021**, *24*, 101821.
- Bassyouni, M.; Abdel-Aziz, M. H.; Zoromba, M. S.; Abdel-Hamid, S. M. S.; Drioli, E. ;*J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *73*, 19.
- Werber, J. R.; Osuji, C. O.; Elimelech, M. ;*Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16018.
- Chen, H.; Huang, M.; Liu, Y.; Meng, L.; Ma, M. ;*Sci. Total Environ.* **2020**, *739*, 139944.
- Alvarenga, A. D.; Andre, S.; Teodoro, K. B. R.; Schneider, R.; Mercante, L. A.; Correa, D. S. ;*Chem. Eng. J.* **2023**, *451*, 138557.
- Kugarajah, V.; Ojha, A. K.; Ranjan, S.; Dasgupta, N.; Ganesapillai, M.; Dharmalingam, S.; Elmoll, A.; Hosseini, S. A.; Muthulakshmi, L.; Vijayakumar, S.; Mishra, B. N. ;*J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 105107.
- Bhavya, G.; Belorkar, S. A.; Mythili, R.; Geetha, N.; Shetty, H. S.; Udikeri, S. S.; Jogaiah, S. ;*Chemosphere* **2021**, *275*, 129975.
- Suja, P. S.; Reshmi, C. R.; Sagitha, P.; Sujith, A. ;*Polym. Rev.* **2017**, *57*, 467.
- Wang, R.; Liu, Y.; Li, B.; Hsiao, B. S.; Chu, B. ;*J. Memb. Sci.* **2012**, *392–393*, 167.
- Neisiany, R. E.; Enayati, M. S.; Kazemi-Beydokhti, A.; Das, O.; Ramakrishna, S. ;*Front. Mater.* **2020**, *7*, 1.
- Abd Halim, N. S.; Wirzal, M. D. H.; Hizam, S. M.; Bilad, M. R.; Nordin, N. A. H. M.; Sambudi, N. S.; Putra, Z. A.; Yusoff, A. R. M. ;*J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 104613.
- Bonilla-Petriciolet, A.; Mendoza-Castillo, D. I.; Reynel-Ávila, H. E. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*; Bonilla-Petriciolet, A.; Mendoza-Castillo, D. I.; Reynel-Ávila, H. E., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2017.

17. Tong, Y.; McNamara, P. J.; Mayer, B. K. ;*Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2019**, *5*, 821.
18. Zhu, F.; Zheng, Y.-M.; Zhang, B.-G.; Dai, Y.-R. ;*J. Hazard. Mater.* **2021**, *401*, 123608.
19. Singh, R.; Bhadouria, R.; Singh, P.; Kumar, A.; Pandey, S.; Singh, V. K. In *Waterborne Pathogens*; Elsevier, 2020; pp. 463–489.
20. Gibson, K. E. ;*Curr. Opin. Virol.* **2014**, *4*, 50.
21. Kamar, N.; Izopet, J.; Pavio, N.; Aggarwal, R.; Labrique, A.; Wedemeyer, H.; Dalton, H. R. ;*Nat. Rev. Dis. Prim.* **2017**, *3*, 17086.
22. Fahimirad, S.; Fahimirad, Z.; Sillanpää, M. ;*Sci. Total Environ.* **2021**, *751*, 141673.
23. Park, J.-A.; Kim, S.-B. ;*Chemosphere* **2017**, *167*, 469.
24. Goswami, K. P.; Pugazhenthii, G. ;*J. Environ. Manage.* **2020**, *268*, 110583.
25. Sinclair, T. R.; Robles, D.; Raza, B.; van den Hengel, S.; Rutjes, S. A.; de Roda Husman, A. M.; de Grooth, J.; de Vos, W. M.; Roesink, H. D. W. ;*Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *551*, 33.
26. Bai, B.; Mi, X.; Xiang, X.; Heiden, P. A.; Heldt, C. L. ;*Carbohydr. Res.* **2013**, *380*, 137.
27. Al-Attabi, R.; Rodriguez-Andres, J.; Schütz, J. A.; Bechelany, M.; des Ligneris, E.; Chen, X.; Kong, L.; Morsi, Y. S.; Dumée, L. F. ;*Sep. Purif. Technol.* **2019**, *229*, 115806.
28. Iravani, S. ;*Crit. Rev. Microbiol.* **2021**, *0*, 1.
29. Yakabe, Y.; Sano, T.; Ushio, H.; Yasunaga, T. ;*Chem. Lett.* **1980**, *9*, 373.
30. Zhang, C.; Li, Y.; Shuai, D.; Shen, Y.; Wang, D. ;*Chem. Eng. J.* **2019**, *355*, 399.
31. Ungur, G.; Hrůza, J. ;*Molecules* **2021**, *26*.
32. Wen, J.; Tan, X.; Hu, Y.; Guo, Q.; Hong, X. ;*Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 6395.
33. Taha, A. A. ;*Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *6*.
34. Shalaby, T.; Hamad, H.; Ibrahim, E.; Mahmoud, O.; Al-Oufy, A. ;*Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, *162*, 354.
35. Duval, R. E.; Gouyau, J.; Lamouroux, E. ;*Nanomaterials* **2019**, *9*.
36. Lv, D.; Wang, R.; Tang, G.; Mou, Z.; Lei, J.; Han, J.; De Smedt, S.; Xiong, R.; Huang, C. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 12880.
37. Sirelkhatim, A.; Mahmud, S.; Seeni, A.; Kaus, N. H. M.; Ann, L. C.; Bakhori, S. K. M.; Hasan, H.; Mohamad, D. ;*Nano-Micro Lett.* **2015**, *7*, 219.

38. Arkoun, M.; Daigle, F.; Heuzey, M.-C.; Aji, A. ;*Food Sci. Nutr.* **2017**, *5*, 865.
39. Ardean, C.; Davidescu, C. M.; Nemeş, N. S.; Negrea, A.; Ciopec, M.; Duteanu, N.; Negrea, P.; Duda-seiman, D.; Musta, V. ;*Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*.
40. Confederat, L. G.; Tuchilus, C. G.; Dragan, M.; Sha'at, M.; Dragostin, O. M. ;*Molecules* **2021**, *26*.
41. Macedo, J.; Sanfelice, R.; Mercante, L.; Santos, D.; Habitzreuter, F.; Campana-Filho, S.; Pavinatto, A. ;*Quim. Nova* **2022**, *X*, 1.
42. Cooper, A.; Floreani, R.; Ma, H.; Bryers, J. D.; Zhang, M. ;*Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 254.
43. Chagas, P. A. M.; Schneider, R.; dos Santos, D. M.; Otuka, A. J. G.; Mendonça, C. R.; Correa, D. S. ;*React. Funct. Polym.* **2021**, *163*, 104889.
44. Schneider, R.; Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Brandão, H. de M.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*React. Funct. Polym.* **2018**, *132*, 26.
45. Sarhan, W. A.; Azzazy, H. M. E.; El-Sherbiny, I. M. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 6379.
46. Hamdan, N.; Yamin, A.; Hamid, S. A.; Khodir, W. K. W. A.; Guarino, V. ;*J. Funct. Biomater.* **2021**, *12*, 59.
47. Arampatzis, A. S.; Kontogiannopoulos, K. N.; Theodoridis, K.; Aggelidou, E.; Rat, A.; Willems, A.; Tsvintzelis, I.; Papageorgiou, V. P.; Kritis, A.; Assimpoulou, A. N. ;*Biomater. Res.* **2021**, *25*, 23.
48. Abidli, A.; Huang, Y.; Park, C. B. ;*Chemosphere* **2020**, *260*, 127586.
49. Qing, W.; Shi, X.; Deng, Y.; Zhang, W.; Wang, J.; Tang, C. Y. ;*J. Memb. Sci.* **2017**, *540*, 354.
50. Wu, J. X.; Zhang, J.; Kang, Y. L.; Wu, G.; Chen, S. C.; Wang, Y. Z. ;*ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 1753.
51. Shu, D.; Xi, P.; Cheng, B.; Wang, Y.; Yang, L.; Wang, X.; Yan, X. ;*Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *162*, 1536.
52. Marmur, A. ;*Soft Matter* **2012**, *8*, 6867.
53. Liu, F.; Ma, M.; Zang, D.; Gao, Z.; Wang, C. ;*Carbohydr. Polym.* **2014**, *103*, 480.
54. Kang, M.; Jung, R.; Kim, H.-S.; Jin, H.-J. ;*Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *313–314*, 411.
55. Yang, Y.; Li, Y.; Cao, L.; Wang, Y.; Li, L.; Li, W. ;*Sep. Purif. Technol.* **2021**, *269*, 118726.
56. Almasian, A.; Jalali, M. L.; Fard, G. C.; Maleknia, L. ;*Chem. Eng. J.* **2017**, *326*, 1232.
57. Kang, Y. L.; Zhang, J.; Wu, G.; Zhang, M. X.; Chen, S. C.; Wang, Y. Z. ;*ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 11783.

58. Zhang, Z.; Gan, Z.; Bao, R.; Ke, K.; Liu, Z.; Yang, M.; Yang, W. ;*J. Memb. Sci.* **2020**, *593*, 117420.
59. Karki, H. P.; Kafle, L.; Kim, H. J. ;*Sep. Purif. Technol.* **2019**, *229*, 115840.
60. Flores-Sifuentes, J.; Sánchez-Cardona, K. V.; Acosta-Arreazola, F.; Sánchez-Domínguez, M.; Garza-Tovar, L. L.; Sepúlveda-Guzmán, S.; Garza-Montes-de-Oca, N. F.; Garcia-Gomez, N. A.; Sánchez, E. M. ;*J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2018**, *29*, 15784.
61. Liu, L.; Yuan, W. ;*New J. Chem.* **2018**, *42*, 17615.
62. Krasian, T.; Punyodom, W.; Worajittiphon, P. ;*Chem. Eng. J.* **2019**, *369*, 563.
63. Liao, K.; Ye, X. Y.; Chen, P. C.; Xu, Z. K. ;*J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 1.
64. Dai, X.; Cao, Y.; Shi, X.; Wang, X. ;*Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3*, 1.
65. Titchou, F. E.; Zazou, H.; Afanga, H.; El Gaayda, J.; Akbour, R. A.; Hamdani, M. ;*Groundw. Sustain. Dev.* **2021**, *13*, 100575.
66. Li, A.; Xiong, J.; Liu, Y.; Wang, L.; Qin, X.; Yu, J. ;*Chem. Eng. J.* **2022**, *428*, 131365.
67. Zhao, R.; Yong, X.; Pan, M.; Deng, J.; Pan, K. ;*Sep. Purif. Technol.* **2020**, *246*, 116916.
68. Zhao, R.; Wang, Y.; Li, X.; Sun, B.; Wang, C. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 26649.
69. Elkady, M.; Salama, E.; Amer, W. A.; Ebeid, E. Z. M.; Ayad, M. M.; Shokry, H. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 43077.
70. Bae, H. S.; Haider, A.; Selim, K. M. K.; Kang, D. Y.; Kim, E. J.; Kang, I. K. ;*J. Polym. Res.* **2013**, *20*.
71. Zahari, A. M.; Shuo, C. W.; Sathishkumar, P.; Yusoff, A. R. M.; Gu, F. L.; Buang, N. A.; Lau, W. J.; Gohari, R. J.; Yusop, Z. ;*J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 5801.
72. Li, X.; Chen, S.; Fan, X.; Quan, X.; Tan, F.; Zhang, Y.; Gao, J. ;*J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *447*, 120.
73. Liu, K.; Huang, Z.; Dai, J.; Jiang, Y.; Yang, G.; Liu, Y.; Lin, C.; Lv, Y.; Liu, M. ;*Chem. Eng. J.* **2020**, *382*, 122775.
74. Camiré, A.; Espinasse, J.; Chabot, B.; Lajeunesse, A. ;*Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 3560.
75. Liu, Q.; Zheng, Y.; Zhong, L.; Cheng, X. ;*J. Environ. Sci.* **2015**, *28*, 29.
76. Zhao, R.; Ma, T.; Li, S.; Tian, Y.; Zhu, G. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 16662.
77. Yasir, M.; Šopík, T.; Lovecká, L.; Kimmer, D.; Sedlařík, V. ;*Nanotechnology* **2022**, *33*.
78. Yasir, M.; Asabuwa Ngwabebhoh, F.; Šopík, T.; Ali, H.; Sedlarík, V. ;*J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*.

79. Xing, R.; Wang, W.; Jiao, T.; Ma, K.; Zhang, Q.; Hong, W.; Qiu, H.; Zhou, J.; Zhang, L.; Peng, Q. ;*ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 4948.
80. Aris, N. I. F.; Rahman, N. A.; Wahid, M. H.; Yahaya, N.; Keyon, A. S. A.; Kamaruzaman, S. ;*R. Soc. Open Sci.* **2020**, *7*.
81. Chabalala, M. B.; Al-Abri, M. Z.; Mamba, B. B.; Nxumalo, E. N. ;*Chem. Eng. Res. Des.* **2021**, *169*, 19.
82. Lee, C. G.; Javed, H.; Zhang, D.; Kim, J. H.; Westerhoff, P.; Li, Q.; Alvarez, P. J. J. ;*Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 4285.
83. Kim, S. J.; Hong, B. M.; Park, W. H. ;*Cellulose* **2020**, *27*, 5771.
84. Pagno, V.; Módenes, A. N.; Dragunski, D. C.; Fiorentin-Ferrari, L. D.; Caetano, J.; Guellis, C.; Gonçalves, B. C.; Dos Anjos, E. V.; Pagno, F.; Martinelli, V. ;*J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 104159.
85. Shi, J.; Wu, T.; Teng, K.; Wang, W.; Shan, M.; Xu, Z.; Lv, H.; Deng, H. ;*Mater. Lett.* **2016**, *166*, 26.
86. An, S.; Jo, H. S.; Song, K. Y.; Mali, M. G.; Al-Deyab, S. S.; Yoon, S. S. ;*Nanoscale* **2015**, *7*, 19170.
87. Im, K.; Nguyen, D. N.; Kim, S.; Kong, H. J.; Kim, Y.; Park, C. S.; Kwon, O. S.; Yoon, H. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 10768.
88. Amini, S.; Ebrahimzadeh, H.; Seidi, S.; Jalilian, N. ;*Microchim. Acta* **2020**, *187*.
89. Zhao, R.; Tian, Y.; Li, S.; Ma, T.; Lei, H.; Zhu, G. ;*J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 22559.
90. Peterson, G. W.; Lu, A. X.; Epps, T. H. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 32248.
91. Celebioglu, A.; Yildiz, Z. I.; Uyar, T. ;*Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1.
92. Schäfer, A. I.; Stelzl, K.; Faghih, M.; Sen Gupta, S.; Krishnadas, K. R.; Heißler, S.; Pradeep, T. ;*ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 2942.
93. Shan, H.; Wang, X.; Shi, F.; Yan, J.; Yu, J.; Ding, B. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 18966.
94. Fan, J. P.; Luo, J. J.; Zhang, X. H.; Zhen, B.; Dong, C. Y.; Li, Y. C.; Shen, J.; Cheng, Y. T.; Chen, H. P. ;*Chem. Eng. J.* **2019**, *378*, 122232.
95. Guerra, F.; Attia, M.; Whitehead, D.; Alexis, F. ;*Molecules* **2018**, *23*, 1760.
96. Wei, J.; Jiao, X.; Wang, T.; Chen, D. ;*J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 14577.
97. Makvandi, P.; Iftekhhar, S.; Pizzetti, F.; Zarepour, A.; Zare, E. N.; Ashrafizadeh, M.; Agarwal, T.; Padil, V. V. T.; Mohammadinejad, R.; Sillanpää, M.; Maiti, T. K.; Perale, G.; Zarrabi, A.; Rossi, F. ;*Environ. Chem. Lett.* **2021**, *19*, 583.
98. Haider, S.; Park, S.-Y. ;*J. Memb. Sci.* **2009**, *328*, 90.

99. Razzaz, A.; Ghorban, S.; Hosayni, L.; Irani, M.; Aliabadi, M. ;*J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *58*, 333.
100. Phan, D. N.; Lee, H.; Huang, B.; Mukai, Y.; Kim, I. S. ;*Cellulose* **2019**, *26*, 1781.
101. Karim, M. R.; Aijaz, M. O.; Alharth, N. H.; Alharbi, H. F.; Al-Mubaddel, F. S.; Awual, M. R. ;*Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2019**, *169*, 479.
102. Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Schneider, R.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*New J. Chem.* **2020**, *44*, 13030.
103. Koushkbaghi, S.; Jafari, P.; Rabiei, J.; Irani, M.; Aliabadi, M. ;*Chem. Eng. J.* **2016**, *301*, 42.
104. Feng, Z. Q.; Yuan, X.; Wang, T. ;*Chem. Eng. J.* **2020**, *392*, 123730.
105. Zhang, S.; Shi, Q.; Christodoulatos, C.; Meng, X. ;*Chemosphere* **2019**, *233*, 405.
106. Jamshidifard, S.; Koushkbaghi, S.; Hosseini, S.; Rezaei, S.; Karamipour, A.; Jafari rad, A.; Irani, M. ;*J. Hazard. Mater.* **2019**, *368*, 10.
107. Celebioglu, A.; Topuz, F.; Yildiz, Z. I.; Uyar, T. ;*ACS Omega* **2019**, *4*, 7850.
108. Hua, W.; Zhang, T.; Wang, M.; Zhu, Y.; Wang, X. ;*Chem. Eng. J.* **2019**, *370*, 729.
109. Liu, Y.; Lin, S.; Liu, Y.; Sarkar, A. K.; Bediako, J. K.; Kim, H. Y.; Yun, Y. S. ;*Small* **2019**, *15*, 1.
110. Li, X.; Zhang, C.; Zhao, R.; Lu, X.; Xu, X.; Jia, X.; Wang, C.; Li, L. ;*Chem. Eng. J.* **2013**, *229*, 420.
111. Singh, S.; Kapoor, D.; Khasnabis, S.; Singh, J.; Ramamurthy, P. C. ;*Environ. Chem. Lett.* **2021**, *19*, 2351.
112. Sanaeepur, H.; Ebadi Amooghin, A.; Shirazi, M. M. A.; Pishnamazi, M.; Shirazian, S. ;*Desalination* **2022**, *521*, 115350.
113. Xu, G. R.; Xing, Y. L.; Wang, M.; An, Z. H.; Zhao, H. L.; Xu, K.; Qi, C. H.; Yang, C.; Ramakrishna, S.; Liu, Q. ;*Desalination* **2022**, *528*.
114. Zainab, G.; Babar, A. A.; Ali, N.; Aboalhassan, A. A.; Wang, X.; Yu, J.; Ding, B. ;*J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *561*, 659.
115. Selatile, M. K.; Ray, S. S.; Ojijo, V.; Sadiku, R. ;*RSC Adv.* **2018**, *8*, 37915.
116. Shirazi, M. M. A.; Kargari, A.; Ramakrishna, S.; Doyle, J.; Rajendrian, M.; Ramesh Babu, P. ;*J. Membr. Sci. Res.* **2017**, *3*, 209.
117. Li, Y.; Wong, E.; Mai, Z.; Van der Bruggen, B. ;*J. Memb. Sci.* **2019**, *592*, 117396.
118. Cruz-Silva, R.; Izu, K.; Maeda, J.; Saito, S.; Morelos-Gomez, A.; Aguilar, C.; Takizawa, Y.; Yamanaka, A.; Tejiima, S.; Fujisawa, K.; Takeuchi, K.; Hayashi, T.; Noguchi, T.; Isogai, A.; Endo, M. ;*Nanoscale* **2020**, *12*, 19628.

119. Chen, S.; Liu, Y.; Wang, Y.; Xu, K.; Zhang, X.; Zhong, W.; Luo, G.; Xing, M. ;*Chem. Eng. J.* **2021**, *411*, 128042.
120. Li, K.; Hou, D.; Fu, C.; Wang, K.; Wang, J. ;*J. Environ. Sci.* **2019**, *75*, 277.
121. Li, H.; Shi, W.; Zeng, X.; Huang, S.; Zhang, H.; Qin, X. ;*Sep. Purif. Technol.* **2020**, *230*, 115889.
122. Yu, S.; Li, J.; Dong, J.; Liao, J.; Shen, P.; Liu, C.; Shen, J. ;*ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 889.
123. Matsuura, T. ;*Desalination* **2001**, *134*, 47.
124. Al-Najar, B.; Peters, C. D.; Albuflasa, H.; Hankins, N. P. ;*Desalination* **2020**, *479*, 114323.
125. Fane, A. G.; Wang, R.; Hu, M. X. ;*Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 3368.
126. GOPAL, R.; KAUR, S.; MA, Z.; CHAN, C.; RAMAKRISHNA, S.; MATSUURA, T. ;*J. Memb. Sci.* **2006**, *281*, 581.
127. Shenvi, S. S.; Isloor, A. M.; Ismail, A. F. ;*Desalination* **2015**, *368*, 10.
128. Kim, S.; Heath, D. E.; Kentish, S. E. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 44720.
129. Eykens, L.; De Sitter, K.; Dotremont, C.; Pinoy, L.; Van der Bruggen, B. ;*Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 9333.
130. Lee, J.; Boo, C.; Ryu, W.-H.; Taylor, A. D.; Elimelech, M. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 11154.
131. Rabiee, H.; Khalilpour, K. R.; Betts, J. M.; Tapper, N. In *Polygeneration with Polystorage for Chemical and Energy Hubs*; Elsevier, 2019; pp. 409–458.
132. Hou, D.; Ding, C.; Fu, C.; Wang, D.; Zhao, C.; Wang, J. ;*Desalination* **2019**, *468*, 114068.
133. Sweetman, M.; May, S.; Mebberson, N.; Pendleton, P.; Vasilev, K.; Plush, S.; Hayball, J. ;*C – J. Carbon Res.* **2017**, *3*, 18.
134. Pan, C.-Y.; Xu, G.-R.; Xu, K.; Zhao, H.-L.; Wu, Y.-Q.; Su, H.-C.; Xu, J.-M.; Das, R. ;*Sep. Purif. Technol.* **2019**, *221*, 44.
135. Ravi, J.; Othman, M. H. D.; Matsuura, T.; Ro'il Bilad, M.; El-badawy, T. H.; Aziz, F.; Ismail, A. F.; Rahman, M. A.; Jaafar, J. ;*Desalination* **2020**, *490*, 114530.
136. Ma, H.; Hsiao, B. S. In *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*; Elsevier, 2019; pp. 81–104.
137. Lee, E. J.; An, A. K.; He, T.; Woo, Y. C.; Shon, H. K. ;*J. Memb. Sci.* **2016**, *520*, 145.
138. Gao, N.; Yan, Y. ;*Nanoscale* **2012**, *4*, 2202.

139. Lee, J. G.; Lee, E. J.; Jeong, S.; Guo, J.; An, A. K.; Guo, H.; Kim, J.; Leiknes, T. O.; Ghaffour, N. ;*J. Memb. Sci.* **2017**, *526*, 395.
140. An, A. K.; Lee, E. J.; Guo, J.; Jeong, S.; Lee, J. G.; Ghaffour, N. ;*Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1.
141. Efome, J. E.; Rana, D.; Matsuura, T.; Yang, F.; Cong, Y.; Lan, C. Q. ;*ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 6601.
142. Chen, R.; Liu, J.; Wang, X.; Kong, L.; Feng, L.; Han, J.; Bai, H.; Bao, F. ;*Sep. Purif. Technol.* **2021**, *260*, 118246.
143. Cong, S.; Guo, F. ;*ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 3443.
144. Khayet, M.; García-Payo, M. C.; García-Fernández, L.; Contreras-Martínez, J. ;*Desalination* **2018**, *426*, 174.
145. Yang, H.; Hou, J.; Chen, V.; Xu, Z. ;*Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 13398.
146. Desbureaux, S.; Damania, R.; Rodella, A.-S.; Russ, J.; Zaveri, E. *The Impact of Water Quality on GDP Growth*; World Bank, Washington, DC, 2019.
147. Zhang, Z.; Wu, X.; Kou, Z.; Song, N.; Nie, G.; Wang, C.; Verpoort, F.; Mu, S. ;*Chem. Eng. J.* **2022**, *428*, 131133.

## SOBRE OS AUTORES



**AUGUSTO DUARTE ALVARENGA:** Bacharel em Biotecnologia pela Universidade Federal de Alfnas (Unifal), mestre em Ciências Ambientais pela Unifal e Doutor em Biotecnologia pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em parceria com o Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação. Atualmente é Pós Doutor na Embrapa Instrumentação atuando na síntese de diferentes materiais carbonáceos e nanofibras compósitas com aplicações ambientais.

<http://lattes.cnpq.br/8188353615194095>



**ANA LAURA MARTINS MULKSON ALVES:** Bacharel em Química com ênfase em Química Tecnológica (2017) pela Universidade Federal Fluminense (UFF) no Instituto de Ciências Exatas (ICEX) e mestrado em Química (2021) pela Universidade Federal de Itajubá (Unifei). Atualmente é doutoranda em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Atua no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) da Embrapa Instrumentação na síntese e caracterização de MOFs e nanofibras compósitas para aplicações ambientais com eficiência na remoção de poluentes em sistemas aquosos.

<http://lattes.cnpq.br/1324806626095208>



**RAFAELA DA SILVEIRA ANDRE:** Bacharel em Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2010), concluiu o mestrado em Química em 2013 e o doutorado também em Química em 2017 ambos pelo Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar. Durante o doutorado fez estágio de pesquisa na Universidade de Connecticut (UConn – Storrs). Atualmente realiza pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação. No período de 2019-2020 realizou pós-doutorado no Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT – Cambridge). Tem experiência na área de química e ciências dos materiais, especialmente em síntese e processamento de nanopartículas e nanofibras poliméricas e cerâmicas para aplicação em sensores.

<http://lattes.cnpq.br/4843978824084924>



**RODRIGO SCHNEIDER:** Recebeu seu diploma de Bacharel em Química em 2016 pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), o título de Mestre em Química em 2018 pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e o título de Doutor em Química pela UFSCar onde desenvolveu seu projeto no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação, sob orientação do Dr. Daniel Souza Correa. Durante o Doutorado ele realizou estágio no exterior na State University of New York, Buffalo/NY (EUA), sob orientação do Dr. Haiqing Lin. Suas áreas de pesquisa de interesse incluem a síntese e caracterização de dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) e de nanofibras compósitas obtidas por electrospinning.

<http://lattes.cnpq.br/8667292843233423>



**LUIZA AMIM MERCANTE:** Possui graduação (2008) e doutorado (2013) em Química pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Fez estágio de pesquisa (*visiting scholar*) durante o doutorado na Universidade de Massachusetts (UMASS – Amherst/USA). Realizou pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação e no Instituto Catalão de Nanociência e Nanotecnologia (ICN2 – Barcelona/Espanha). É professora do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) desde 2019. Desenvolve pesquisas na área de química de (nano)materiais, com ênfase no desenvolvimento de materiais nanoestruturados para aplicações biomédicas e ambientais.  
<http://lattes.cnpq.br/4746829076971556>



**DANIEL SOUZA CORRÊA:** Possui graduação em Engenharia de Materiais (2004) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (2009) pela Universidade de São Paulo (USP), e pós-doutorado no Instituto de Física de São Carlos – USP (2010). Fez estágio de pesquisa (*visiting scholar*) durante o doutorado na Harvard University (USA) e durante a graduação na Friedrich-Schiller-University, Jena (Alemanha). É Pesquisador A da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) desde 2010, atuando na unidade Embrapa Instrumentação, e atualmente Chefe de P&D desta unidade. É bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq desde 2012, e também atua como professor orientador credenciado em programas de pós-graduação na UFSCar e na USP. É Editor Associado de 3 revistas científicas internacionais. Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com foco em polímeros e nanomateriais compósitos para aplicações na agricultura, meio ambiente e biotecnologia.  
<http://lattes.cnpq.br/0461451015026948>