

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PRODUTOS E
PROCESSOS**

POLIANA VICENTE MARTINS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS
CONTENDO MOF DE COBRE COM POTENCIAL USO NO TRATAMENTO
DE EFLUENTES**

BELO HORIZONTE

2022

POLIANA VICENTE MARTINS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS
CONTENDO MOF DE COBRE COM POTENCIAL USO NO TRATAMENTO
DE EFLUENTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Orientador: Profa. Dr(a). Luzia Sergina de Franca Neta

Co-orientador: Prof. Dr(a). Raquel Vieira Mambrini

BELO HORIZONTE

2022

Martins, Poliana Vicente.
M386p Produção e caracterização de membranas híbridas contendo MOF de cobre com potencial uso no tratamento de efluentes / Poliana Vicente Martins. – 2022.
143 f. : il.
Orientadora: Luzia Sergina de Franca Neta.
Coorientadora: Raquel Vieira Mambrini.

Dissertação (mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, Belo Horizonte, 2022.
Bibliografia.

1. Membranas (Tecnologia). 2. Redes metalorgânicas. 3. Cobre. 4. Águas residuais - Purificação. I. Franca Neta, Luzia Sergina. II. Mambrini, Raquel Vieira. III. Título.

CDD: 660.28424

Ficha elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG
Bibliotecário: Wagner Oliveira Braga - CRB6-3261

POLIANA VICENTE MARTINS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS CONTENDO MOF
DE COBRE COM POTENCIAL USO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES**

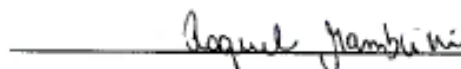
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Belo Horizonte, 18 de novembro de 2022.

Aprovada pela Banca Examinadora:



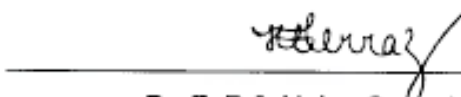
Profª. Drª. Luzia Sergina de França Neta (Orientadora)



Profª. Drª Raquel Vieira Mambrini (Coorientadora)



Profª. Drª. Aline Bruna da Silva



Profª. Drª. Helen Conceição Ferraz

RESUMO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS CONTENDO MOF DE COBRE COM POTENCIAL USO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os processos de separação por membranas (PSM) são classificados como uma tecnologia promissora em função da sua viabilidade técnica e econômica. Os PSM apresentam limitações inerentes ao processo de separação devido à polarização de concentração e a formação de incrustação sobre a superfície da membrana. Visando minimizar essas limitações e ampliar seu desempenho de separação, tem sido observado o desenvolvimento de membranas híbridas, mediante a incorporação de partículas inorgânicas na matriz polimérica da membrana. Devido às suas características excêntricas, as redes metalorgânicas (MOFs), uma classe de materiais porosos, têm sido amplamente empregados na produção de membranas híbridas aprimorando as propriedades de separação. Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar membranas híbridas contendo matriz polimérica constituída de polieterimida (PEI) impregnadas com MOF à base do ligante 1,4-benzenodicarboxilato (bdc) e Cu(II). As membranas híbridas obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG), e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As membranas híbridas foram analisadas quanto à hidrofobicidade por medidas de ângulos de contato, estabilidade frente um ambiente oxidante, medições de porosidade e seus desempenhos quanto ao fluxo de permeação. As membranas foram submetidas a um teste de oxidação para investigar sua atividade como catalisadores ativando o H_2O_2 na remoção do azul de metileno. As membranas híbridas apresentaram um maior percentual de remoção quando comparadas às membranas contendo apenas PEI, evidenciando sua atividade catalítica. Além de indicar uma boa dispersão da MOFCu na matriz polimérica, sendo esse um ponto importante na produção de membranas híbridas. A membrana híbrida com maior teor de MOFCu apresentou caráter hidrofílico mais acentuado $61,7^\circ$ e maior permeabilidade hidráulica $49,01 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$. Diante disso, incorporar MOF na matriz polimérica teve resultados positivos para produção das membranas híbridas.

Palavras-chaves: Processo de separação por membranas, Membranas híbridas, cobre, tratamento de efluente

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYBRID MEMBRANES CONTAINING COPPER MOF WITH POTENTIAL USE IN WASTEWATER TREATMENT

Membrane separation processes (PSM) are classified as a promising technology due to their technical and economic viability. PSM present inherent limitations to the separation process due to concentration polarization and scale formation on the membrane surface. In order to minimize these limitations and increase their separation performance, the development of hybrid membranes has been observed, through the incorporation of inorganic particles in the polymer matrix of the membrane. Due to their eccentric characteristics, metalorganic networks (MOFs), a class of porous materials, have been widely used in the production of hybrid membranes improving the separation properties. Given the above, the present work aims to synthesize hybrid membranes containing a polymeric matrix consisting of polyetherimide (PEI) impregnated with MOF based on the ligand 1,4-benzenedicarboxylate (bdc) and Cu(II). The hybrid membranes obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared absorption spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG), and scanning electron microscopy (SEM). The hybrid membranes were analyzed for hydrophobicity by measuring contact angles, stability against an oxidizing environment, porosity measurements and their performance in terms of permeation flux. The membranes were submitted to an oxidation test to investigate their activity as catalysts activating H₂O₂ in the removal of methylene blue. Hybrid membranes showed a higher percentage of removal when compared to membranes containing only PEI, evidencing its catalytic activity. In addition to indicating a high dispersion of MOFCu in the polymer matrix, which is an important point in the synthesis of hybrid membranes. The hybrid membrane with the highest content of MOFCu showed a more pronounced hydrophilic character and greater hydraulic permeability. Therefore, incorporating MOF into the polymeric matrix had positive results for the synthesis of hybrid membranes.

Keywords: Membrane separation process, Hybrid membranes, copper, effluent treatment

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM PSM.....	18
FIGURA 2.	MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS	21
FIGURA 3.	CONFIGURAÇÕES USADAS NA PRODUÇÃO DE MEMBRANAS	22
FIGURA 4.	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA INTERFACE FILME/BANHO.....	24
FIGURA 5.	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO FENÔMENO POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO.....	27
FIGURA 6.	FLUXO PERMEADO EM FUNÇÃO DO TEMPO. DIFERENÇA ENTRE POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO E INCRUSTAÇÃO (<i>FOULING</i>).....	27
FIGURA 7.	TERMINOLOGIA HIERÁRQUICA RECOMENDADA PELA IUPAC.....	30
FIGURA 8.	ESQUEMA DE FORMAÇÃO DE UMA MOF.....	30
FIGURA 9.	DIMENSÕES DE MOFS	31
FIGURA 10.	REPRESENTAÇÃO DA SÍNTESE E ESTRUTURA DA MOF-5.....	32
FIGURA 11.	ESTRUTURA DE LIGANTES ORGÂNICOS AMPLAMENTE EMPREGADOS NA PREPARAÇÃO DE MOFS	33
FIGURA 12.	ÁREAS DE APLICAÇÃO DAS MOFS	34
FIGURA 13.	ESQUEMA DE UMA MEMBRANA DE MATRIZ MISTA	35
FIGURA 14.	NÚMERO DE PUBLICAÇÕES COM BASE NA PALAVRA-CHAVE “MEMBRANA DE MATRIZ MISTA” NA BASE DE DADOS WEB OF SCIENCE DESDE 2001	36
FIGURA 15.	ESTRUTURAS DAS MOFS MAIS USADA EM MMM PARA TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUAL: (A) UIO-66; (B) MIL-101(CR); (C) MIL-125; (D) MIL-53(AL); (E) ZIF-8; (F) ZIF-11; (G) ZIF-67; (H) ZIF-68; (I) ZIF-71	40
FIGURA 16.	ESTRUTURA QUÍMICA DO CORANTE AZUL DE METILENO.....	43
FIGURA 17.	POSSÍVEIS ROTAS DOS CORANTES NO MEIO AMBIENTE	43
FIGURA 18.	CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAL.....	44
FIGURA 19.	ESQUEMA DE SÍNTESE DA MOFCU	52
FIGURA 20.	METODOLOGIA DE ATIVAÇÃO DOS POROS DA MOFCU	53
FIGURA 21.	ESQUEMA DO PREPARO DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA.....	54

FIGURA 22. ESQUEMA REPRESENTATIVO DO PROCESSO DE ESPALHAMENTO PARA OBTENÇÃO DA MEMBRANA POLIMÉRICA E MISTA.....	55
FIGURA 23. FILMES POLIMÉRICOS OBTIDOS APÓS PRODUÇÃO	56
FIGURA 24. DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO.....	58
FIGURA 25. ESQUEMA REPRESENTATIVO DA UNIDADE DE PERMEAÇÃO	60
FIGURA 26. CÉLULA DE ACRÍLICO UTILIZADA NOS ENSAIOS DE PERMEAÇÃO...	60
FIGURA 27. MOFCU SINTETIZADA A PARTIR DOS PRECURSORES BDC E COBRE(II).....	64
FIGURA 28. ESTRUTURA PROPOSTA PARA MOF OMS-CU(BDC).....	66
FIGURA 29. MEMBRANAS PURAS $M_{0(0,1)}$ SINTETIZADAS NOS TEMPOS 0, 30 E 60 SEGUNDOS (RESPECTIVAMENTE DA ESQUERDA PARA DIREITA $M_{0(0,1)-0S}$ / $M_{0(0,1)-30S}$ / $M_{0(0,1)-60S}$).....	67
FIGURA 30. ESTRUTURA QUÍMICA DO POLÍMERO POLIETERIMIDA.....	67
FIGURA 31. MEMBRANAS HÍBRIDAS: A) $M_{0,1}$ SINTETIZADAS NOS TEMPOS 0, 30 E 60 SEGUNDOS (RESPECTIVAMENTE DA ESQUERDA PARA DIREITA $M_{0,1-0S}$ / $M_{0,1-30S}$ / $M_{0,1-60S}$). B) $M_{0,5}$ SINTETIZADAS NOS TEMPOS 0, 30 E 60 SEGUNDOS (RESPECTIVAMENTE DA ESQUERDA PARA DIREITA $M_{0,5-0S}$ / $M_{0,5-30S}$ / $M_{0,5-60S}$).....	69
FIGURA 32. MEMBRANA HÍBRIDAS M_{5-30S} SINTETIZADA NO TEMPO 30 SEGUNDOS.....	70
FIGURA 33. EM (A) - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR POLICRISTAIS DA MOFCU E PADRÃO SIMULADO PARA UMA ESTRUTURA ISORRETICULAR À BASE DO LIGANTE (MEO)2-BDC E COBRE(II) A PARTIR DA SUA ESTRUTURA DETERMINADA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR MONOCRISTAL. (B) - VISUALIZAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA DA IR-MOF DE COBRE(II) DESTACANDO O NÓ DA MOF	72
FIGURA 34. PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA A MOFCU E AS MEMBRANAS SINTETIZADAS	73
FIGURA 35. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA A MOFCU COMPARADA COM O PRÉ-LIGANTE H_2BDC E O PRECURSOR DE COBRE	74
FIGURA 36. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA A MOFCU E AS MEMBRANAS SINTETIZADAS	76
FIGURA 37. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA PARA A MOFCU E AS MEMBRANAS SINTETIZADAS.....	78

FIGURA 38. IMAGENS DE MEV DA MOFCU COM AUMENTOS DE A) 100X, B) 500X, C) 1000X, D) 3000X, E) 10000X E F) 20000X	81
FIGURA 39. IMAGENS DE MEV DA MEMBRANA PURA $M_{0(0,1)-0S}$. EM A) SUPERFÍCIE COM AUMENTO DE 1000X. SEGUIDA DA SEÇÃO TRANSVERSAL EM DIFERENTES AUMENTOS: B) 80X, C)300X E D)100X	82
FIGURA 40. IMAGENS DE MEV DA MEMBRANA PURA $M_{0(0,1)-30S}$. EM A) SUPERFÍCIE COM AUMENTO DE 600X. SEGUIDA DA SEÇÃO TRANSVERSAL EM DIFERENTES AUMENTOS: B) 80X, C)300X E D)100X	83
FIGURA 41. IMAGENS DE MEV DA MEMBRANA PURA $M_{0(0,1)-60S}$. EM A) SUPERFÍCIE COM AUMENTO DE 1000X. SEGUIDA DA SEÇÃO TRANSVERSAL EM DIFERENTES AUMENTOS: B) 200X, C)500X E D)100X	83
FIGURA 42. IMAGENS DE MEV DA MEMBRANA HÍBRIDA $M_{0,1-0S}$. EM A) SUPERFÍCIE COM AUMENTO DE 1000X. SEGUIDA DA SEÇÃO TRANSVERSAL EM DIFERENTES AUMENTOS: B) 200X, C)500X E D)100X	84
FIGURA 43. IMAGENS DE MEV DA MEMBRANA HÍBRIDA $M_{0,1-30S}$. EM A) SUPERFÍCIE COM AUMENTO DE 1000X. SEGUIDA DA SEÇÃO TRANSVERSAL EM DIFERENTES AUMENTOS: B) 200X, C)500X E D)100X	84
FIGURA 44. IMAGENS DE MEV DA MEMBRANA HÍBRIDA $M_{0,1-60S}$. EM A) SUPERFÍCIE COM AUMENTO DE 1000X. SEGUIDA DA SEÇÃO TRANSVERSAL EM DIFERENTES AUMENTOS: B) 200X, C)350X E D)500X	85
FIGURA 45. IMAGENS DE MEV DA MEMBRANA HÍBRIDA $M_{0,5-0S}$. EM A) SUPERFÍCIE COM AUMENTO DE 1000X. SEGUIDA DA SEÇÃO TRANSVERSAL EM DIFERENTES AUMENTOS: B) 200X, C)500X E D)1000X	85
FIGURA 46. IMAGENS DE MEV DA MEMBRANA HÍBRIDA $M_{0,5-30S}$. EM A) SUPERFÍCIE COM AUMENTO DE 1000X. SEGUIDA DA SEÇÃO TRANSVERSAL EM DIFERENTES AUMENTOS: B) 200X, C)500X E D)1000X	86
FIGURA 47. IMAGENS DE MEV DA MEMBRANA HÍBRIDA $M_{0,5-60S}$. EM A) SUPERFÍCIE COM AUMENTO DE 1000X. SEGUIDA DA SEÇÃO TRANSVERSAL EM DIFERENTES AUMENTOS: B) 200X, C)500X E D)1000X	86
FIGURA 48. IMAGENS DE MEV DA MEMBRANA HÍBRIDA M_{5-30S} . EM A) SUPERFÍCIE COM AUMENTO DE 1000X. SEGUIDA DA SEÇÃO TRANSVERSAL EM DIFERENTES AUMENTOS: B) 500X, C)800X E D)1000X	87
FIGURA 49. IMAGENS DE MEV DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA MEMBRANA PURA $M_{0(0,1)-0S}$ COM AUMENTO DE 300X	88

FIGURA 50. IMAGENS DA ANÁLISE DE EDS DAS MEMBRANAS PURAS: $M_{0(0,1)-0S}/M_{0(0,1)-30S}/M_{0(0,1)-60S}$	90
FIGURA 51. IMAGENS DA ANÁLISE DE EDS DAS MEMBRANAS HÍBRIDAS: $M_{0,1-0S}/M_{0,1-30S}/M_{0,1-60S}$	91
FIGURA 52. IMAGENS DA ANÁLISE DE EDS DAS MEMBRANAS HÍBRIDAS: $M_{0,5-0S}/M_{0,5-30S}/M_{0,5-60S}$	91
FIGURA 53. IMAGENS DA ANÁLISE DE EDS DA MEMBRANA HÍBRIDA: M_{5-30S}	92
FIGURA 54. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO ANTES E APÓS TESTE DE ESTABILIDADE PARA MOFCU E MEMBRANAS: A) MOFCU, B) $M_{0(0,1)-0S}$, C) $M_{0,1-0S}$ E D) $M_{0,5-0S}$	94
FIGURA 55. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA ANTES E APÓS O TESTE DE ESTABILIDADE PARA AS MEMBRANAS: A) M_{0-0S} , B) $M_{0,1-0S}$ E C) $M_{0,5-0S}$	96
FIGURA 56. ÂNGULO DE CONTATO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	97
FIGURA 57. POROSIDADE DAS MEMBRANAS PREPARADAS.....	99
FIGURA 58. EQUAÇÕES DA RETA PARA AS MEMBRANAS $M_{0,5-30S}$ E M_{5-30S}	102
FIGURA 59. CINÉTICA DE REMOÇÃO DE AM PARA OS MATERIAIS, ADSORÇÃO (A) E OXIDAÇÃO (B).....	105
FIGURA 60. CINÉTICA DE REMOÇÃO DE AM PARA AS MEMBRANAS INTEIRAS, ADSORÇÃO (A) E OXIDAÇÃO (B)	109
FIGURA 61. CINÉTICA DE REMOÇÃO DE AM PARA AS MEMBRANAS $M_{0,5-0S}$, $M_{0,5-30S}$ E $M_{0,5-60S}$, ADSORÇÃO (A) E OXIDAÇÃO (B)	111
FIGURA 62. CINÉTICA DE REMOÇÃO DE AM PARA AS MEMBRANAS M_{5-30S} E $M_{SAL(CU)-30S}$, ADSORÇÃO (A) E OXIDAÇÃO (B)	112
FIGURA 63. REUSO DA MEMBRANA $M_{0,5-0S}$ NA OXIDAÇÃO DE AM	114
FIGURA 64. ESPECTROS DE MASSA ESI NO MODO ÍON POSITIVO DO PADRÃO MB (50 PPM) E APÓS 3 H DE REAÇÃO NA PRESENÇA DOS MATERIAIS E COM H_2O_2	115
FIGURA 65. PROPOSTA DOS PRINCIPAIS INTERMEDIÁRIOS ENVOLVIDOS NA OXIDAÇÃO DO AZUL DE METILENO	116

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	20
TABELA 2. APLICAÇÕES DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS ..	25
TABELA 3. RESUMO DAS QUATRO ROTAS GERAIS DE PRODUÇÃO DE MMM.....	37
TABELA 4. PRINCIPAIS MOFS USADAS EM MMM E SUAS APLICAÇÕES NO TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUAL.....	41
TABELA 5. VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAL.....	45
TABELA 6. COMPOSIÇÕES DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS	54
TABELA 7. PERDAS DE MASSA DOS MATERIAIS	79
TABELA 8. ESPESSURA DAS MEMBRANAS PREPARADAS.....	101
TABELA 9. PERMEABILIDADE HIDRÁULICA PARA AS MEMBRANAS $M_{0,5-30S}$ E M_{5-30S}	102
TABELA 10. REMOÇÃO DO CORANTE AM	105
TABELA 11. ADSORÇÃO DE AM POR DIFERENTES MOFS	107
TABELA 12. REMOÇÃO DO CORANTE AM PARA AS MEMBRANAS PICOTADAS E INTEIRAS.....	109
TABELA 13. REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO.....	111
TABELA 14. REMOÇÃO DO CORANTE AM MEMBRANAS M_{5-30S} E $M_{SAL(CU)-30S}$	113

LISTA DE ABREVIações

- ΔC - Gradiente concentração;
- ΔE - Gradiente de potencial elétrico;
- ΔP - Gradiente de pressão;
- $\Delta \mu$ - Gradiente de potencial químico;
- θ - ângulo de contato;
- AM - Azul de metileno;
- BDC - 1,4-benzenodicarboxilato;
- CEs - Contaminantes emergentes;
- DMF - N,N-dimetilformamida;
- DRX - Difração de raios X;
- FTIR - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho;
- IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada;
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura;
- MMM - Membranas de matriz mista;
- MOF - Metal-Organic Frameworks;
- MOFCu - MOF à base de cobre e tereftalato;
- NMP - N-metil-2-pirrolidona;
- PEI - Polieterimida;
- POAs - Processos oxidativos avançados;
- PSM - Processos de separação por membranas;
- SBUs - Secondary building units;
- TG - Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. OBJETIVO	16
1.1.1. <i>Objetivo geral</i>	16
1.1.2. <i>Objetivo específico</i>	16
2. REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1. PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	18
2.1.1. <i>Classificação dos processos de separação por membrana</i>	19
2.1.2. <i>Morfologia, composição e arranjo das membranas seletivas</i>	20
2.2. PRODUÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICA POR INVERSÃO DE FASES	23
2.3. APLICAÇÃO E LIMITAÇÕES DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA ...	25
2.4. REDES METALORGÂNICAS (METAL-ORGÂNIC FRAMEWORKS)	29
2.5. MEMBRANAS HÍBRIDAS CONTENDO REDES METALORGÂNICA.....	34
2.5.1. <i>Membranas híbridas baseadas em MOFs para o tratamento de águas residuais</i>	39
2.6. CORANTES ORGÂNICOS.....	42
3. METODOLOGIA	51
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1.1. <i>Síntese da rede metalorgânica baseada em Cobre</i>	51
3.1.2. <i>Produção das membranas mistas</i>	53
3.2. CARACTERIZAÇÕES	57
3.2.1. <i>Difração de raios X por policristais (DRX)</i>	57
3.2.2. <i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)</i>	57
3.2.3. <i>Análise termogravimétrica (TG)</i>	57
3.2.4. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	57
3.2.5. <i>Verificação da estabilidade dos materiais</i>	58
3.2.6. <i>Ângulo de contato</i>	58
3.2.7. <i>Determinação da porosidade</i>	59
3.3. DETERMINAÇÃO DA PERMEABILIDADE HIDRÁULICA DAS MEMBRANAS HÍBRIDAS	59
3.4. APLICAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS PARA REMOÇÃO DE CORANTE .	61
3.4.1. <i>Remoção do corante Azul de metileno</i>	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64

4.1. PRODUÇÃO	64
4.1.1. Síntese da MOFCu.....	64
4.1.2. Produção das membranas	66
4.2. CARACTERIZAÇÕES	71
4.2.1. Difração de raios X (DRX).....	71
4.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	74
4.2.3. Análise termogravimétrica (TG)	77
4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	81
4.2.5. Verificação da estabilidade dos materiais	93
4.2.6. Ângulo de contato.....	96
4.2.7 Medições de porosidade	99
4.3. DETERMINAÇÃO DA PERMEABILIDADE HIDRÁULICA DAS MEMBRANAS	
HÍBRIDAS.....	101
4.4.1. Remoção do corante Azul de metileno.....	104
5. CONCLUSÕES	119
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
ANEXO	136

Capítulo 1

Introdução e Objetivo

1. INTRODUÇÃO

Os processos de separação por membranas (PSM) têm se tornado uma tecnologia cada vez mais utilizada no âmbito industrial por apresentar seletividade, possibilidade de ter sistemas compactos e de operação simples.^{1,2} Podem ser construídos de forma modular, portanto, adaptáveis à escala do processo. São vantajosos devido ao menor consumo de energia, principalmente por não exigirem mudança de fase e pela possibilidade de operar em baixas pressões.^{3,4}

No entanto, os PSM, principalmente os processos que utilizam membranas poliméricas, apresentam limitações inerentes ao processo de separação. Fatores que afetam o desempenho de separação, como o fenômeno de polarização de concentração e a formação de incrustação que podem comprometer a vida útil da membrana. Além disso as membranas poliméricas possuem dificuldade em alcançar elevada seletividade e permeabilidade simultaneamente durante o processo de separação.^{1,3,5}

Deste modo, visando aprimorar o desempenho de separação das membranas poliméricas, as membranas híbridas surgiram como uma alternativa promissora na área.^{6,7} São uma classe de membranas compostas formadas a partir da dispersão de um material inorgânico, em forma de partículas, na matriz polimérica. A modificação com micro/nanopartículas altera o mecanismo de formação, composição de fase e canais de transporte dessas membranas.²

Contudo, às membranas híbridas fornecem propriedades de separação que maximiza a seletividade e a permeabilidade.⁸ A presença das partículas inorgânicas atribui a essas membranas um caráter hidrofílico mais acentuado, portanto são menos suscetíveis a incrustação. Além da possibilidade de ampliar sua aplicação, já que podem ser projetadas para separação específica.⁹

Dentre os materiais destacados para atribuir valor agregado às membranas poliméricas, as redes metalorgânicas (MOFs) atraíram ampla atenção no campo. Uma classe em ascensão de materiais porosos, as MOFs possuem características que tornam esses materiais ótimos adsorventes e catalisadores, portanto aptos para esta aplicação.^{10,11}

O processo de separação por membranas híbridas é uma tecnologia em potencial, pois apresenta boas propriedades de separação. Além de ser uma alternativa inovadora para um crescimento sustentável.¹² É considerado apto para remediação ambiental de

corantes orgânicos. Uma classe de poluente emergente que têm sido amplamente encontrados em águas superficiais por efeito das atividades humanas e industriais.⁴ A presença dos corantes em efluentes podem causar danos à saúde humana e ao meio ambiente. No entanto, as estações de tratamento tradicionais não são capazes de removê-los de forma eficaz.^{5,13} E dentre as várias técnicas proposta o processo de separação por membranas têm sido cogitado.

1.1. Objetivo

1.1.1. *Objetivo geral*

Produzir membranas híbridas contendo como polímero base a polieterimida e a rede metalorgânica à base de Cobre e Tereftalato (MOFCu).

1.1.2. *Objetivo específico*

- Sintetizar a rede metalorgânica à base do ligante 1,4-benzenodicarboxilato (bdc) e cobre(II), MOFCu.
- Produzir as membranas híbridas com configuração matriz mista, à base do polímero polieterimida (PEI) e da MOFCu por meio da técnica de inversão de fase.
- Caracterizar a rede metalorgânica de cobre (MOFCu) por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Caracterizar as membranas híbridas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Avaliar a hidrofobicidade por medidas de ângulo de contato, estabilidade em meio aquoso na presença de um ambiente oxidante, porosidade e quanto a permeabilidade hidráulica das membranas.
- Investigar a capacidade catalítica da MOFCu, e sua atividade e estabilidade após incorporada nas membranas híbridas, aplicadas no POA do tipo Fenton heterogêneo para degradação do corante Azul de metileno (AM), usado como poluente modelo.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2. REVISÃO DA LITERATURA

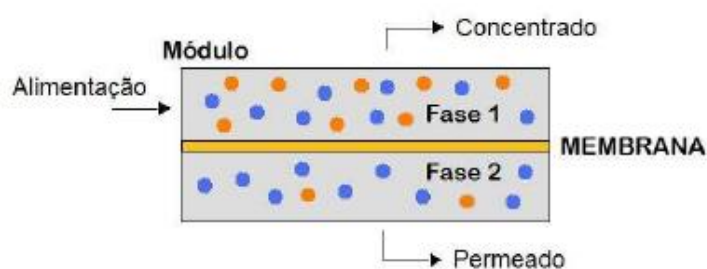
2.1. Processo de separação por membranas

As operações unitárias de separação são fundamentais na indústria, pois são responsáveis pela obtenção dos produtos de interesse, separando-os das matrizes que o contém. Os processos de separações clássicos como destilação, adsorção, centrifugação, extração por solvente e cristalização são tecnologias já estabelecidas e possuem suas viabilidades de aplicação, no entanto, dependendo de sua aplicação demandam um elevado custo energético associado à complexidade operacional.^{14,15}

Nos últimos anos, os processos de separação por membranas (PSM), têm se destacado por ser uma operação unitária de sistemas compactos, capazes de operar a temperatura ambiente, baixas pressões e de fácil operação. As membranas podem se apresentar na conformação plana ou cilíndrica. São arranjadas sem vasos de separação dando origem aos módulos planos, tubulares ou de fibra oca que são inseridos nos sistemas de permeação.^{9,16,17}

De uma forma geral, a membrana é definida como uma barreira semipermeável (Figura 1), que atua na interface entre duas fases, promovendo a separação via exclusão das espécies presente.^{12,18}

Figura 1. Representação esquemática de um PSM



Fonte: (ADAPTADA-XIANG,2021)¹⁹

No processo de separação por membranas (PSM), Figura 1 representado o processo com membranas porosas, a membrana está posicionada no interior de um módulo de permeação separando duas fases (fase 1 e fase 2). O produto de interesse, corrente de alimentação, a ser separado é inserido (fase 1) no módulo de permeação, ao

entrar em contato com a membrana, os componentes que se apresentarem maior que o tamanho de poro da membrana serão excluídos dando origem a corrente de concentrado, e os compostos que se apresentarem menor que o poro da membrana passarão pela mesma dando origem a corrente de permeado.^{20,21}

O desempenho de um PSM, de modo geral, é influenciado pelos parâmetros da membrana permeabilidade e seletividade. O evento permeabilidade, pode ser interpretado como grau de facilidade que a membrana impõe à passagem de um determinado solvente. E seletividade como à capacidade de retenção da membrana a determinado componente presente na solução a ser separada. Portanto é interessante para uma membrana maximizar esses parâmetros, pois, elevada seletividade pressupõe um processamento com menos etapas e elevada permeabilidade implica maior produtividade da membrana. Contudo são fatores que determinam a economia dos processos de separação.^{1,22,23}

2.1.1. Classificação dos processos de separação por membrana

No processo de separação por membrana é necessária uma força motriz que irá auxiliar no transporte dos componentes através da membrana. É utilizado como força motriz o gradiente de potencial químico ($\Delta\mu$), normalmente expresso em termos do gradiente de pressão (ΔP) e de concentração (ΔC); e o gradiente de potencial elétrico (ΔE). Conforme o tipo de força motriz empregada e a morfologia da membrana é estabelecido o tipo de processo de separação por membrana.^{15,21} A Tabela 1 relaciona o processo de separação com a morfologia da membrana e a força motriz.^{20,22,23}

Tabela 1. Principais características dos processos de separação por membranas

PROCESSO	TIPO DE MEMBRANA	FORÇA MOTRIZ DA SEPARAÇÃO
MICROFILTRAÇÃO	Membrana porosa	$\Delta P = 0,5 - 2 \text{ atm.}$
ULTRAFILTRAÇÃO	Membrana porosa	$\Delta P = 1 - 7 \text{ atm}$
NANOFILTRAÇÃO	Membrana porosa	$\Delta P = 5 - 25 \text{ atm}$
OSMOSE INVERSA	Membrana Densa	$\Delta P = 15 - 80 \text{ atm}$
SEPARAÇÃO DE GASES	Membrana Densa	$\Delta P = \Delta C$
PERVAPORAÇÃO	Membrana Densa	Pressão de vapor
DIÁLISE	Membrana Densa	ΔC
ELETRODIÁLISE	Membrana Densa	ΔE

De acordo com a Tabela 1 acima, os processos se distinguem quanto ao tipo de membrana utilizada na separação e quanto a força motriz utilizada. Dessa forma, com a diversidade dos PSM consegue-se abranger a separação de moléculas de diferentes tamanhos, o que permite uma ampla área de aplicação.

2.1.2. Morfologia, composição e arranjo das membranas seletivas

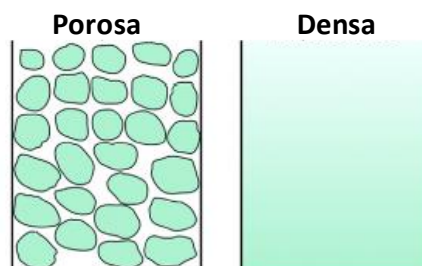
As membranas podem ser classificadas quanto a morfologia, a sua composição química e ao seu arranjo no interno dos módulos de permeação.

As membranas são classificadas morfologicamente, de acordo com sua característica superficial, sendo classificadas como membranas densas ou porosas. Membranas porosas possuem poros fixos e membranas densas não há eventualmente presença de poros fixos.^{15,24} As membranas densas e porosas possuem morfologias distintas e podem ser classificadas como isotrópicas ou anisotrópicas. Membranas isotrópicas também denominadas simétricas, possuem ao longo de toda estrutura transversal a mesma característica morfológica; já as membranas anisotrópicas ou assimétricas, resultam da presença de uma fina camada superficial contendo pequenos poros ou até mesmo uma camada densificada denominada de “pele” suportada por uma estrutura macroporosa que confere estabilidade mecânica para a membrana. As

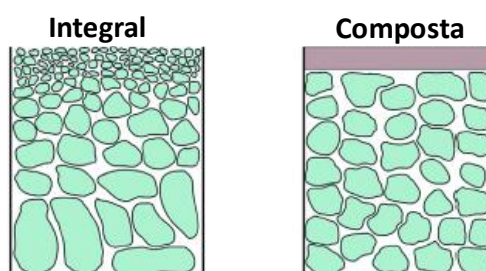
membranas anisotrópicas podem ser anisotrópicas integral quando formada pelo mesmo material, ou anisotrópica composta quando constituída por materiais diferentes (Figura 2).^{20,25}

Figura 2. Morfologia das membranas

Membranas isotrópicas (simétricas)



Membranas anisotrópicas (assimétricas)



Fonte: (NORFAZLIANA, 2018)²⁰

As membranas podem ser classificadas quanto ao tipo de material usado em sua produção. São denominadas membranas orgânicas, as membranas produzidas por materiais poliméricos e membranas inorgânicas as produzidas a partir de materiais cerâmicos ou metálicos.^{18,26} As duas categorias de materiais utilizados para produção das membranas possuem características positivas e negativas quanto ao seu uso. As membranas inorgânicas podem operar em elevadas temperaturas, possuem elevada permeabilidade hidráulica e seletividade, boa estabilidade química, elevada vida útil e facilidade de limpeza. No entanto, não apresentam elevada estabilidade mecânica além de apresentar um elevado custo de produção.^{18,27}

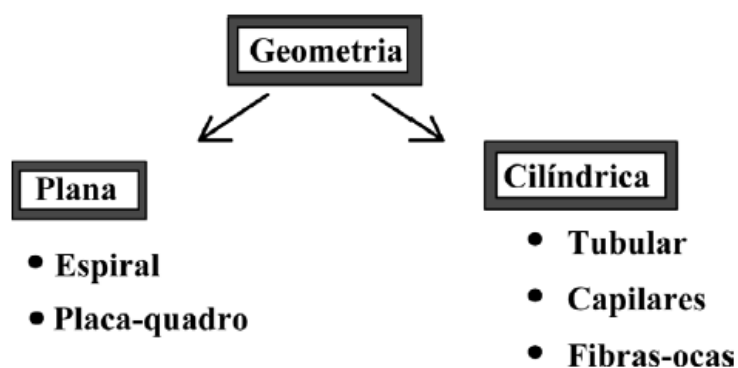
As membranas obtidas a partir de materiais poliméricos são versáteis e podem ser sintetizadas com características químicas e físicas específicas, possuem facilidade de processamento, elevada capacidade de produção em larga escala e baixo custo operacional. Entretanto, apresentam como desvantagens baixa estabilidade térmica e

química quando comparadas as membranas inorgânicas, além da dificuldade em alcançar elevados valores de permeabilidade e seletividade. Apesar das limitações, as membranas poliméricas atualmente se apresentam de forma predominante no mercado industrial.^{6,11}

Os polímeros mais usuais na produção de membranas poliméricas são: celulose, etilceluloses, poliamidas, polietileno (PE), fluoreto de polivinilideno (PVDF), polietersulfona (PES) e polissulfonas (PSf) por apresentarem boa estabilidade térmica e oxidativa; também resistência mecânica e química.^{12,27}

Quanto a geometria, é possível produzir membranas com a geometria plana inseridas em módulos de permeação com a configuração em espiral ou placa-quadro (Figura 3); já para geometria cilíndrica os módulos de permeação são classificados como tubular, capilar ou fibra-ocas.^{22,24} Membranas produzidas com a conformação fibra-oca têm despertado maior interesse da academia, por serem auto suportadas e apresentar elevada relação área de permeação por volume do módulo.¹⁸

Figura 3. Configurações usadas na produção de membranas



Fonte: (HABERT, 2006)²³

Atualmente a técnica inversão de fases é um processo que fundamenta a produção de parte das membranas disponíveis no mercado, principalmente as membranas poliméricas.^{29,30} É uma técnica versátil pois permite a produção de membranas com diferentes morfologias e configurações, uma vez, que é possível controlar, de certa forma, a passagem do polímero do estado líquido para o sólido.^{30,31}

2.2. Produção de membranas polimérica por inversão de fases

A técnica inversão de fases foi desenvolvida por Loeb e Sourirajan na década de 1960 ao produzir a primeira membrana comercial assimétrica.³² Para a execução da técnica, primeiramente promove a dissolução de um polímero em um solvente adequado produzindo uma solução principal chamada de solução polimérica. Essa solução é espalhada em um suporte de forma uniforme produzindo um filme de espessura entre 20 e 200 μm . Após o espalhamento o sistema é submetido a um processo que induz a separação de fases da solução polimérica formando filmes de polímero coagulado denominado membrana.^{33,34}

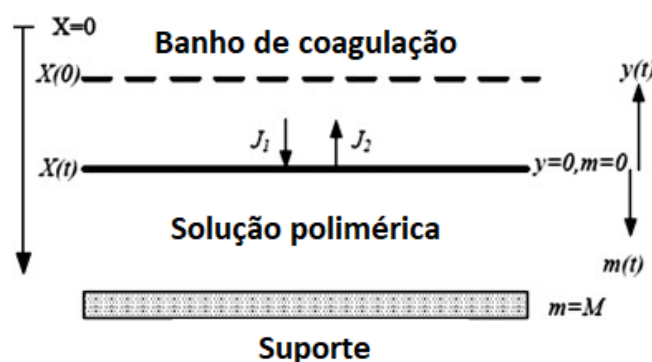
Essa solidificação acontece via o fenômeno de separação de fases líquido-líquido. O processo inicia com a indução do estado de supersaturação da solução polimérica e consequentemente sua desestabilização, essa indução pode ocorrer por diferentes formas.³¹ Com isso ocorre a instabilidade termodinâmica da solução polimérica que se separa em duas fases líquidas, uma rica em polímero e outra pobre em polímero. A fase rica em polímero dará origem a estrutura da membrana e a fase pobre dará origem aos poros presente na membrana.^{18,23}

Há diferentes meios de induzir a instabilidade termodinâmica, promovendo a separação de fases líquido-líquido da solução polimérica. As técnicas mais utilizadas por permitir de certa forma o controle do processo de inversão de fases são: precipitação térmica, precipitação por evaporação do solvente, precipitação pela presença de vapores de não-solvente e precipitação por imersão.^{23,31}

A precipitação por imersão é uma técnica em que um filme da solução polimérica é imerso em um banho contendo o não-solvente, ocorrendo o processo de difusão do solvente para o banho e do não-solvente para a solução, induzindo a separação de fases e assim a precipitação da solução.³⁴ Essa técnica é mais utilizada por permitir a produção de membranas com diferentes morfologias.

A Figura 4 apresenta de forma esquemática o processo em que o solvente difunde para o banho de coagulação (fluxo J2), ao passo que o não-solvente se difunde para o filme (fluxo J1). Essa troca acontece até a solução se tornar termodinamicamente instável e ocorrer a separação de fases, resultando em um filme polimérico assimétrico denominado membrana.²³

Figura 4. Representação esquemática de uma interface filme/banho



Fonte: (LALIA, 2013)³⁵

A velocidade de troca entre solvente e não-solvente, isto é, o tempo de precipitação da membrana influencia na morfologia da membrana que será formada. Um processo instantâneo tende a formar membranas que apresente morfologia com poros maiores e alongados, em forma de “dedo”. E a separação demorada tende a formar membranas que possui morfologia com poros menores em forma de esponja.^{29,36}

O método da inversão de fases, envolve parâmetros como natureza e concentração do polímero, solvente, não-solvente, presença ou não de aditivos e tempo de precipitação que influenciam significativamente na morfologia e tipo de membrana que se deseja obter.^{31,37}

A variável concentração de polímero tem relevância na morfologia das membranas a serem produzidas. Alta concentração de polímero permite maior interação entre suas cadeias obtendo membranas com baixa porosidade, poros menores e menor incidência de vazios não seletivos. Assim a estrutura das membranas formadas tende a um aspecto de esponja.^{34,35} A natureza do polímero interfere na capacidade de incrustação das membranas. Membranas formadas por polímeros hidrofóbicos são mais propensas a incrustação quando comparada as membranas de polímeros hidrofílicos.^{35,38}

Para o solvente, é essencial que este solubilize o polímero e que seja miscível no não solvente para que ocorra o processo de inversão de fases.³⁷ O grau de afinidade entre o solvente e não-solvente influencia na morfologia da membrana. Uma alta afinidade entre o solvente e o não solvente resultará em uma elevada miscibilidade, resultando em uma elevada taxa de transferência de massa que resultará em membranas mais porosas e

com a presença de macro vazios na subcamada.³⁹ Solventes mais voláteis tendem levar a produção de membranas contendo poros maiores em sua superfície, devido evaporar mais rapidamente.³⁷

O aditivo, normalmente um polímero, têm como função atribuir caráter hidrofílico as membranas, mas também funciona como agente formador de poros, aumentando a sua porosidade e o tamanho dos poros. Além disso, são capazes de suprimir a formação de macro vazios.^{30,40,41}

2.3. Aplicação e limitações dos processos de separação por membrana

Os processos de separação por membranas é uma tecnologia em ascensão, com promissora tendência em ser combinado com processos clássicos de separação, ou até mesmo, associado com outras operações unitárias para substituição dos processos convencionais.²¹ Viabilizando, desta forma, sua aplicação no âmbito industrial em diferentes áreas, a Tabela 2 apresenta algumas aplicações dos PSM.³²

Tabela 2. Aplicações dos processos de separação por membranas

APLICAÇÃO	TIPOS DE PSM	POLÍMEROS USADOS	CONFIGURAÇÃO PREFERENCIAL
Hemodiálise	UF	PSU	fibra oca
Dessalinização da água do mar	OI	PA/PSU, CA	folha plana; fibra oca
Dessalinização de água salobra	OI	PA/PSU, CA	folha plana
Tratamento de água, remoção de: colóides, bactérias, vírus, sílica, cor, micropoluentes	MF, UF NF	PES, PVDF PA/PSU	folha plana; fibra oca
Filtração estéril	UF, MF	PSU, PVDF, PTFE, PP	folha plana
Processamento de alimentos e bebidas	MF, UF, NF	Polímeros de troca iônica PSU, PES, PVDF	folha plana
Eletrólise cloro-álcali	ED	Nafion®	folha plana
Separação de gás	Separação de gases	CA, PSU, PDMS	folha plana
Eletrólise da água	ED	Nafion®	folha plana
Célula de combustível	ED	Nafion®	folha plana
Bateria	MF, UF, NF	PP, PE, PTFE	folha plana

Biotecnologia-processo downstream	MF, UF, NF	PVDF	folha plana
Diagnóstico biomédico	MF, UF, NF	derivados de celulose	folha plana
Terapia biomédica	MF, UF, NF	PSU	folha plana; fibra oca

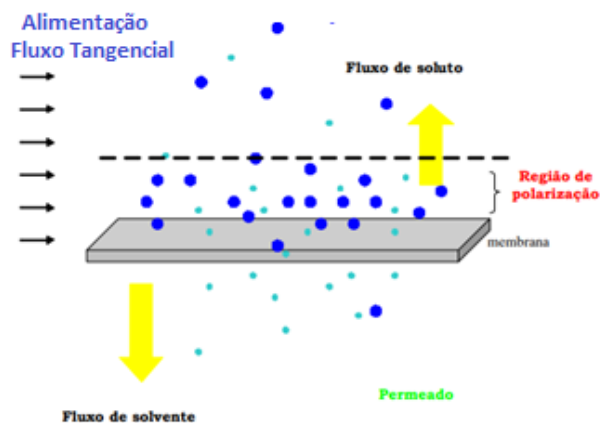
UF: Ultrafiltração, OI: Osmose inversa, MF: Microfiltração, NF: Nanofiltração, ED: Eletrodialise

Apesar dos grandes avanços quanto a aplicação dos PSM, esses sistemas apresentam limitações quanto à seletividade e aos baixos fluxos permeados. Essas limitações são inerentes ao processo de separação caracterizado pela retenção de espécies como solutos, coloides, microrganismos ou partículas finas suspensas retidas pela membrana.^{24,43} A consequência direta é o aumento da concentração dessas espécies próximo à superfície da membrana, definindo uma camada polarizada, propícia à deposição e à formação de incrustações que resultará na redução do fluxo permeado e mudanças na seletividade por parte da membrana.^{9,44}

A polarização de concentração consiste em uma barreira de resistência à permeação gerada devido a retenção de partículas, levando à formação de uma camada de gel de solutos retidos na superfície da membrana; ocasionando a redução brusca do fluxo permeado nos primeiros minutos de filtração (Figura 5).^{44,45}

A polarização de concentração é influenciada pela concentração da alimentação, quanto maior sua concentração maior a polarização. Pelo escoamento da corrente da alimentação, o aumento da velocidade do escoamento inibe o aumento da região polarizada. E o último parâmetro que interfere no valor da polarização de concentração é coeficiente de difusão do soluto. No PSM em que ocorre a separação de solutos contendo macromoléculas de alto peso molecular, por exemplo, o coeficiente de difusão dessas moléculas é expressivamente menor e afeta significativamente o processo.

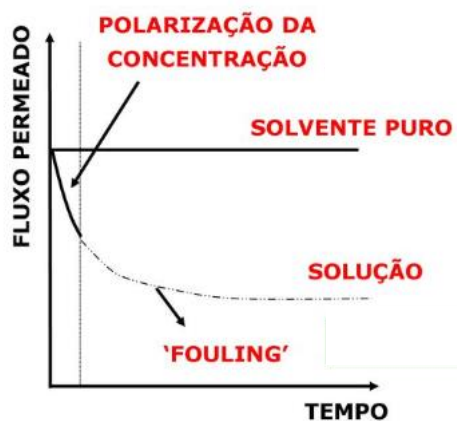
Figura 5. Representação esquemática do fenômeno polarização de concentração



Fonte: (ADAPTADA-CHEN, 2019)⁴⁴

A formação desta camada de gel consolidada na superfície da membrana é chamada incrustação (*fouling*), portanto a incrustação ocorre a partir da polarização de concentração (Figura 6). É um fenômeno intrínseco aos PSM, caracterizado por uma lenta redução do fluxo permeado característico dos fenômenos de incrustação.^{21,46}

Figura 6. Fluxo permeado em função do tempo. Diferença entre polarização de concentração e incrustação (*fouling*)



Fonte: (ADAPTADA-BRANDÃO, 2019)⁴⁷

A incrustação severa sobre a superfície da membrana poderá resultar no comprometimento da seletividade, demandar maior custo energético, além da

necessidade de limpeza da membrana com uma maior periodicidade, resultando dessa forma em uma menor vida útil.^{9,25,48}

As propriedades da membrana como hidrofobicidade, rugosidade da superfície, tamanho dos poros e carga superficial têm grande influência na sua capacidade anti-incrustante.³⁸ Membranas hidrofóbicas tendem a incrustar mais devido a maior interação com os incrustantes, que em sua maioria são biomoléculas hidrofóbicas como as proteínas.²⁴ Um recurso usado para minimizar a incrustação das membranas, no tratamento de soluções aquosas, consiste em aumentar o seu caráter hidrofílico com o intuito de enfraquecer as interações entre os incrustantes e a superfície da membrana. Uma vez que membranas com superfícies hidrofílicas tem maior interação com as moléculas de água, formando uma camada de hidratação que promove maior resistência aos incrustantes hidrofóbicos e, portanto, retarda a incrustação.^{49,36}

A rugosidade da superfície e a energia superficial são dois fatores que influenciam diretamente no potencial anti-incrustante das membranas. No caso da energia superficial, a incrustação da membrana pode ser controlada pela sua carga eletrostática. As membranas que possuem a mesma carga que a dos incrustantes terão maior capacidade anti-incrustante devido à repulsão eletrostática.³⁸ A rugosidade da superfície da membrana e sua sensibilidade à incrustação se relacionam, pois em membranas com superfícies irregulares a propensão em ocorrer absorção de incrustantes nos vales das membranas é maior resultando em entupimento. Com relação ao tamanho dos poros das membranas é compreensível que, um menor tamanho de poros tende a maior incrustação.^{17,33}

Usualmente são adotados métodos com o intuito de inibir ou minimizar o fenômeno da incrustação sobre a superfície de membranas, como por exemplo a seleção apropriada da membrana, o pré-tratamento da solução a ser filtrada, ajustes do processo operacional e a limpeza após uso prolongado.^{12,25}

Em virtude das limitações inerentes aos PSM, um vasto campo para o desenvolvimento de novas pesquisas foi aberto, principalmente no que diz respeito aos novos materiais que compõem a membrana e ao controle da distribuição no tamanho de poros na superfície da membrana.³² O grande objetivo dos pesquisadores consiste no desenvolvimento de membranas com morfologias adequadas para o tipo de aplicação desejada e que apresente de forma satisfatória as propriedades de permeabilidade,

seletividade, estabilidade térmica, resistência mecânica e química para uma efetiva separação e aplicação industrial.^{21,39}

Diante deste cenário, a academia tem buscado como solução, projetar membranas com superfícies aperfeiçoadas, que apresentem maior caráter hidrofílico e menos sensíveis à incrustação. Neste contexto, diferentes abordagens têm sido estudadas, tais como revestimento das membranas com polímero hidrofílico, enxerto com monômeros hidrofílicos ou molécula de cadeia curta e incorporação com partículas hidrofílicas.⁹ Produzindo dessa forma, membranas híbridas com melhor desempenho de separação. Já que as modificações alteram a construção, microestrutura, afinidade e tamanho dos poros dessas membranas. Resultando em membranas híbridas com alta seletividade e permeabilidade, comportamento anti-incrustante desejado e boa resistência mecânica.^{1,8}

Portanto as membranas híbridas possuem propriedades que as tornam promissoras para pesquisas atuais, onde-se tem o desenvolvimento de novos estudos com membranas híbridas produzidas por diferentes técnicas incluindo o método inversão de fases.³⁸ Um método que permite a produção de membranas com diferentes morfologia e configurações, além de ser eficaz, de execução simples e viável economicamente.³¹

Os materiais cogitados para conferir caráter hidrofílico as membranas híbridas poliméricas, e portanto melhorar sua capacidade anti-incrustantes são: aglomerados metálicos, zeólitas, sílicas, argilas, carbonos ativados e redes metalorgânicas (MOF).^{12,17,32}

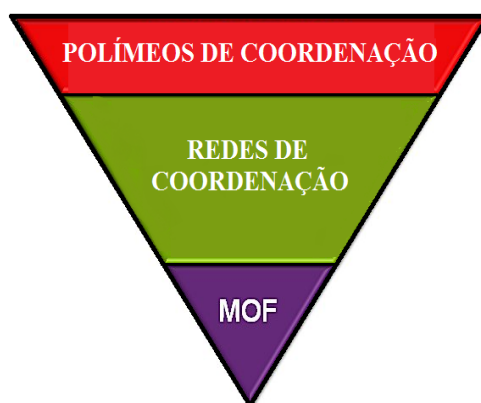
2.4. Redes metalorgânicas (Metal-Organic Frameworks)

A busca por materiais multifuncionais originou a descoberta de uma classe emergente de materiais porosos, intitulados em 1995 pelo grupo do professor Omar Yaghi como redes metalorgânicas, do inglês “*metal-organic frameworks*” (MOFs).⁵³⁻⁵⁵

As redes metalorgânicas são uma subclasse dos polímeros de coordenação com estruturas de rede, de acordo com a terminologia hierárquica recomendada pela IUPAC (Figura 7).⁵⁶ Polímeros de coordenação (PCs) é uma classificação mais abrangente, definidos pela IUPAC como “compostos de coordenação com entidades de coordenação repetidas que se estendem em uma, duas ou três dimensões”.^{57,58} As Redes de coordenação (RCs) estão associadas aos PCs, são determinadas como “compostos de

coordenação estendendo-se através da repetição de entidades de coordenação em duas ou três dimensões”.^{59,60} Desse modo, as MOFs são um subconjunto das RCs, que por sua vez, são um subconjunto dos PCs.

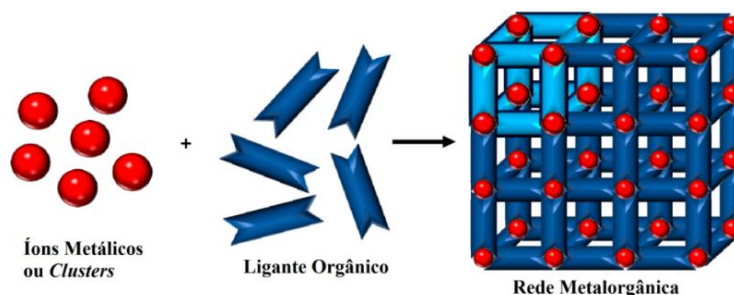
Figura 7. Terminologia hierárquica recomendada pela IUPAC



Fonte: (FURUKAWA, 2013)⁶¹

Denominadas também como polímeros de coordenação porosa (PCPs) ou redes de coordenação porosa (PCNs), as MOFs são construídas a partir de ligações coordenadas metal-ligante, sendo estas interações direcionais como mostrado na Figura 8.^{26,62}

Figura 8. Esquema de formação de uma MOF

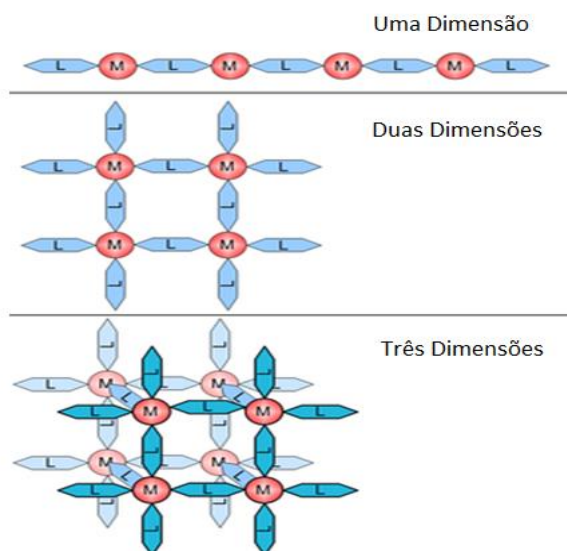


Fonte: (CARRASCO, 2018)⁶³

A estrutura das redes metalorgânicas se dá por meio da automontagem (*self-assembly*) dos metais ou *clusters* metálicos (nós) e o ligante orgânico. A topologia da rede é determinada de acordo com as unidades secundárias de construção (*secondary building units* – SBUs), que consistem em unidades de complexos moleculares coordenados de acordo com os sítios ativos do metal e do ligante orgânico.^{56,64}

Nesse contexto, as redes metalorgânicas são classificadas quanto às suas topologias, com base no conjunto nó – ligação – nó e quanto ao tamanho dos poros. Deste modo, a topologia das MOFs estabelece suas dimensões, e com base no fato de que MOFs podem ter qualquer estrutura, podem então ter dimensões: 1D representada por cadeia, 2D possuem camadas e o empilhamento das estruturas lamelares e 3D em que suas redes se estendem pelas três dimensões do espaço (Figura 9).^{65,66}

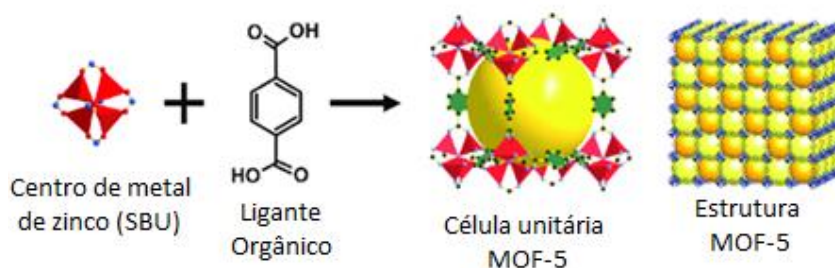
Figura 9. Dimensões de MOFs



Fonte: (SETH, 2017)⁶⁶

A primeira MOF sintetizada denominada MOF-5, produzida com o pré-ligante ácido tereftálico (H_2bdc) e sais de zinco, consistiu em uma rede cúbica formada pelo ligante bdc (ácido tereftálico desprotonado), ligante plano que se liga a quatro tetraedros de ZnO_4 com um vértice em comum. Esta SBU se repete ao longo da rede por meio do ligante bdc (Figura 10). Sua estrutura possui porosidade elevada, com poros de 12 Å de diâmetro interconectados. Além disso, a MOF-5 apresenta área superficial de Langmuir $3909 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e área BET de $3800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.^{53,55,56}

Figura 10. Representação da síntese e estrutura da MOF-5

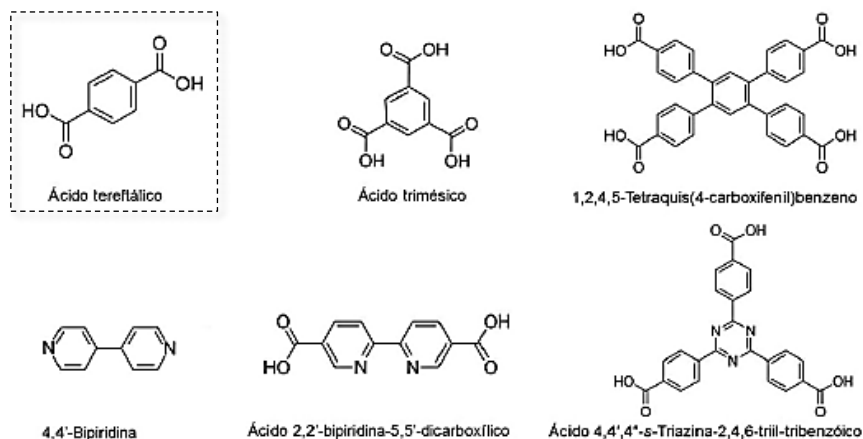


Fonte: (SILVA, 2016)⁶⁷

A escolha do ligante é um fator importante ao se preparar uma MOF, uma vez que suas propriedades físico-químicas influenciam significativamente nas características das redes. Sendo assim, a escolha da natureza do ligante, a posição de coordenação dos seus grupos funcionais e sua estrutura em si, determinam como a rede irá crescer e consequentemente a sua estrutura final. Para um ligante ser considerado ideal, ele precisa ser estável quimicamente, ser robusto e principalmente permitir a extensão da rede evitando a interpenetração de estruturas.^{54,68}

São variadas as possibilidades de moléculas orgânicas empregadas na síntese das MOFs, sendo as aromáticas as mais comumente usadas, devido à elevada robustez e estabilidade. A Figura 11 apresenta algumas dessas moléculas, destacando o ácido 1,4-benzenodicarboxílico (H₂bdc) ou ácido tereftálico, é um dos mais utilizados na construção de MOFs. É um reagente de extrema importância, sendo considerado um produto comercial crítico, pois é matéria-prima para produção de fibras de poliéster e PET, um polímero amplamente empregado na indústria e cuja produção anual é na escala de milhões de toneladas.^{66,68}

Figura 11. Estrutura de ligantes orgânicos amplamente empregados na preparação de MOFs



Fonte: (RAMOS; 2014)⁶⁹

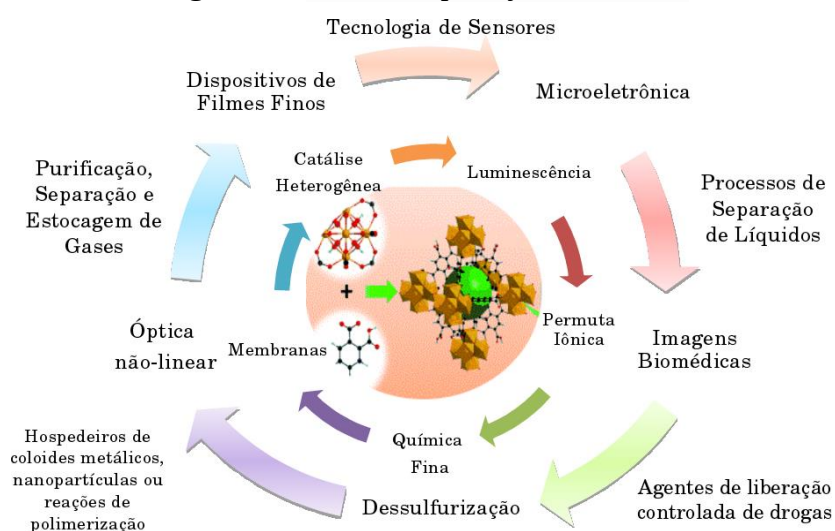
O ácido tereftálico leva à formação de redes altamente simétricas a partir de SBUs de elevada rigidez, planares e divergentes, o que favorecem a formação de estruturas estendidas e robustas. Este ácido foi o ligante empregado na produção da primeira MOF descrita por Yaghi, $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$, denominada MOF-5.^{55,56}

A junção de componentes orgânicos e inorgânicos nas MOFs faz com que estes sistemas sejam entendidos como híbridos e o sinergismo de suas propriedades físico-químicas são de grande interesse tecnológico. Deste modo, características como área superficial ultraelevada, de até $10.000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, tamanhos de poros bem definidos de até 9,8 nm, baixa densidade ($\pm 0,13 \text{ g.cm}^{-3}$), forte interação metal-ligante, estrutura ajustável e possibilidade de se projetar variadas estruturas a partir de funcionalização fazem com que as MOFs tenham uma grande vantagem em relação aos materiais porosos convencionais como zeólitas, sílicas mesoporosas e carvão ativados.^{70,71}

A viabilidade de obtenção das MOFs com variadas topologias e estruturas de poros permite que tenham uma vasta gama de aplicações (Figura 12), podendo ser usadas na área da eletroquímica como sensores, supercapacitores e baterias.^{65,72} Com relação a alta porosidade, podem ser empregadas em adsorção, separações de gás, purificação e catálise, são consideradas ótimos adsorventes e catalisadores. Além disso, as MOFs podem ter aplicações em campos como administração de medicamentos, luminescência, plataformas para

produzir nanomateriais e aplicações em tecnologias de energia como células a combustível.^{28,71}

Figura 12. Áreas de aplicação das MOFs



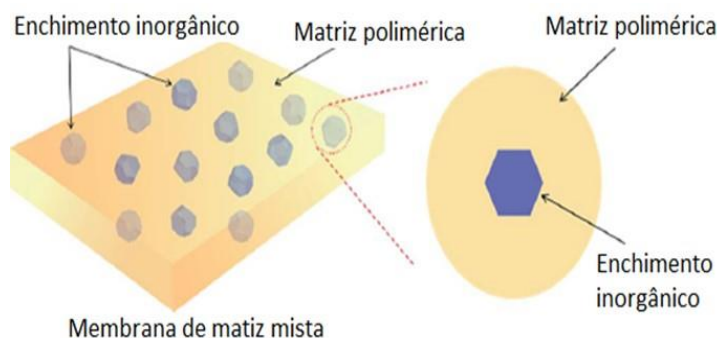
Fonte: (SOARES, 2016)⁷³

As MOFs, no entanto, possuem restrições em suas aplicações como baixa condutividade elétrica e o contato com a umidade diminui sua área específica e a capacidade de adsorção.⁷² Mas a fim de minimizar tais desvantagens, as MOFs podem ser combinadas a outros tipos de materiais. Pode-se citar como exemplo, o uso das MOFs no desenvolvimento de membranas poliméricas que darão origem as membranas poliméricas híbridas. As MOFs são inseridas na matriz polimérica para conferir melhoria na seletividade, aumento do fluxo permeado, redução das incrustações, permitindo ampliar suas possibilidades de aplicação.

2.5. Membranas híbridas contendo redes metalorgânica

Membranas híbridas com a configuração matriz mista (MMM) são uma classe de membranas compostas, formadas da combinação de um material inorgânico ou orgânico-inorgânico em forma de partículas (micro ou nano) dispersas em uma solução de polímero durante a sua produção (Figura 13).^{6,7}

Figura 13. Esquema de uma membrana de matriz mista

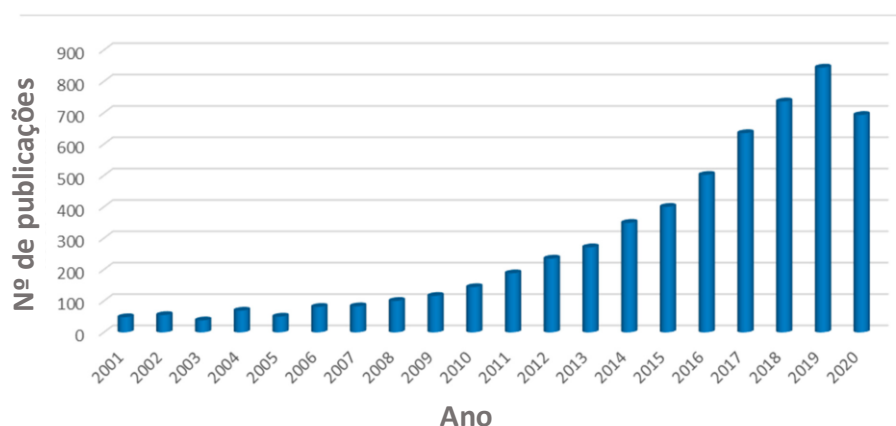


Fonte: (LIN, 2018)⁷

As membranas de matriz mista (MMM) surgiram como uma alternativa promissora na área de membranas por apresentarem um melhor desempenho de separação. Já que a modificação com micro/nanopartículas altera o mecanismo de formação, composição de fase e canais de transporte dessas membranas.²

Ao usar dois materiais com propriedades de transporte diferentes, ou seja, combinar o fluxo favorável da fase polimérica com a seletividade da fase inorgânica; essas membranas podem fornecer propriedades de separação que superam a compensação entre a seletividade e a permeabilidade típica de uma membrana polimérica.⁸ Portanto, as MMM como uma alternativa para melhorar os valores de permeabilidade e seletividade das membranas poliméricas;¹ foi um diferencial relevante visto inicialmente pelos pesquisadores da área que desde de então promoveram o desenvolvimento de novas pesquisas. Nos últimos 20 anos a pesquisa mundial sobre MMMs teve um crescimento exponencial (Figura 14).³⁸

Figura 14. Número de publicações com base na palavra-chave “Membrana de matriz mista” na base de dados Web of Science desde 2001



Fonte: (SIDDIQUE, 2021)³⁸

Muitos estudos produzem MMM com base em partículas inorgânicas usadas como materiais de enchimento da matriz polimérica. Alguns materiais inorgânicos empregados são óxidos metálicos, incluindo óxido de zinco (ZnO), titânia (TiO₂), óxidos de ferro (Fe₂O₃, Fe₃O₄), zeólita, sílica, nanotubos de carbono, grafeno, óxido de grafeno (GO), e redes metalorgânica (MOF).^{6,38} Dentre os materiais destacados para atribuir valor agregado às membranas poliméricas, as MOFs têm sido intensamente investigadas devido suas características que sobretudo tornam esses materiais ótimos catalisadores e adsorventes.^{10,11}

A grande vantagem das MMM baseadas em MOFs deve-se a estabilidade adquirida no compósito obtido devido a união desses dois materiais. A boa compatibilidade de fase da MOF e do polímero em virtude das interações favoráveis entre o polímero e os ligantes orgânicos das MOFs, promove uma elevada porosidade e integridade estrutural para as MMM.^{37,74}

Outras propriedades importantes das MMM baseadas em MOFs devido a boa compatibilidade desses materiais, é uma interface MOF-polímero mais forte que inibe os vazios não seletivos na membrana formada.⁷⁴ O aumento da resistência à plastificação da MMM, é outro aspecto positivo observado, pois a interação polímero-ligante orgânico reduz a mobilidade da cadeia polimérica dificultando sua desagregação. Consequentemente a membrana apresenta alta permeabilidade e seletividade,

minimizando dessa forma a lacuna entre esses dois fatores que é uma grande questão das membranas poliméricas.¹¹

Além do mais, as características das MOFs atribuem ao compósito MMM propriedades de grande relevância no processo de separação industrial. Os grupos funcionais hidrofílicos da MOF conferem à membrana uma superfície com caráter hidrófilo minimizando dessa forma a incrustação. Uma limitação que é inerente ao processo de separação, mas que pode ocorrer em menor intensidade ampliando a vida útil da membrana e o desempenho do processo.^{17,75}

Neste contexto, a elevada porosidade das MOFs facilita a permeação das espécies e sua natureza cristalina, leva à permeabilidade seletiva por peneiramento molecular, o que abrange a possibilidade de aplicação das MMM. Já que, a presença das MOFs, micro ou mesoporosas, inseridas nos suportes polimérico que é macroporoso; permite associar a seletividade e propriedades de transporte das MOFs com a área superficial aumentada.⁷⁶

A aplicação das MMM baseada em MOF em escala industrial requer uma tecnologia de produção econômica e de fácil operação. Neste contexto, dentre os vários métodos implementados para o preparo de MMM-MOF pode-se categorizar quatro rotas gerais; o método inversão de fases, crescimento *in situ*, camada por camada (LBL) e o crescimento de sementes assistido por gelatina. A Tabela 3 apresenta de forma resumida os procedimentos dessas quatro rotas de produção.^{38,39}

Tabela 3. Resumo das quatro rotas gerais de produção de MMM

Inversão de fases	• Neste método é importante frisar a questão dos três modos diferentes de misturar a MOF na solução polimérica.
	- No primeiro modo, as MOFs já sintetizadas são dispersas no solvente e em seguida é adicionado o polímero nessa solução.
	- No segundo modo, o polímero é dissolvido no solvente e em seguida adiciona as MOFs nessa solução.
	- E no terceiro modo, o polímero e as MOFs são dispersos no solvente separadamente, e em seguida adiciona a solução polimérica a solução contendo as MOFs. Após a solução é espalhada e imersa em um banho de não-solvente formando a membrana.
Crescimento In Situ	• Por essa rota há a produção das MOFs juntamente com a formação da membrana, se destaca por obter uma MMM com melhor dispersão das partículas na matriz.
Camada por camada (LBL)	• Neste processo ocorre a formação das MOFs em uma matriz polimérica ao imergir essa matriz em soluções contendo os precursores da MOF.

Crescimento de sementes assistido por gelatina	• Neste método a matriz polimérica é imersa em uma solução de gelatina contendo as MOFs.
---	--

Cada técnica de produção possui suas vantagens, no entanto, ainda há obstáculos que dificultam suas ampliações em larga escala, como por exemplo, obter uma boa compatibilidade interfacial entre a MOF e o polímero em toda matriz da membrana.^{74,77}

A aglomeração de partículas é outro desafio na produção das MMMs, e ocorre devido a interação entre as partículas ser mais intensa quando comparada a interação entre partículas e polímero. O método *priming* é uma abordagem adotada no processo de produção das membranas híbridas, pelo método inversão de fases, com o objetivo de evitar a aglomeração das partículas. O método *priming* consiste em adicionar uma pequena quantidade de polímero durante a dispersão das MOFs no solvente, com o intuito de promover o revestimento dessas partículas com uma fina camada de polímero; proporcionando melhor interação na interface partícula/polímero inibindo dessa forma a sua aglomeração. No entanto, para membranas híbridas com alta concentração de MOFs essa técnica não é o suficiente para eliminar a formação de agregados.^{7,30}

O ideal é alcançar uma concentração máxima de MOF com uma dispersão homogênea dessas partículas em toda matriz. Já que altas cargas de MOFs podem causar aglomeração e induzir a segregação de fases. E poucas cargas de MOF resultam em locais específicos de adsorção e separação e consequentemente em uma baixa seletividade.^{16,77}

É necessário, portanto, mais estudos para aprimorar ou desenvolver novos métodos de produção de membranas híbridas isentas de defeitos e com maior quantidade de cargas MOF possível.⁷⁶ Que sejam de fácil escalonamento, em condições brandas, utilizando precursores sem risco para o meio ambiente. Além de favorecer uma boa compatibilidade ao sistema MOF/Polímero, ou seja, entre suas estruturas químicas, que resulte em propriedades específicas capazes de ampliar a sua aplicação.^{11,39}

Contudo, a combinação das propriedades da matriz polimérica orgânica com a permeabilidade dos poros altamente regulado das MOFs nas MMMs, faz com que essas membranas apresentem boas propriedades de separação. Sendo então cogitadas para aplicação industrial em um curto intervalo de tempo.^{11,76}

2.5.1. Membranas híbridas baseadas em MOFs para o tratamento de águas residuais

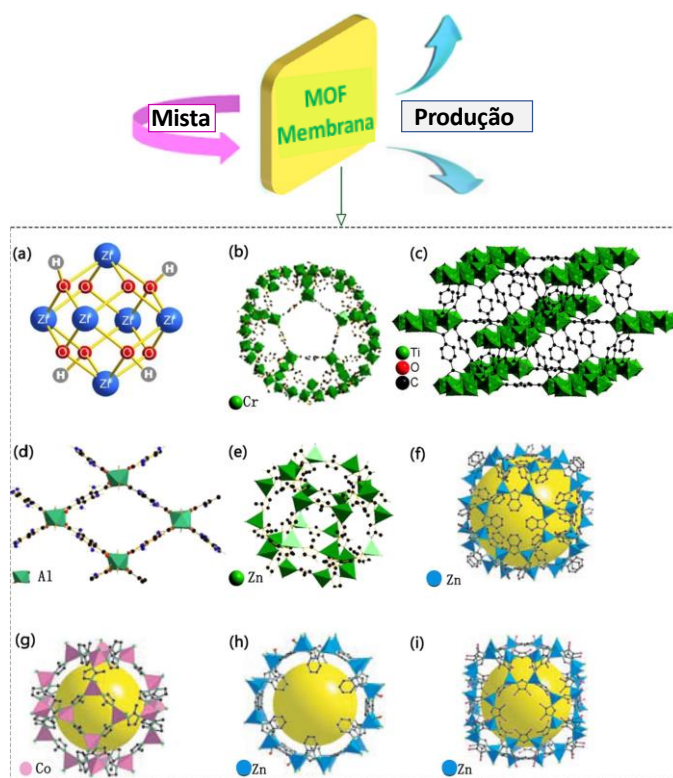
As MMM à base de MOF foram amplamente estudadas no armazenamento e separação de gases, já suas aplicações em líquidos são estudos recentes. Mas considerando que o tratamento de águas residuais tem sido um desafio global nos últimos anos devido ao desenvolvimento da industrialização, agricultura e o crescimento exponencial da população.^{32,78} Nota-se que o número de trabalhos publicados com MMMs-MOF usadas no tratamento de águas residuais tem aumentando gradualmente.⁷⁹

As principais propriedades das MMM baseadas em MOF que as tornam atraentes para o tratamento de efluente são o aumento da permeabilidade/seletividade, comportamento anti-incrustante e a possibilidade de separação específica. No entanto, para obter membranas mistas com o máximo desempenho na purificação de água considerando as propriedades descritas, é crucial a seleção de materiais adequados para sua produção, isto é, a matriz polimérica e a MOF apropriada com base na aplicação.^{8,80}

Neste contexto, no tratamento de água, os polímeros usados em MMMs-MOF são em grande maioria os polímeros termoplásticos, usualmente aplicados em membranas comerciais, sendo alguns deles: polissulfona (PSF), polietersulfona (PES), fluoreto de polivinilideno (PVDF), poliacrilonitrila (PAN), polipropileno (PP), polietileno (PE), e poliamida (PA). São polímeros hidrofóbicos, mas que possuem alta estabilidade térmica, química e mecânica.^{12,38}

Para as MOFs, percebe-se que as mais estáveis possuem fortes ligações de coordenação ou impedimento estérico significativo, conseguindo assim manter as ligações metal-ligante na reação de hidrólise e não se decompõem estruturalmente quando expostos à água.⁸¹ A literatura relata algumas MOFs que mais têm sido associadas as MMMs para o tratamento de água em função da sua estabilidade ao meio, sendo elas: os materiais híbridos de imidazolato de zeólita (ZIFs), da Universidade de Oslo (UiO-66) e do Instituto Lavoisier (MIL) (Figura 15).^{7,8}

Figura 15. Estruturas das MOFs mais usada em MMM para tratamento de água residual: (a) UiO-66; (b) MIL-101(Cr); (c) MIL-125; (d) MIL-53(Al); (e) ZIF-8; (f) ZIF-11; (g) ZIF-67; (h) ZIF-68; (i) ZIF-71



Fonte: (LI;2020)⁸

Os ZIFs apresentam propriedades de zeólitas e de MOFs: alta área de superfície, microporosidade, estabilidade térmica e química, tornando-se estruturas porosas e cristalinas desejáveis. As MOFs UiO-66, à base de carboxilato de zircônio, possuem estabilidades significativas em solvente orgânicos, na água e térmica. Além de sua estrutura favorecer a passagem de água. Já as MOFs MIL são formadas por carboxilatos porosos à base de metais trivalentes, possuem longos canais e suas topologias são semelhantes às zeólitas.^{8,37,39}

Essas classes de redes metalorgânicas são usadas na produção de MMM no tratamento de água residual em diferentes remediações. A Tabela 4 apresenta alguns tipos de MOFs dessas classes, os metais e ligantes orgânicos que as formam, a matriz polimérica usada e suas respectivas aplicações no tratamento de água residual.^{8,39}

Tabela 4. Principais MOFs usadas em MMM e suas aplicações no tratamento de água residual

TIPOS DE MOF	CENTRO METÁLICO	LIGANTE	MATRIZ POLIMÉRICA	APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA
UiO-66	Zr	1,4-Benzenodicarboxilato	Poliamida	Separação de óleo/água
UiO-67		Bifenil-4,4-dicarboxilato	Polissulfona	Pervaporação
UiO-68		1,4-Di(4-carboxifenil)benzeno	Polissulfona	Filtração por membrana
MIL-125	Ti	Ácido 1,4-benzenodicarboxílico		Dessalinização por osmose reversa
MIL-53(Al)	Al	Ácido tereftálico	Polissulfona	Nanofiltração de solvente orgânico
MIL-101(Cr)	Cr	Ácido tereftálico		Pervaporação
ZIF-7	Zn	Benzimidazol	Polietersulfona	Pervaporação
ZIF-8		2-Metilimidazol	Dimetil polissiloxano	Pervaporação
ZIF-11		Benzimidazol	Poliamida	Nanofiltração/solvente orgânico
ZIF-68		Dimetilformia	Dimetil polissiloxanoPDMS	Pervaporação
ZIF-71		2-Metilimidazol	Polissulfona	Pervaporação
ZIF-90	Co	Imidazolato-2-carboxialdeído	Polietersulfona	Separação de óleo/água
ZIF-67		2-Metilimidazol	Poliamida	Pervaporação

Dessa forma, nota-se que as MMM baseadas em MOFs se enquadram nas novas tecnologias de tratamento de águas residuais. Pois a constituição desse compósito amplia sua possibilidade de aplicação, uma vez que as MMM são ótimas oportunidades para aperfeiçoar a separação específica graças a diversidade de polímeros para compor a matriz, somada a possibilidade de se projetar as estruturas das MOFs, que ainda podem ser funcionalizadas após síntese.⁸² Portanto uma opção promissora para tratar águas

residuais que nos últimos anos, devido a modernização social, tem apresentado em sua composição contaminantes complexos, denominados contaminantes emergentes, como fármacos, pesticidas e corantes orgânicos.^{83,84}

2.6. Corantes orgânicos

A poluição dos recursos hídricos por contaminantes emergentes tem se tornado uma preocupação global, devidos aos impactos negativos para o meio ambiente e a saúde humana.⁸⁵ Os corantes orgânicos, classificados como poluentes emergentes, têm sido amplamente encontrados em águas superficiais, por efeito das atividades humanas e industriais.⁴

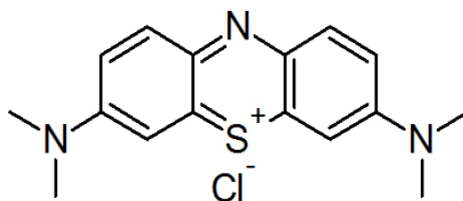
Usados principalmente na produção de alimentos, têxteis, bioquímicos, fungicidas, fármacos, indicadores colorimétricos e cosméticos.⁸⁶ Estima-se que a produção atual de corantes no mundo seja de 7×10^7 toneladas por ano,⁸⁷ e cerca de 30.000 a 150.000 toneladas são lançadas em águas residuais.⁸⁸ Ressaltando a indústria têxtil como a maior consumidora de corantes, é um setor que ameaça à segurança dos recursos hídricos; pois cerca de 2 a 50% do corante usado podem ser descartados de forma inadequada em efluentes industriais, por não estarem completamente aderidos aos tecidos.⁸⁹

Mesmo em baixas concentrações a presença dos corantes em efluentes pode causar danos à saúde humana e ao meio ambiente. Quando ingeridos por humanos podem levar a desregulação dos sistemas renal, cerebral, reprodutivo e nervoso central, pois liberam compostos com alto potencial carcinogênico e mutagênico.¹³ No meio ambiente, os danos estão relacionados à redução da infiltração solar nos corpos hídricos que afeta diretamente à atividade fotossintética e a demanda bioquímica de oxigênio ocasionando à morte dos seres vivos.⁵

Dentre os mais de 100.000 corantes comerciais disponíveis, um corante amplamente aplicado em indústria têxtil é o azul de metileno (MB). O MB de fórmula química $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (Figura 16), é catiônico, absorve no comprimento de onda 664 nm e possui peso molecular 319,85 g.mol⁻¹.⁸⁵ Não é altamente perigoso, mas possui efeitos nocivos à saúde humana. Ao inalar pode causar curtos períodos de difícil respiração,

enquanto a ingestão acarreta náuseas, vômitos, diarreia e gastrite. Em grandes quantidades provoca dor abdominal e torácica, dor de cabeça intensa, sudorese, confusão mental e micção dolorosa.⁹⁰

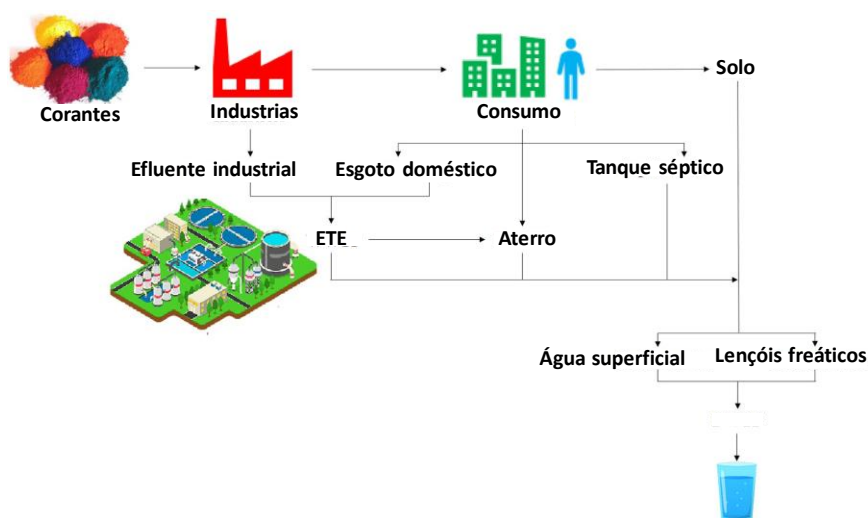
Figura 16. Estrutura química do corante azul de metileno



Fonte: (JANUÁRIO, 2021)⁴

A presença dos corantes no meio ambiente e possivelmente na água potável está ligada às atividades antrópicas e suas origens são diversificadas. Eles podem ser oriundos de aterros sanitários, fossas sépticas, solos, efluentes industriais, esgotos domésticos, de efluentes das estações de tratamento de esgoto (ETE) e estações de tratamento de água (ETA) (Figura 17). Sendo as duas principais vias de poluição os efluentes domésticos e industriais devido ao grande volume de corantes descartados.^{4,90}

Figura 17. Possíveis rotas dos corantes no meio ambiente

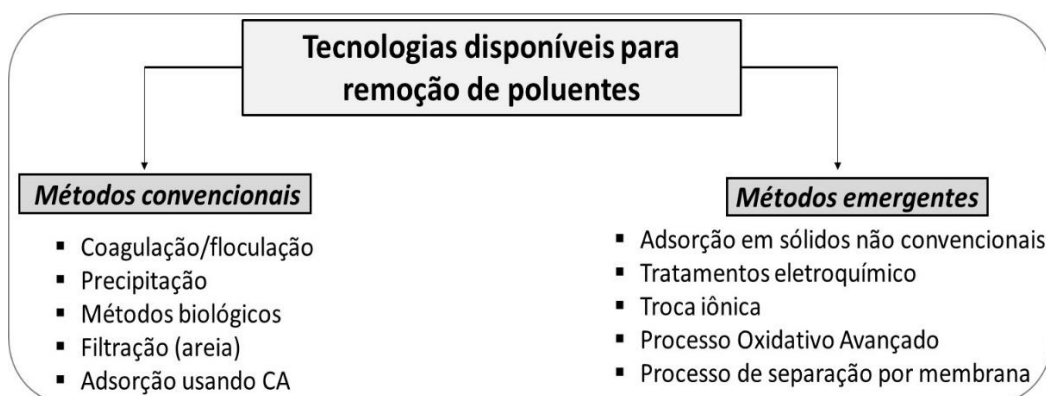


Fonte: (JANUÁRIO, 2021)⁴

No entanto, nota-se que os tratamentos convencionais presentes nas ETEs não removem completamente os corantes dos efluentes.⁵ Possuem limitações na remoção desses poluentes devido suas estruturas químicas que dificultam a degradação e metabolização pelos microrganismos. Podendo realizar reações químicas e liberar substâncias mais tóxicas e persistentes do que as originais.⁹¹ Deste modo, são necessários novos métodos de tratamentos para superar esse problema.

Em geral, o tratamento convencional de efluentes consiste em uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos. A Figura 18 apresenta os métodos de tratamento convencionais e os emergentes e a Tabela 5 apresenta suas vantagens e desvantagens.^{14,92}

Figura 18. Classificação dos métodos de tratamento de efluentes industrial



Fonte: (ADAPTADA-CRINI,2018)¹⁴

Tabela 5. Vantagens e desvantagens dos métodos de tratamento de efluentes industrial

PROCESSOS	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Coagulação/floculação	-Simplicidade do processo; -Processo físico-químico integrado; -Ampla gama de produtos químicos disponível comercialmente; -Custo de capital barato; -Capacidade de inativação bacteriana; -Rápida e eficiente para remoção de contaminantes insolúveis.	-Requer uso de produtos químicos não reutilizáveis; -Monitoramento físico-químico do efluente (pH); -Aumento da geração do volume de lodo; -Baixa remoção de arsênio.
Precipitação	-Tecnologia simples; -Processo físico-químico integrado; -Economicamente vantajoso e eficiente; -Adaptado a altas cargas poluentes; -Eficiente para eliminação de metais e flúor; -Não seletivo à metais.	-Consumo químico (cal, oxidantes, H₂S, etc.); -Monitoramento físico-químico do efluente (pH); -Ineficiente na remoção dos íons metálicos em baixa concentração; -Requer uma etapa de oxidação se os metais estiverem complexados; -Elevada produção de lodo; -Manuseio e problemas quanto ao descarte.
Métodos biológicos	-Uso de microrganismos; -Economicamente atrativa; -Elimina matéria orgânica biodegradável com eficiência;	-Necessário criar um ambiente favorável; -Requer gerenciamento e manutenção dos microrganismos e/ou pré-tratamento físico-químico (ineficiente em compostos não degradáveis ou quando compostos tóxicos estão presentes); -Processo lento; -Baixa biodegradabilidade de certas moléculas (corantes) -Geração de lodo biológico e produtos de degradação descontrolada; -Complexidade dos mecanismos microbiológicos.

Filtração (areia) e Adsorção	-Tecnologia simples; -Adaptável a muitos formatos de tratamento; -Vasta gama de produtos comerciais; -Ampla variedade de contaminantes alvo (adsorção); -Processo eficaz (adsorção) com cinética rápida; -Boa qualidade do efluente tratado; -Alta capacidade de separar variados poluentes (Ex: refratárias); -Carvão ativado: eficiente para remoção da DQO; -Carvão ativado: eficiente quando acoplado à coagulação; -Areia: eficiente para remoção de turbidez e sólidos em suspensão.	-Carvão ativado: Investimento relativamente alto; -Custo dos materiais; -Processos não destrutivos; -Métodos não seletivos; -Necessidade de vários tipos de adsorventes; -Rápida saturação e entupimento dos reatores; -Carvão ativado: Não é eficiente com certos tipos de corantes e alguns metais; -Eliminação do adsorvente; -Economicamente inviável para certas indústrias.
Troca iônica	-Ampla gama de produtos comerciais disponíveis; -Tecnologia simples; -Procedimentos bem estabelecidos e testados; -Fácil controle e manutenção; -Fácil de usar com outras técnicas; -Qualidade do tratamento; -Abrange todos os tipos de poluentes; -Relativamente barato e eficiente para remoção de metais; -Tecnologia eficiente para a recuperação de metais valiosos.	-Restrições econômicas; -Grande volume; -Saturação rápida e obstrução dos reatores; -Grânulos facilmente incrustados por partículas e matéria orgânica; -Requer um pré-tratamento físico-químico; -Matriz se degrada com o tempo; -Desempenho sensível ao pH do efluente; -Não é eficaz para determinados poluentes alvo (corantes dispersos).
Tratamentos eletroquímicos	-Eficiente para a recuperação de metais valiosos; - Adaptação a diferentes cargas, poluentes e diferentes vazões; -Eficaz separação de matéria orgânica; -Ausência de controle de pH; -Geração de coagulantes <i>in situ</i>; -Economicamente viável; -Eficaz na remoção de sólidos em suspensão, metais dissolvidos, e corantes; -Eficaz em ETAs para comunidades de pequeno ou médio porte.	-Alto custo inicial do equipamento; -Custo de manutenção; -Requer adição de produtos químicos; -Requer pós-tratamento para remover altas concentrações de íons de ferro e alumínio; -Formação de lodo; -Custo do tratamento de lodo.

PSM	-Membranas comerciais disponíveis; -Grande número de aplicações e configurações de módulos; -Requer pequeno espaço; -Simples, rápido e eficiente; -Qualidade do efluente tratado; -Não necessita de produtos químicos; -Baixa geração de resíduos sólidos; -Elimina todos os tipos de corantes, sais e derivados minerais; -Eliminação eficiente de partículas, sólidos em suspensão e microrganismos; -Mecanismos de separação bem conhecidos.	-Custos de investimento altos para indústrias pequenas e médias; -Projeto dos sistemas podem diferir significativamente; -Custos de manutenção e operação; -Incrustação da membrana; -Baixo rendimento; -Vazões limitadas; -A escolha da membrana é determinada pela aplicação específica; -Processos específicos -Eliminação do concentrado.
POA	-Produção <i>in situ</i> de radicais reativos; -Pouco consumo de produtos químicos; -Mineralização dos poluentes; -Sem produção de lodo; -Degradação rápida; -Eficiente para moléculas recalcitrantes (corantes, drogas, etc.); -Boa redução da DQO; -Adequada para efluente muito diluído; -Conversão da matéria orgânica insolúvel em compostos solúveis mais simples.	-Escala de laboratório; -Economicamente inviável para pequenas e médias indústrias; -Restrições técnicas; -Formação de subprodutos; -Baixo rendimento.

Entre os métodos de tratamento emergentes para remoção de efluentes contendo corantes, o processo de separação por membranas se destaca como uma alternativa em virtude da sua seletividade, já que possuem morfologias que abrangem corantes de diferentes tamanhos possibilitando suas remoções.^{93,94} Apresentam também simplicidade operacional e de instalação, e em termos ambientais é mais sustentável por não gerar subprodutos. No entanto, uma limitação do PSM a ser superada é o fenômeno de incrustação. Uma vez que, provoca uma redução no fluxo de permeado e no desempenho da membrana, o que consequentemente diminui sua vida útil.^{3,5}

Diante deste cenário, uma alternativa promissora é a produção de membranas modificadas com diferentes materiais, como por exemplo as redes metalorgânicas (MOFs), denominadas membranas híbridas.¹³ Pretendendo obter membranas mais resistentes à incrustação, que apresente maior caráter hidrofílico, permeabilidade e seletividade que resultará no desempenho no tratamento de efluentes industriais, bem como na remoção de corantes.^{13,95}

A produção de membranas híbridas utilizando MOFs têm sido amplamente estudadas para diversas aplicações. A partir de 2008 o número de artigos publicados com esse tema teve crescimento exponencial.⁹⁶ Devido à alta porosidade e cristalinidade, alta área superficial e capacidade de configuração da estrutura, entre outras características, às MOFs têm sido muito aplicadas como catalisadores e adsorventes no tratamento de efluentes.

Por exemplo, Du. Jing, J. *et al*⁹⁷ relatam o uso da MOF MIL-53(Fe) atuando como catalisador na ativação do peróxido de hidrogênio, em um processo oxidativo avançado (POA), para a degradação do corante azul de metileno. Os autores verificaram que a MOF exibiu atividade fotocatalítica para descoloração de MB seguindo uma cinética de primeira ordem com uma constante de velocidade de $0,0133 \text{ min}^{-1}$. Em outro estudo, Lunhong, A. *et al*⁹⁸ demonstraram que a MOF MIL-53(Fe) apresentou alta eficiência na ativação do H_2O_2 decompondo completamente 10 mg.L^{-1} do corante Rodamina B (RhB) dentro de 50 minutos. Portanto, à produção de membranas híbridas que apresentem os benefícios da fase polimérica contínua com a capacidade catalítica das MOFs formam um compósito com potencial desempenho.

Diante do exposto, estudos propõe a união do POA com o PSM, usando membranas híbridas baseadas em MOF para o tratamento de efluentes. Tal combinação de sistemas apresenta vantagens, pois o POA pode oxidar diferentes orgânicos em águas residuais, além de aliviar o problema de incrustação nas membranas.^{98,99} Seus subprodutos podem ser removidos pelas membranas, sendo uma remoção mais viável economicamente. Além disso, as membranas híbridas operam com maior seletividade e fluxo permeado e menor propensão a incrustar. Portanto, são sistemas combinados com uma possível vida operacional prolongada, e promissor para a descontaminação de poluentes com diferentes pesos moleculares e tamanhos, com por exemplo, os corantes sintéticos.⁹⁴

Vale destacar que atualmente não há um método único capaz de tratar apropriadamente efluentes industriais,¹⁴ por exemplo, efluentes contendo corantes possuem características complexas e recalcitrante⁸⁹ Neste contexto, é viável a combinação de diferentes métodos de tratamento mais eficientes em alcançar uma qualidade da água desejada. Para efluentes contendo corantes a opção de tratamento usando o POA associado ao PSM usando membranas híbridas é promissora.⁹⁹

Contudo, visando contribuir com a busca de soluções sustentáveis que possam mitigar a poluição hídrica, na remediação ambiental de corantes orgânicos. A proposta do trabalho é produzir membranas híbridas contendo MOF, avaliar suas propriedades e desempenho. E aplicar essas membranas híbridas associada ao POA no tratamento de corante, usando o azul de metileno como poluente modelo, avaliando suas capacidades catalítica na remoção deste poluente da água.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais e métodos

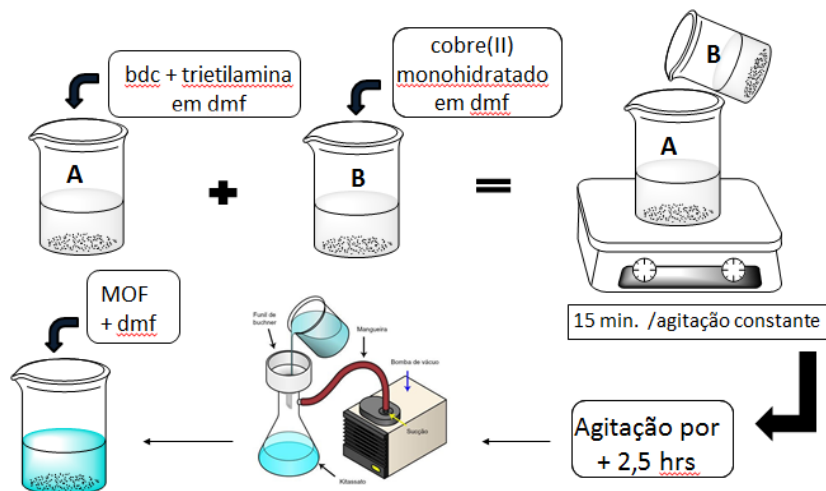
Para o desenvolvimento do projeto proposto foram sintetizadas membranas poliméricas híbridas de matriz mista. Foram incorporadas redes metalorgânica a uma membrana polimérica contendo como polímero base a polieterimida (PEI). Inicialmente foram sintetizados a MOF à base de cobre e tereftalato, proveniente de ácido tereftálico, denominada MOFCu. Em seguida, foram sintetizadas membranas contendo apenas a polieterimida (PEI) e a polivinilpirrolidona (PVP) como aditivo e membranas de matriz mista, usando como polímero base a polieterimida (PEI), a polivinilpirrolidona (PVP) como aditivo, e a MOFCu, ambas obtidas pela técnica de inversão de fases por precipitação por banho de imersão.

3.1.1. Síntese da rede metalorgânica baseada em Cobre

A síntese da rede metalorgânica foi baseada em cobre e ácido tereftálico, nomeada nesse trabalho como MOFCu, utilizou-se o ligante orgânico ácido tereftálico (H_2bdc) marca Sigma-Aldrich, trietilamina $N(CH_2CH_3)_3$ da Carlo Erba e acetato de cobre(II) monohidratado $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ marca Química Moderna. Os solventes utilizados foram a dimetilformamida (DMF) e clorofórmio ($CHCl_3$) das marcas Synth.

A síntese da MOFCu foi realizada conforme procedimento descrito da síntese da MOF-5, $[Zn_4O(bdc)_3]$, estabelecida pelo grupo de Yaghi.¹⁰⁰ A rota sintética para obtenção da MOF é simples podendo ser realizada a temperatura ambiente.¹⁰¹

Para a síntese da MOFCu foi preparada inicialmente uma solução de bdc (5,065 g, 3,5 mmol) junto com 8,5 mL da trietilamina, utilizando-se 400 mL de DMF. Em seguida, a solução contendo o metal foi preparada, dissolvendo-se 16,9 g de acetato de cobre(II) monohidratado (85,09 mmol) em 500 mL de DMF. Fez-se a adição da solução do metal sobre a solução do ligante durante 15 minutos sob agitação constante e vigorosa. Ocorreu a precipitação de um sólido azul e a suspensão foi mantida sob agitação por 2,5 horas. Decorrido este tempo, o precipitado foi filtrado a vácuo e imerso em 250 mL de DMF, permanecendo em contato com o DMF durante a noite. A Figura 19 apresenta um esquema representativo do procedimento da síntese da MOFCu.^{101,102}

Figura 19. Esquema de síntese da MOFCu

Fonte: (Próprio autor)

Após a síntese e lavagem *overnight* com DMF, a ativação dos poros da MOFCu sintetizada foi realizada seguindo o procedimento descrito na literatura.^{101,102} Para isso, usa-se um sistema de troca de solvente em que as moléculas de DMF no interior dos poros são trocadas por moléculas de clorofórmio, uma vez que o clorofórmio é mais volátil e sairá com maior facilidade dos poros da MOF na próxima etapa, onde ocorrerá o tratamento térmico. A troca de solvente foi realizada em triplicata e todo o processo ocorreu em um intervalo de tempo de sete dias, onde foram realizadas a troca de solvente no terceiro, quinto e sétimo dia. Os solventes foram trocados via filtração simples retirando o sobrenadante e adicionando a cada troca 250 mL de clorofórmio. Por fim, após a última troca de solvente, o sólido foi filtrado, seco a vácuo por 24 h e em seguida aquecido a 120°C durante seis horas em estufa. Rendimento: 8,87 g. A Figura 20 apresenta um esquema representativo do processo de ativação da MOFCu.

Figura 20. Metodologia de ativação dos poros da MOFCu



Fonte: (Próprio autor)

A MOFCu foi caracterizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) da marca Shimadzu, modelo IRPrestige–21. As amostras foram analisadas através de reflectância total atenuada (ATR). Análise Térmica (TG/DTA), Difração de raios X por policristais (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.1.2. Produção das membranas mistas

Para a produção das membranas utilizou os polímeros polieterimida (PEI) (Ultem® 1000); polivinilpirrolidona (PVP) K-90 comercial. E o solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) NEON.

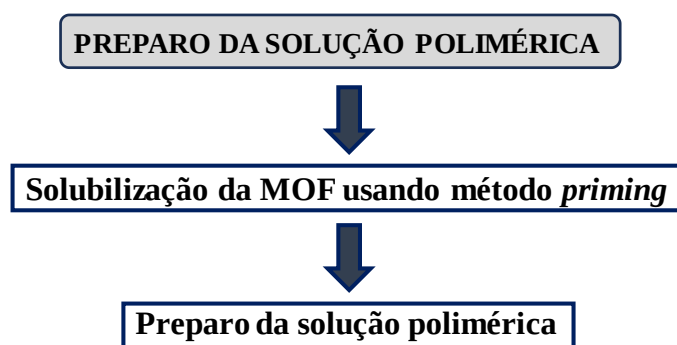
As membranas poliméricas foram sintetizadas a partir do método inversão de fases por banho de precipitação por imersão, realizada conforme os procedimentos descritos por Gholami, F. *et al.* e Rahimi, M. *et al.*^{17,25}

As membranas puras e híbridas (configuração matriz mista), foram sintetizadas de acordo com a composição das soluções poliméricas apresentadas na Tabela 6, e preestabelecida em trabalho realizado por Gholami, F. *et al.*¹⁷

Tabela 6. Composições das soluções poliméricas

Tipo de membrana	PEI (% m/m)	PVP (% m/m)	MOF (% m/m)	NMP (% m/m)
M₀	18,0	1,0	0	81,0
M_{0,1}	18,0	1,0	0,1	80,9
M_{0,5}	18,0	1,0	0,5	80,5
M₅	18,0	1,0	5,0	76,0

Na rota padrão de produção adotada, primeiro realizou-se processo de preparo da solução polimérica (Figura 20) seguido da etapa de espalhamento (Figura 21).

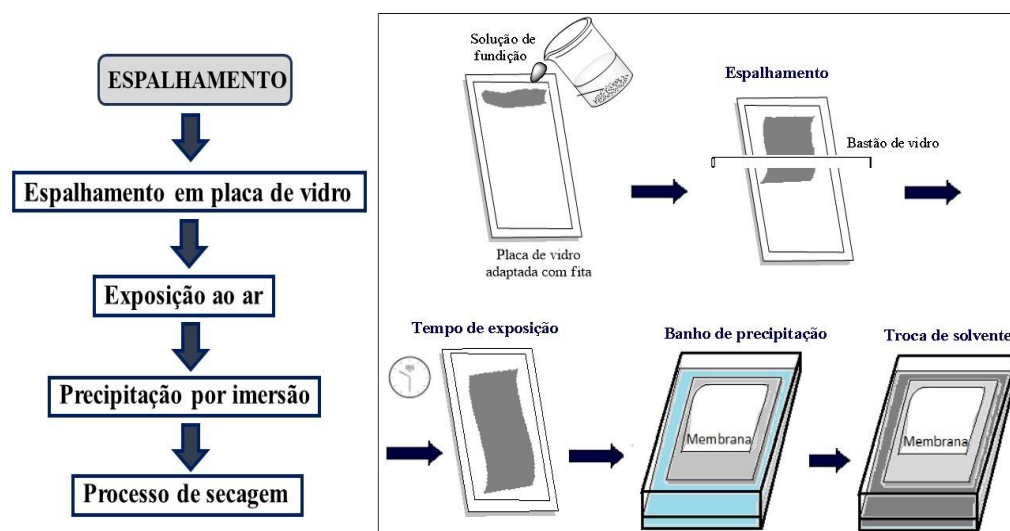
Figura 21. Esquema do preparo da solução polimérica

Fonte: (Próprio autor)

A solução polimérica para a produção das membranas híbridas (M_{0,1} e M_{0,5}) foi preparada primeiramente com a solução contendo a quantidade de MOFCu, de acordo com a Tabela 6, no solvente NMP. Em seguida, foi adicionada uma pequena porção do polímero PEI, método *priming*. O método *priming* consiste na adição dessa pequena porção de polímero a solução, visando minimizar a aglomeração de MOFCu nas membranas que serão sintetizadas. Em seguida, essa solução foi dispersada por sonicação em um ultrassom por 30 minutos Eco-Sonics (potência ultrassônica 55 Watts RMS). Após essa etapa, adicionou-se o polímero PEI e o aditivo PVP na solução polimérica, foram mantidos sob agitação (400 rpm) e aquecimento (40 °C) por 24 horas. Decorrido esse tempo, a solução foi mantida em um ultrassom por 20 minutos, logo após, deixada em repouso por 24 horas.

Após o repouso a solução polimérica contendo a MOF foi vertida sobre uma placa de vidro e com o auxílio de um bastão de vidro foi espalhada em movimento único formando um filme sobre a placa (Figura 22).

Figura 22. Esquema representativo do processo de espalhamento para obtenção da membrana polimérica e mista



Fonte: (ADAPTADA- HABERT,2020)¹⁰³

Após o espalhamento as membranas foram expostas ao ar nos intervalos de tempos de: 0, 30 e 60 segundos antes de serem imergidas no banho de precipitação contendo o não-solvente (água destila) em temperatura ambiente (25 °C) (Figura 22). Dessa forma, foram produzidas membranas híbridas ($M_{0,1}$ e $M_{0,5}$) nos três tempos de exposição ao ar: $M_{0,1-0s}$ / $M_{0,1-30s}$ / $M_{0,1-60s}$ e $M_{0,5-0s}$ / $M_{0,5-30s}$ / $M_{0,5-60s}$.

Após a formação das membranas, as mesmas foram armazenadas em água destilada por 24 horas (Figura 23). Foi realizada a troca de água por mais duas vezes até que as membranas estivessem isentas de solvente. Para o processo de secagem, fez-se a troca de solvente, usando na sequência etanol (mantendo por 24 horas) e em seguida a substituição por ciclohexano (mantendo por mais 24 horas). A troca de solvente evita que os poros formados sejam colapsados durante o processo de secagem. Por fim, as membranas foram armazenadas entre folhas de papel de filtro.

Figura 23. Filmes poliméricos obtidos após produção



Fonte: (Próprio autor)

Em conjunto com as membranas híbridas foram sintetizadas membranas puras (PEI/PVP) denominadas $M_{0(0,1)}$ e $M_{0(0,5)}$, consideradas como padrões para fins de comparação. Também foram adotados os intervalos de tempos de exposição ao ar de 0, 30 e 60 segundos, seguido da imersão no banho de precipitação de não-solvente. Desta forma, foram obtidos dois grupos de membranas puras (PEI/PVP) nos três tempos de exposição ao ar: M_0 : $M_{0(0,1)-0s}$ / $M_{0(0,1)-30s}$ / $M_{0(0,1)-60s}$ e $M_{0(0,5)-0s}$ / $M_{0(0,5)-30s}$ / $M_{0(0,5)-60s}$.

A membrana M_5 foi sintetizada utilizando a mesma rota descrita, no entanto, após espalhamento o sistema foi exposto ao ar apenas para o intervalo de tempo de 30 segundos antes de ser imergido no banho contendo o não-solvente. Obtendo, deste modo, a membrana M_{5-30s} . Também foi sintetizada uma membrana incorporando o sal acetato de cobre(II) monohidratado ($(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$), considerada padrão para fins de comparação com a membrana de matríz mista contendo a MOFCu. Foram utilizados os mesmos precursores, polímero base a polieterimida (PEI) e a polivinilpirrolidona (PVP) como aditivo. A composição da solução polimérica para a produção dessa membrana é a mesma da membrana $M_{0,5}$ (Tabela 6). Isto é, considerou 0,5% m/m de acetato de cobre(II) monohidratado, 18% PEI e 1% de PVP. A membrana denominada $M_{sal(Cu)-30s}$ foi produzida pela mesma rota descrita, e após espalhamento o sistema foi exposto ao ar apenas para o intervalo de tempo de 30 segundos antes de ser imergido no banho contendo

o não-solvente. Todos os cálculos envolvidos nas produções das membranas estão no Anexo 01.

3.2. Caracterizações

As MOFs e as membranas de matriz mista foram caracterizadas por: difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG), e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As membranas híbridas foram analisadas quanto a hidrofobicidade por medidas de ângulos de contato, suas estabilidades frente um ambiente oxidante e quanto as suas propriedades de transporte.

3.2.1. Difração de raios X por policristais (DRX)

Os padrões de difração de Raios X (DRX) foram obtidos em um aparelho Shimadzu modelo XRD-7000 X-Ray diffractometer, utilizando um tubo Raios X de cobre ($K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$). As medidas foram obtidas sob corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. Foram feitas varreduras entre os ângulos $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ com velocidade de 4° min^{-1} .

3.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) foi realizada com o equipamento SHIMADZU modelo IRPrestige-21, acessório FTIR, por transformada de Fourier. Varredura de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$, utilizando o método de Reflectância Total Atenuada (ATR).

3.2.3. Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no equipamento DTG60H Shimadzu. Utilizaram-se entre 3 e 10 mg de amostra e a análise foi conduzida em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min^{-1} . A amostra foi analisada da temperatura ambiente até 900°C sob taxa aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$.

3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV da MOFCu foram obtidas no microscópio modelo JEOL JSM 6060. As imagens de MEV das membranas puras e híbridas foram obtidas no

equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-500 superscan; acoplado a uma EDS (Espectroscopia por Dispersão de Elétrons). Todas as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro para manter a integridade das características superficiais das amostras. Para preservar a seção transversal das membranas e obter as imagens de MEV sem deformação, mergulhou-se as amostras em nitrogênio líquido e após o congelamento do fragmento realizou-se sua quebra.

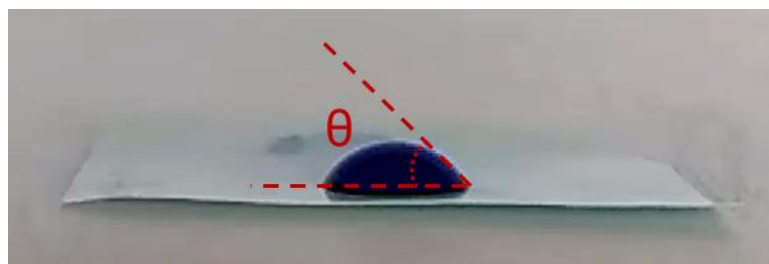
3.2.5. Verificação da estabilidade dos materiais

A estabilidade dos materiais foi avaliada em um ambiente oxidante, onde possivelmente esses materiais serão aplicados. Os ensaios de estabilidade foram realizados a temperatura ambiente e sob agitação. Em um béquer de 50 mL foram adicionados 30 mg dos materiais, 10 mL de H₂O destilada e 300 µL de H₂O₂. O sistema foi mantido sob agitação por 180 minutos, e ao término desse intervalo, os materiais foram lavados em água mili-q por três vezes e em seguida secos em estufa. Após secagem os materiais foram encaminhados para as análises espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TG).

3.2.6. Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas sobre as membranas e pastilhas da MOFCu feitas por compressão. Uma gota de solução de azul de metileno (corante) de 10 µL foi adicionada sobre a superfície de cada material. A solução foi utilizada visando uma melhor visualização da formação da gota. As imagens digitais obtidas a partir da gota formada na superfície dos materiais foram utilizadas para determinar o ângulo de contato (Figura 24). Para minimizar o erro experimental, a medida do ângulo de cada amostra foi realizada em triplicata para obtenção de um valor médio.

Figura 24. Determinação do ângulo de contato



Fonte: (Próprio autor)

3.2.7. Medições de porosidade

A porosidade (ε) foi determinada usando o método gravimétrico, conforme equação (1).^{17,104}

$$\varepsilon = \frac{\omega_1 - \omega_2}{A \times l \times d_w} \times 100\% \quad \text{Equação 1}$$

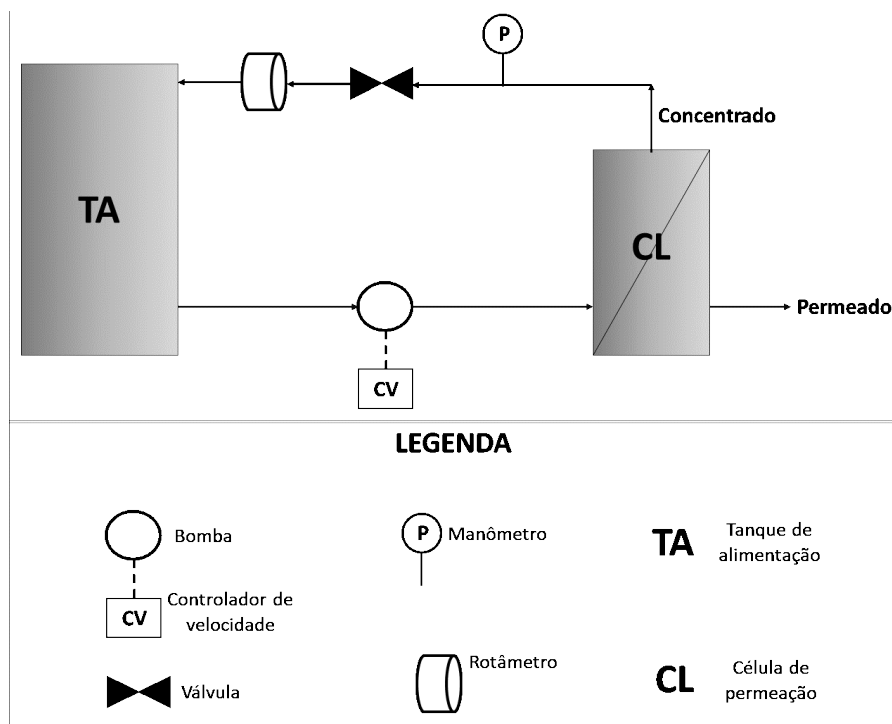
Onde, ω_1 é a massa da membrana úmida; ω_2 (g) é a massa da membrana seca; A é a área efetiva da membrana (cm²), d_w é a densidade da água (0,998 g/cm³) e l é a espessura da membrana (cm).

Para realizar as medidas de porosidade, uma área de membrana de aproximadamente 4 cm² foi levada a estufa por 24 horas a (60°C) para remover a umidade residual das membranas.^{104,105} Em seguida, as membranas foram pesadas e após imersas em água destilada por 30 minutos. Decorrido o tempo, secou-se o excesso de água na superfície das membranas úmidas e após foram pesadas. Portanto a absorção de água pelos poros das membranas foi determinada, assim o volume de poros dividido pelo volume total das membranas resulta na porosidade das membranas. A espessura das membranas foi medida, em triplicata, por meio da câmera de microscópio HAYEAR. Modelo: HY-500B. Versão do software: S-EYE_1.4.7.621.

3.3. Determinação da permeabilidade hidráulica das membranas híbridas

O desempenho da membrana híbrida foi estabelecido a partir de ensaios para determinação da permeabilidade hidráulica. Para determinação da permeabilidade hidráulica da membrana foi utilizado um sistema de permeação em escala de bancada. O sistema era composto por um tanque de alimentação, uma bomba conectada a um controlador de velocidade, um rotâmetro para leitura da vazão de alimentação, uma válvula para ajuste da pressão, manômetro e célula de permeação. A Figura 25 apresenta um esquema representativo da unidade de permeação.

Figura 25. Esquema representativo da unidade de permeação



Fonte: (Próprio autor)

As membranas de matriz mista planas foram inseridas em um módulo de permeação circular com área de permeação de $28,3 \text{ cm}^2$ e escoamento tangencial. A Figura 26 apresenta o módulo de permeação utilizado.

Figura 26. Célula de acrílico utilizada nos ensaios de permeação



Fonte: (Próprio autor)

Para determinar a permeabilidade hidráulica das membranas primeiramente foi realizada a compactação mecânica da membrana. Realizada inicialmente para acomodar os poros da membrana, assim quando a membrana é submetida a um gradiente de pressão ocorre uma deformação mecânica irreversível da sua subcamada porosa, esse fenômeno é definido como compactação.²³

O procedimento de compactação foi realizado com água destilada a uma pressão constante de 2 bar. Consistiu em medir a vazão do permeado periodicamente, coletando um volume pré-definido de permeado em uma proveta durante um tempo até observar a estabilização do fluxo permeado ($\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$). Indicando que houve a compactação dos poros da membrana.

Após a compactação da membrana, iniciou-se o ensaio para determinação da permeabilidade hidráulica da membrana utilizando água destilada e o sistema operando com circulação completa. A pressão do sistema foi variada em 2; 1,5; 1 e 0,5 bar. A cada valor de pressão foi determinado a vazão de permeado e em seguida calculado o fluxo de permeado ($\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$).

A permeabilidade hidráulica da membrana, expressa em $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$, corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear dos dados de fluxo de permeado em função da pressão aplicada (bar).

3.4. Aplicação dos materiais sintetizados para remoção de corante

As membranas híbridas de matriz mista e a MOFCu foram aplicadas em ensaios de adsorção e oxidação para remoção do corante Azul de Metileno (AM) usado como poluente modelo. O objetivo dos ensaios é investigar a capacidade catalítica das membranas híbridas e da MOFCu diretamente com o meio, e sua atividade após impregnação nas membranas. Os materiais atuaram como catalisadores ativando o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na degradação do corante AM.

3.4.1. Remoção do corante Azul de metileno

Os ensaios para remoção do corante azul de metileno foram realizados utilizando como reagentes uma solução de AM e o H_2O_2 (Vetec química fina – entre 20% e 60% de peróxido de hidrogênio) usado como agente oxidante. .

Em um béquer de 50 mL adicionaram-se 30 mg dos materiais (MOFCu / M_{0-0s} / $M_{0,1-0s}$ / $M_{0,5-0s}$ / M_{5-30s} / $M_{sal(Cu)-30s}$), 20 mL de uma solução de AM (50 ppm) foram submetidos a agitação constante e em temperatura ambiente.

A cinética de adsorção foi realizada inicialmente retirando-se alíquotas da fase líquida do sistema em intervalos de tempos de 0, 30, 60, 90 minutos. Em seguida, iniciou a etapa de oxidação do AM, adicionando ao sistema 300 μ L de H_2O_2 atuando como agente oxidante. Após homogeneização do sistema foi realizado a construção da curva cinética de oxidação mediante coleta de alíquotas da fase líquida do sistema em intervalos de tempos de 30, 60, 90, 120 e 180 minutos. As alíquotas retiradas do sistema foram centrifugadas por 5 minutos sendo em seguida efetuada a leitura da fase líquida em um calorímetro fotoelétrico digital no comprimento de onda de 660 nm.¹⁰⁶ Ao final das reações, alíquotas foram retiradas e enviadas para análise dos produtos de oxidação por ESI-MS (Espectrometria de massa de ionização por eletrospray). As amostras de reação foram analisadas introduzindo alíquotas na fonte ESI-MS usando uma bomba de seringa a 15 L.min⁻¹. Os testes de remoção do corante azul de metileno foram realizados para as membranas picotadas e inteiras e em triplicata.

Para avaliar a estabilidade da membrana híbrida enquanto catalisador, o melhor material (membrana híbrida de matriz mista $M_{0,5}$) foi empregado em testes de reuso na oxidação do corante AM de acordo com a metodologia descrita acima; totalizando cinco ciclos de reuso.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Produção

4.1.1. Síntese da MOFCu

A estrutura metalorgânica deste trabalho foi sintetizada à base do ligante 1,4-benzenodicarboxilato (bdc) e Cu^{2+} . A reação foi realizada em condições brandas, usando acetato de cobre(II) monohidratado e o ligante bdc obtendo um sólido de coloração azul clara (Figura 27).

Figura 27. MOFCu sintetizada a partir dos precursores bdc e cobre(II)



Fonte: (Próprio autor)

Para a construção da MOF os reagentes escolhidos como ligante e íon metálico foram 1,4-benzenodicarboxilato (bdc) e Cu^{2+} respectivamente, pois são usuais em sínteses de MOFs.^{69,107} O bdc devido à sua robustez, estabilidade e capacidade de formar ligação metal-ligante forte. Além disso, a classe de MOFs à base de bdc possuem sítios disponíveis em torno do centro metálico, sendo, portanto, estruturas visadas para serem usados em adsorção e catálise.⁶⁶

O cobre foi utilizado como íon metálico por possuir vários estados de oxidação, propriedade desejável para aplicação no processo oxidativo avançado por exemplo.^{108,109} Além disso, o cobre apresenta baixo custo, sendo mais viável economicamente do que outros metais ativos mais caros.¹⁰⁹

A rota de síntese da MOFCu foi realizada conforme os trabalhos desenvolvidos no grupo de Omar Yaghi.¹⁰⁰ Nestes estudos, Yaghi mostrou que não é necessário aquecer

o sistema reacional para que ocorra a formação da estrutura metalorgânica da MOF-5, por exemplo. Trabalhos descritos na literatura apontam que a adição da trietilamina no meio reacional tem a função de desprotonar o pré-ligante, o ácido tereftálico (H_2bdc), e assim levar à precipitação das MOFs desejadas.^{100,110} Esta descoberta abriu novas perspectivas de sínteses mais promissoras quando comparadas às vias solvotérmicas tradicionais, que são métodos com maior capacidade de produzir cristais, no entanto, são relativamente lentos e requerem maior temperatura e pressão.¹⁰²

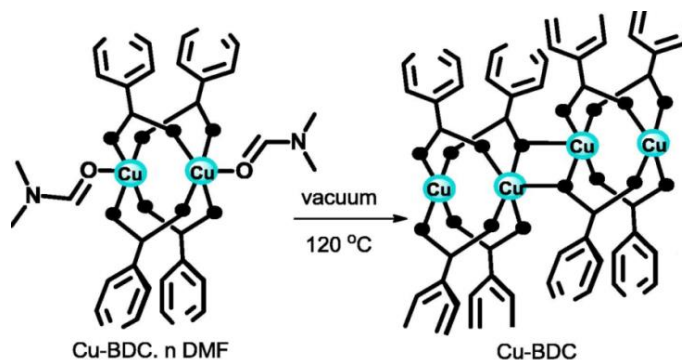
A condução das reações para obtenção da MOFCu à pressão e temperatura ambiente, viabiliza a aplicação industrial deste material. Especificamente no caso deste trabalho, utilizou-se o método de síntese já descrito na literatura para a obtenção da MOF-5, que é à base de zinco.¹⁰² Neste procedimento, a N,N-dimetilformamida (DMF) foi utilizada como solvente, visto que as moléculas deste composto estabelecem interações fracas com a estrutura, contribuindo para sua estabilidade, além de proporcionar uma porosidade uniforme e facilmente acessível.¹¹¹

Naturalmente, como se trata de materiais porosos, várias moléculas deste solvente ocupam os poros das MOFs e para fins de aplicá-la, muitas vezes é necessária a remoção destes solventes, os quais podem estar livres dentro dos poros ou coordenados ao centro metálico. Neste sentido, a ativação dos poros da MOFCu foi realizada utilizando o método de trocas de solventes presentes nos poros, seguido por tratamento térmico.^{100,102}

Durante o processo de ativação dos poros da MOFCu, as moléculas de DMF no interior dos poros são trocadas por moléculas de clorofórmio. Visto que o clorofórmio é mais volátil e apresenta alta mobilidade dentro dos poros da MOF, podendo ser removido posteriormente com facilidade pela ação do vácuo e da temperatura.^{100,102}

A topologia da MOF de cobre à base de bdc consiste na extensão de nanogaiolas (*nanocages*) ou *clusters* dinucleares de cobre que lembram remos de pás. Desta maneira, os grupos carboxilatos do bdc atuam em pontes entre os dois centros de cobre(II) conferindo a cada centro metálico uma geometria quadrática plana. Quando não completamente livre de solventes, pode haver a coordenação dessas moléculas nas posições apicais levando à geometria pirâmide de base quadrada para o centro de cobre(II) como esquematizado na Figura 28. Tais moléculas de solvente podem também ser substituídas por outros ligantes orgânicos de interesse a partir de uma modificação pós-síntese.^{107,112}

Figura 28. Estrutura proposta para MOF OMS-Cu(BDC).



Fonte: (ROSTAMNIA, 2016)¹⁰⁷

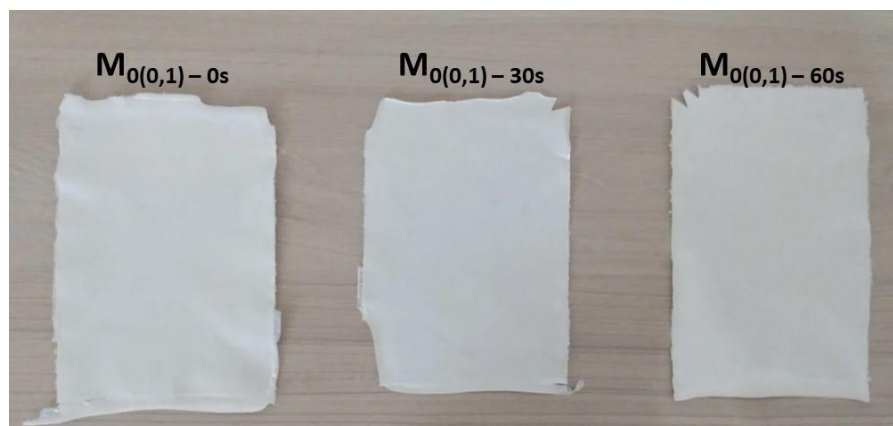
4.1.2. Produção das membranas

As membranas poliméricas puras (PEI/PVP) e híbridas (configuração matriz mista) deste trabalho foram produzidas, pelo método inversão de fases por banho de precipitação por imersão. Usando como polímero base a polieterimida (PEI) como matriz e como aditivo o polímero polivinilpirrolidona (PVP). As membranas híbridas foram incorporadas com as estruturas metalorgânicas à base de cobre e bdc denominada MOFCu.

No processo realizado para a produção das membranas puras e híbridas, após o espalhamento das soluções poliméricas, os filmes foram expostos ao ar nos intervalos de tempos de: 0, 30 e 60 segundos antes de serem imersos no banho de precipitação, com o objetivo de estudar as possíveis diferenças na morfologia das membranas, uma vez que a velocidade do processo de separação de fase influi na morfologia da membrana que será formada.^{31,113}

As membranas puras foram sintetizadas em conjunto com as membranas híbridas, consideradas como padrões para fins de comparação. Desta forma, foram produzidos dois padrões, isto é, dois grupos de membranas puras isentas da MOF. Levando em conta que não há diferença na estrutura dessas membranas puras, uma vez que foram sintetizadas com os mesmos reagentes e em condições semelhantes; foi considerada somente um padrão para comparação nos resultados. Ou seja, foram produzidas as membranas puras denominadas $M_{0(0,1)}$ e $M_{0(0,5)}$; mas com o intuito de simplificar, apenas as membranas $M_{0(0,1)}$ (Figura 29) foram usadas na discussão do trabalho. E as caracterizações realizadas para o outro grupo de membranas puras, $M_{0(0,5)}$, estão no Anexo 2.

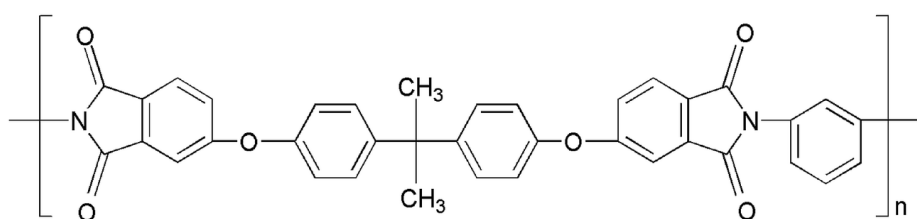
Figura 29. Membranas puras $M_{0(0,1)}$ sintetizadas nos tempos 0, 30 e 60 segundos (respectivamente da esquerda para direita $M_{0(0,1)-0s}$ / $M_{0(0,1)-30s}$ / $M_{0(0,1)-60s}$)



Fonte: (Próprio autor)

As membranas foram sintetizadas com 18% em massa do polímero PEI 1,0% de PVP e 81,0% de NMP, e objetiva-se obter membranas com morfologia assimétrica, composta por uma camada de pele superior densificada contendo poros menores seguida de uma subcamada com poros maiores.^{17,82} O polímero adotado é uma variável importante na produção de membranas já que influencia no tipo de membrana que se deseja e consequentemente na sua aplicação. Para o objetivo do trabalho, tendo como base a literatura, o polímero PEI é muito usado.^{105,114} O PEI (Figura 30) possui unidades de imida aromática que proporcionam propriedades de alto desempenho, como boa resistência química e mecânica, e estabilidade térmica aceitável. Além dos grupos giratórios de éter que conferem ao polímero uma boa flexibilidade.^{7,115,116}

Figura 30. Estrutura química do polímero polieterimida



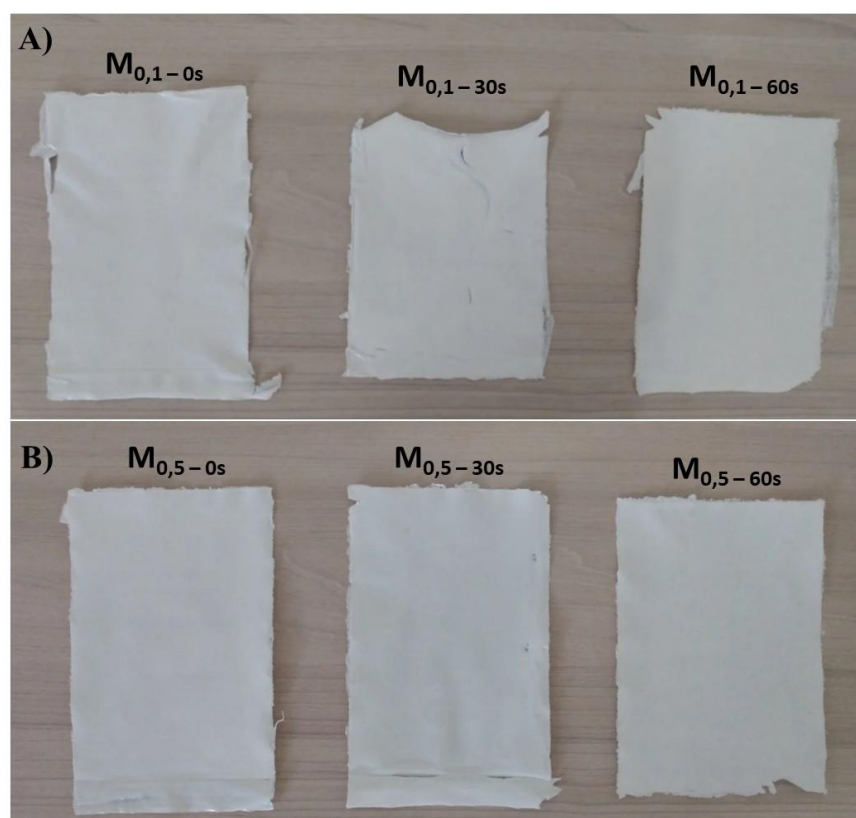
Fonte: (KANAGARJ, 2020)¹¹⁶

No entanto, o polímero PEI sofre com a compensação entre permeabilidade e seletividade; além de ser altamente hidrofóbico. A hidrofobicidade inerente das

membranas PEI leva a baixa resistência a incrustação, diminuindo seu desempenho e ainda o tempo de vida da membrana.¹¹⁷ Neste contexto, a produção de membranas híbridas com a configuração matriz mista incorporando redes metalorgânicas nas matrizes poliméricas, é uma abordagem que têm sido estudada pela academia, adotada como alternativa para aprimorar as membranas poliméricas. Contudo, no presente trabalho foi sintetizado membranas híbridas incorporando MOFCu nas matrizes poliméricas.^{105,115,118}

As membranas híbridas (PEI/PVP/NMP/MOFCu) foram produzidas adotando cargas em peso de MOFCu de 0,1 e 0,5% m/m denominadas $M_{0,1}$ e $M_{0,5}$ (Figura 31). As concentrações (0,1% e 0,5% em massa) de MOFCu usadas para a produção das membranas híbridas foram escolhidas com base na literatura.^{17,82} Essa faixa de concentração é considerada ideal para não ocorrer aglomeração das MOFs com base no tipo de procedimento usados. Uma vez que, a formação de agregados leva ao menor desempenho de separação da membrana, já que pode formar áreas não seletivas e fraturas na matriz da membrana.⁷

Figura 31. Membranas híbridas: A) $M_{0,1}$ sintetizadas nos tempos 0, 30 e 60 segundos (respectivamente da esquerda para direita $M_{0,1-0s}$ / $M_{0,1-30s}$ / $M_{0,1-60s}$). B) $M_{0,5}$ sintetizadas nos tempos 0, 30 e 60 segundos (respectivamente da esquerda para direita $M_{0,5-0s}$ / $M_{0,5-30s}$ / $M_{0,5-60s}$)



Fonte: (Próprio autor)

Como mencionado na revisão, a aglomeração de partículas é um desafio na produção de membranas híbridas na configuração matriz mista.⁷ Para tentar sanar esse obstáculo foi realizado no processo de produção o método *priming* como uma abordagem para evitar a aglomeração. É também relatado na literatura que para membranas híbridas com altas concentrações de partículas inorgânicas essa técnica não é o suficiente para eliminar a formação de agregados.³⁰

Deste modo, a fim de estudar as propriedades e desempenho de uma membrana híbrida com alta concentração de MOFCu, foi sintetizada a membrana denominada M_{5-30s} (Figura 32). Adotando carga em peso de MOFCu de 5% m/m e o mesmo procedimento

de produção, no entanto, após espalhamento o sistema foi exposto ao ar apenas no tempo de 30 segundos antes de ser imergido no banho de precipitação contendo o não-solvente.

Figura 32. Membrana híbridas M_{5-30s} sintetizada no tempo 30 segundos



Fonte: (Próprio autor)

O polímero PEI possui flexibilidade que permite a produção de membranas com poros de diferentes tamanhos e facilita a penetração da MOFCu nos poros.^{37,119} A interação mais significativa é possivelmente por ligação de hidrogênio (CH—O), entre os grupos carboxil da MOFCu e o éter no PEI que são doadores de elétrons.^{114,115} Fatores que podem contribuir para uma melhor compatibilidade interfacial entre MOF e o polímero, e, portanto, a estabilidade do compósito.

Considerando ainda a hidrofobicidade do polímero PEI foi usado na produção o aditivo polivinilpirrolidona (PVP). É um polímero empregado na produção de membranas híbridas com a principal função de atribuir caráter hidrofílico as membranas, mas também influencia em suas porosidades.^{30,35}

A principal exigência da técnica inversão de fases é o solvente solubilizar o polímero. Mas também é importante que seja parcialmente miscível com o não-solvente usado no banho de precipitação. Neste contexto, foi usado como solvente o N-metil-2-pirrolidona (NMP) e como não-solvente água destilada. Ambos por serem mais empregado em membranas PEI de UF acordo com a literatura.^{115,122}

4.2. Caracterizações

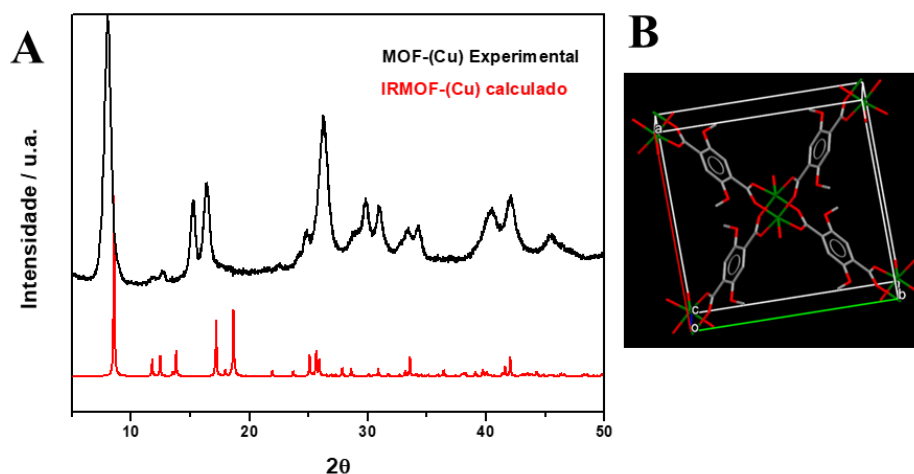
As caracterizações comumente realizadas em membranas puras e híbridas e para as redes metalorgânicas são: espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); análise termogravimétrica (TG); difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essas caracterizações são realizadas para elucidar a estrutura da MOFCu, possivelmente obtida a partir dos precursores acetato de cobre monohidratado e ácido tereftálico, e também para estudar as propriedades das membranas sintetizadas.

Para simplificar o trabalho, as caracterizações FT-IR, TG e DRX foram discutidas com base na MOFCu, membrana pura $M_{0(0,1)}$ e nas membranas híbridas $M_{0,1}$, $M_{0,5}$ e M_5 sem considerar as membranas obtidas com a variação de tempo exposto ao ar. Uma vez que a variável tempo de exposição ao ar influencia na morfologia das membranas e não em sua composição química. As caracterizações realizadas para todas as membranas sintetizadas estão disponíveis no Anexo 2.

4.2.1. Difração de raios X (DRX)

A técnica padrão de difração de Raios X (DRX) foi realizada para avaliar a estrutura da MOFCu sintetizada e o perfil das membranas puras (PEI/PVP) e híbridas (presença de MOFCu). A Figura 33 apresenta o difratograma para a possível MOFCu sintetizada neste trabalho.

Figura 33. Em (A) - Padrão de difração de raios X por policristais da MOFCu e padrão simulado para uma estrutura isorreticular à base do ligante (MeO)₂-bdc e cobre(II) a partir da sua estrutura determinada por difração de raios X por monocristal. (B) - Visualização da célula unitária da IR-MOF de cobre(II) destacando o nó da MOF

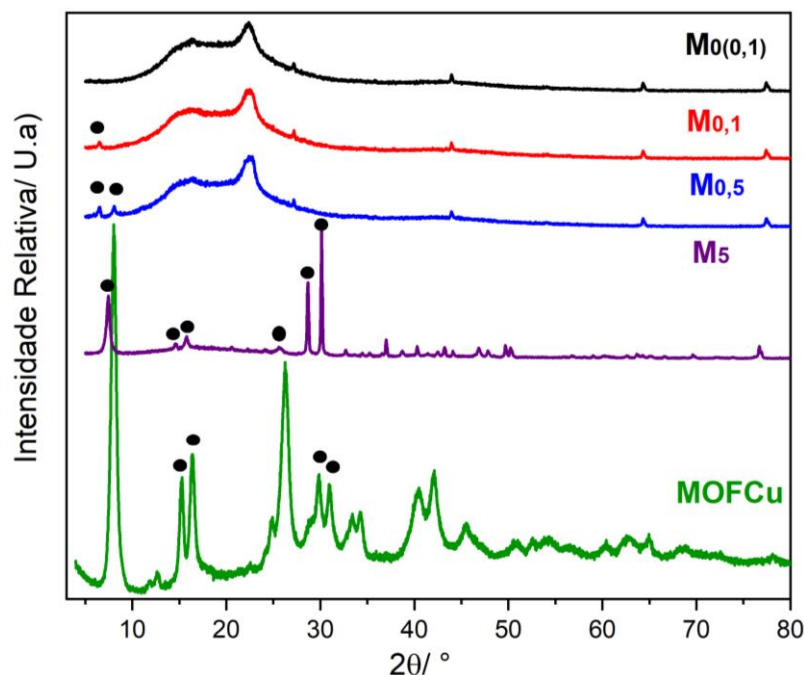


Fonte: (ADAPTADA-GUO, 2013)¹²³

Percebe-se que existe uma boa correlação dos picos observados no padrão de difração de uma estrutura isorreticular de cobre(II) (MOF com a mesma unidade de construção) [IRMOF-(Cu)], cujo ligante apresenta metoxilas substituídas no anel aromático do bdc [(MeO)₂-bdc], indicando assim uma possível formação da MOF sintetizada neste trabalho.¹²³ Os picos alargados no padrão de difração de raios X para a amostra de MOFCu podem ser atribuídos à baixa cristalinidade do material, devido à utilização do método de síntese não-hidrotermal. Um método que ocorre a temperatura e pressão ambiente, viável para síntese de MOFs, no entanto, não permite um controle homogêneo das partículas.¹⁰²

Na Figura 34 estão apresentados os difratogramas para a MOFCu, e para a membrana pura M_{0(0,1)} e as híbridas. A membrana denominada M_{0,1} foi produzida com 0,1% em peso de MOFCu, a membrana M_{0,5} com 0,5% e a membrana M₅ com 5% em peso de MOFCu.

Figura 34. Padrões de difração de raios X para a MOFCu e as membranas sintetizadas



No difratograma da membrana pura $M_{0(0,1)}$ observa-se picos característicos do polímero PEI correspondentes aos resultados relatados na literatura exibindo sua estrutura amorfa. Nota-se em 2θ um pico largo em $16,2^\circ$ seguido do pico em $22,2^\circ$ devido ao plano de difração (002). Já os picos mais intensos em: $27,0^\circ$; $43,9^\circ$; $64,2^\circ$ e $77,4^\circ$ atribuem-se ao plano de difração 100, correspondendo sua estrutura amorfa.^{105,118,124}

No que se refere à membrana híbrida $M_{0,1}$, observa-se que apresentou os mesmos picos 2θ em $16,2^\circ$ seguido do pico em $22,2^\circ$ característicos do polímero PEI usado.¹¹⁸ No entanto, os picos característicos da MOFCu não são observados como esperado, possivelmente devido a menor concentração de MOF, 0,1% em massa. Pois, considerando a heterogeneidade da amostra há a possibilidade de se ter analisado uma região deficiente em partículas de MOF. Pode-se mencionar também a possibilidade de degradação da estrutura cristalina da MOF na presença de umidade na produção da membrana de matriz mista. Ou ainda que pouco provável, pode ocorrer a lixiviação da MOF no processo de produção.^{121,125}

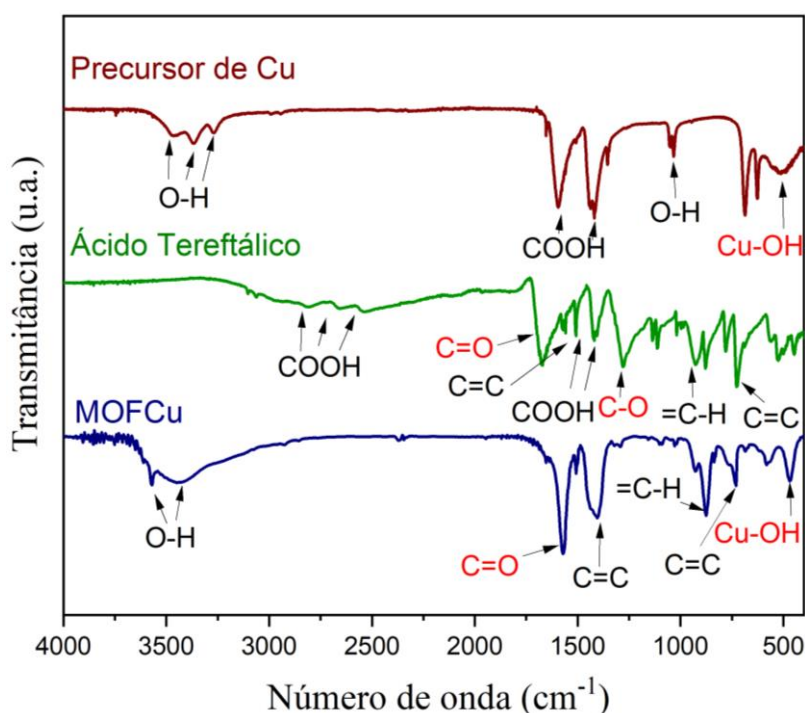
Todavia, para as membranas híbridas nota-se picos também apresentados no difratograma da MOFCu, como indicado na Figura 34. No difratograma da $M_{0,5}$ além dos picos característicos do polímero PEI na região 2θ em $16,2^\circ$ seguido do pico em $22,2^\circ$; nota-se um pico de baixa intensidade em $8,0^\circ$ correspondente ao difratograma da MOFCu.

Já para a M₅ não é possível observar os picos referentes ao polímero PEI pois coincide com a região onde estão localizados os picos apresentados no difratograma da MOFCu. Observa-se os picos correspondentes a MOFCu em: 7,6°; 14,4°; 15,9°; 25,5°; 28,6° e 30,0° como apresentado no difratograma. Contudo, os difratogramas das membranas híbridas indicam a possível presença das partículas MOFCu nas membranas e a não degradação da estrutura ou lixiviação. A redução da intensidade do pico pode ser devido ao cobrimento da MOFCu pela solução polimérica.³⁷

4.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é usada para avaliar a composição química das membranas. Identificando as principais ligações/grupos características da MOFCu, que tem como precursores o ligante orgânico 1,4-benzenodicarboxilato (bdc) e o Cu²⁺, e do polímero que constituem a membrana. Na Figura 35 estão apresentados os espectros na região do infravermelho para a MOFCu, o pré-ligante H₂bdc e o precursor de cobre, acetato de cobre(II) monohidratado (CH₃COO)₂Cu·H₂O).

Figura 35. Espectro na região do infravermelho para a MOFCu comparada com o pré-ligante H₂bdc e o precursor de cobre



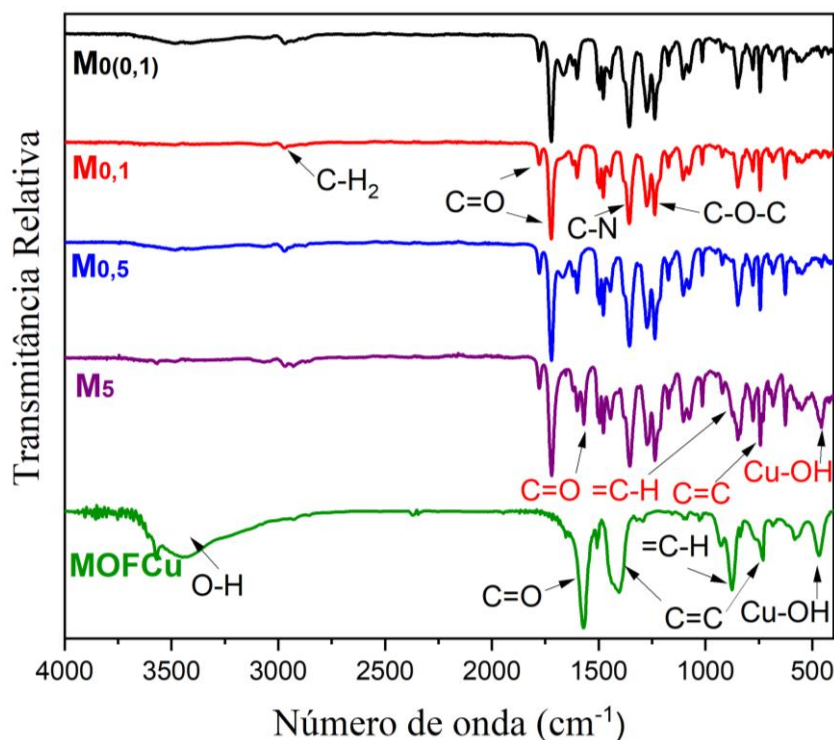
Com base na análise do espectro FTIR do precursor de cobre nota-se bandas em torno do número de onda 330 cm^{-1} características das vibrações dos grupos O–H. Bandas em 1598 cm^{-1} e 1416 cm^{-1} referentes ao carboxilato assimétrico e simétrico coordenados a dois átomos de cobre. Observa-se ainda em 498 cm^{-1} a banda característica de vibrações de deformação de grupo do alongamento Cu–O–H. E em 1302 cm^{-1} a banda atribuída às vibrações de deformação dos grupos OH da água adsorvida.¹²⁶

Já no espectro obtido para o ligante ácido tereftálico, observa-se em 2600 cm^{-1} bandas de estiramento referente à ligação O–H devido à forma dimérica do ácido carboxílico. Em 1668 cm^{-1} banda característica da deformação angular das carbonilas. Nota-se ainda bandas nos números de onda 1566 cm^{-1} e 725 cm^{-1} , resultantes do estiramento das ligações C=C do anel aromático. Bandas nos números de onda 1511 cm^{-1} e 1425 cm^{-1} , associadas ao estiramento da ligação COOH e uma banda próxima do número de onda 1275 cm^{-1} referente às vibrações de estiramento das ligações C–O.¹²⁷

No espectro FTIR referente a MOFCu verifica-se um deslocamento da banda referente ao estiramento dos grupos carboxilatos do ligante orgânico (C=O); passando no ligante livre para 1577 cm^{-1} na MOF, já que no FTIR do pré-ligante H₂bdc essa banda encontra-se em 1668 cm^{-1} . E o desaparecimento da banda referente ao estiramento da ligação C–O em 1275 cm^{-1} . Eventos que ocorreram possivelmente devido o fortalecimento da ligação Cu–O causando um enfraquecimento das ligações C=O e C–O.^{107,112} Observa-se também a banda em torno de 466 cm^{-1} característica de vibrações da ligação de Cu–O–H.¹²⁶ Portanto, fatores que indicam a coordenação do metal cobre(II) no ligante bdc⁻² e a possível formação da MOFCu.

Na Figuras 36 estão apresentados os espectros FTIR para a MOFCu, a membrana pura M_{0(0,1)} e as híbridas M_{0,1}, M_{0,5} e M₅.

Figura 36. Espectro na região do infravermelho para a MOFCu e as membranas sintetizadas



No espectro da membrana pura $M_{0(0,1)}$ pode-se destacar bandas características do polímero PEI, em 1729 e 1779 cm^{-1} são atribuídas ao acoplamento assimétrico e simétrico dos grupos carbonila da função imida e ao alongamento dos grupos carbonila da imida, respectivamente. As absorvâncias em torno de 1483 cm^{-1} são devidas as vibrações do anel aromático. E em 1352 cm^{-1} é referente ao alongamento de C-N (C-N-C) dos grupos imidas. A banda em 1273 cm^{-1} deve-se as ligações C-(CH₃)₂. Por fim atribui-se em 1237 cm^{-1} a banda ao alongamento assimétrico de C-O-C de éter aromático. A presença do aditivo PVP é indicada na banda referente ao alongamento O-H em 1496 cm^{-1} . Uma vez que o PVP exibe estruturas mesoméricas, é possível a formação de ligações de hidrogênio entre o grupo C=O de anéis de pirrolidona na presença de umidade. E a absorvância em 2974 cm^{-1} que se deve ao alongamento CH₂ do PVP.^{118,128-130}

Como pode ser observado os espectros referentes as membranas híbridas $M_{0,1}$ e $M_{0,5}$ e a membrana pura sem MOF, $M_{0(0,1)}$, são semelhantes. Apresentam, portanto, as mesmas bandas características do polímero PEI, além das que indicam o aditivo PVP.

Para os espectros das membranas híbridas $M_{0,1}$ e $M_{0,5}$ era esperado, além dessas bandas mencionadas que caracterizam os polímeros PEI e PVP, bandas referentes a

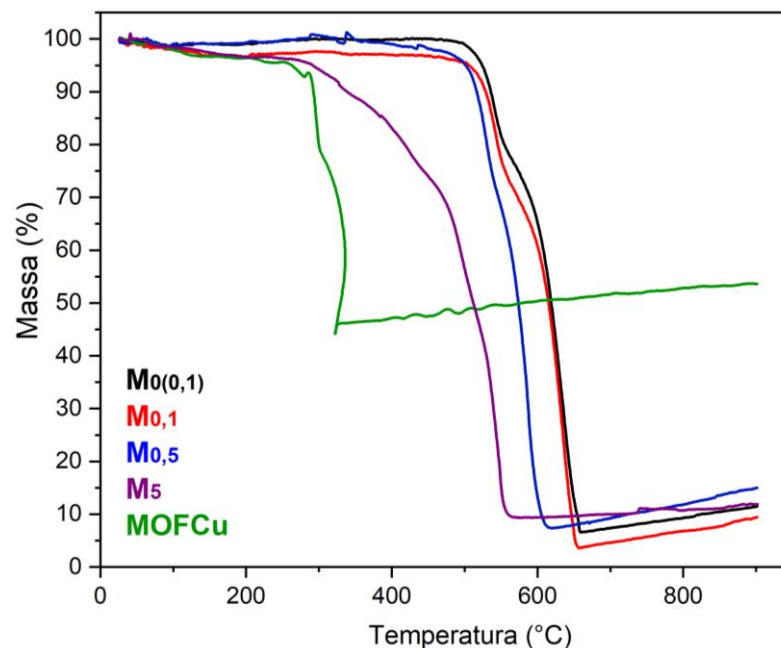
MOFCu. No entanto, não foi possível identificar as bandas características da rede metalorgânica. Mas considerando que a análise DRX indica a presença de MOFCu nas membranas híbridas $M_{0,5}$ e M_5 , a não percepção de bandas nas membranas $M_{0,1}$ e $M_{0,5}$ pode ser devido à baixa concentração no meio e a ocorrência de sobreposição de bandas da fase polimérica. Pode-se considerar também a heterogeneidade da dispersão da MOFCu na matriz polimérica, havendo a possibilidade de ter analisado uma região com menor concentração de MOFCu.^{121,125}

Todavia, nota-se no espectro referente a membrana híbrida M_5 possíveis bandas que indicam a presença da MOFCu. Como apontado no espectro, a banda em 1569 cm^{-1} , que não aparece nos outros espectros das membranas híbridas, pode estar associada ao estiramento da carbonila dos grupos carboxilatos da MOFCu. Observa-se ainda que as bandas em 853 cm^{-1} e 744 cm^{-1} se apresentam mais largas, comparada aos outros espectros, e pode ser devido à presença das ligações C=C e =C-H do anel aromático do ligante da MOFCu. E por estarem em comprimentos de ondas próximos, portanto sobrepostas, é possível que as presenças desses componentes possa provocar o alargamento das bandas.^{112,126} Verifica-se também que no comprimento de onda 454 cm^{-1} a banda se apresenta mais intensa comparada aos outros espectros, possivelmente devido a banda característica de vibrações da ligação de Cu-O-H que se localiza em torno desse comprimento de onda.¹²⁵

4.2.3. Análise termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica da MOFCu e das membranas foi avaliada pela técnica de análise termogravimétrica (TG). A Figura 37 apresenta as curvas termogravimétricas para a MOFCu, e as membranas puras $M_{0(0,1)}$ e híbridas. E a Tabela 7 as perdas de massa observadas dos materiais.

Figura 37. Análise termogravimétrica para a MOFCu e as membranas sintetizadas



A curva termogravimétrica (TG) da MOFCu indica uma perda suave de massa (cerca de 6%) em até 270 °C, relativa à perda de solvente residual presente nos poros da MOFCu e água adsorvidas fracamente na superfície. Após esta temperatura, inicia a decomposição do ligante orgânico bdc coordenados ao cobre, com uma perda de massa de 50% (Tabela 7). É observada uma massa residual devido aos óxidos metálicos formados. Desta forma, por meio da análise térmica, percebe-se que a MOFCu sintetizada pode ser usada em aplicações com temperatura de até 270 °C.¹¹²

A curva TG da membrana pura $M_{0(0,1)}$ indica uma perda suave de massa (3%) em torno de 200 °C (Tabela 7), que pode ser atribuída à perda de solvente residual NMP presente nas membranas, que possui temperatura de ebulição de 202 °C. A segunda degradação térmica indica um evento de perda de massa (cerca de 90%) em aproximadamente 490 °C atribuída à decomposição do polímero PEI, com uma massa residual (cerca de 10%).^{118,129,131,132}

Tabela 7. Perdas de massa dos materiais

Materiais	T_{máx}	Perda de massa
<i>MOFCu</i>	270 °C	50%
<i>Membranas</i>	200 °C	3%
	490 °C	90%

Para as membranas híbridas M_{0,1} e M_{0,5} nota-se que as curvas TG se assemelham a curva da membrana pura. Observa-se, no entanto, que esse evento de perda de massa ocorre com pequenas diferenças de temperatura, mostrando que quanto maior a concentração de MOFCu nas membranas menor a temperatura que o evento ocorre. Podendo perceber tal fato claramente na curva da membrana híbrida M₅, já que a perda de massa inicia em aproximadamente 290°C, bem próximo a temperatura de decomposição do ligante orgânico da MOFCu (bdc). Evidenciando que a degradação térmica aumenta com a adição de partículas, portanto as membranas mistas possuem menor estabilidade térmica comparada a pura. Que pode-se atribuir as interações interfaciais do compósito não ser tão efetiva na presença de calor.¹³¹

Nota-se também que a membrana com maior concentração de MOFCu (M₅) apresenta maior porcentagem de resíduo, possivelmente óxido de cobre. Portanto, dois fenômenos sutis que indicam a presença de MOFCu nas membranas híbridas e que não foram lixiviadas no processo de produção.¹³²

É viável citar que na literatura os trabalhos que usaram baixas concentrações de MOF na produção de membranas híbridas, como as usadas neste trabalho, provam a presença da MOF na matriz polimérica por meio de outras técnicas de caracterização. Por exemplo, os artigos usados como base para a produção das membranas deste trabalho, Gholami, F. *et al.* produziram membranas de matriz mista com 0,1%; 0,5% e 1% de MOF TMU-5;¹⁷ e Rahimi, M. *et al.* produziram membranas híbridas com 0,2%; 0,6% e 1% dos materiais hidrofílico ferroxano de adipato (AFNPs).²⁵ Ambos discutiram a presença dessas partículas nas membranas mistas com base nas caracterizações microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM).

Trabalhos da literatura que confirmaram a presença de MOF nas membranas híbridas pelas técnicas DRX, FTIR e TG usaram maiores concentrações de MOF na

produção das membranas. Por exemplo, Duan *et al.* sintetizaram membranas híbridas com 10%, 20%, 30%, 35% e 40% de MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ e caracterizaram as membranas por DRX, FTIR e TG. No difratograma para a membrana carregada com 20% de MOF, observa-se uma combinação dos picos cristalinos da MOF com o perfil amorfo do polímero. Nos espectros FTIR foram encontradas as bandas características da MOF e do polímero, onde as bandas se tornaram mais intensas à medida que a carga de MOF aumentou. Por fim, afirmaram pela análise de TG que a MOF manteve sua integridade estrutural nas membranas híbridas.¹³³

Já no trabalho de Karmakar, os autores produziram membranas híbridas com 3%, 5% e 10% em peso da MOF MIL-101-Cr. No entanto, realizaram a análise FTIR somente para a membrana híbrida com 10% de carga, estabelecendo interações entre os dois compostos evidenciando seus picos característicos. Afirmam a presença da MOF na matriz da membrana por FT-IR, e confirmam por análise de espectrômetro de absorção atômica; medindo a concentração de cromo no permeado e observando que não há lixiviação do metal.¹²⁵ Em outra pesquisa, Al-Shaeli *et al.* produziram membranas de matriz mista com 5% e 10% em massa, das MOFs UiO-66 e UiO-66-NH₂. E a presença das partículas nas superfícies das membranas foi confirmada por DRX, identificando picos característicos das MOFs em questão.⁷⁵

No presente trabalho optou-se por produzir membranas híbridas de baixa concentração de MOF (0,1%; 0,5% e 5%) com base no método de produção escolhido, inversão de fases por banho de precipitação por imersão. De acordo com os trabalhos da literatura, os autores que adotaram esse método de produção, trabalharam com membranas híbridas de baixa concentrações. Também é relatado que a produção de membranas com maiores concentrações teria como consequência aglomeração das partículas e defeitos interfaciais nas membranas, já que este método de produção não permite um controle ideal deste aspecto. Por exemplo, Gholami, F. *et al.* aborda aglomeração da MOF TMU-5 com carga 0,5% e 1% em peso na membrana MOF/PES produzida pelo método inversão de fases precipitação por imersão.¹⁷ Já Rahimi, M. *et al.* declara aglomeração gradual das partículas na membrana híbrida produzida com 1% de AFNPs produzida pelo mesmo método.²⁵

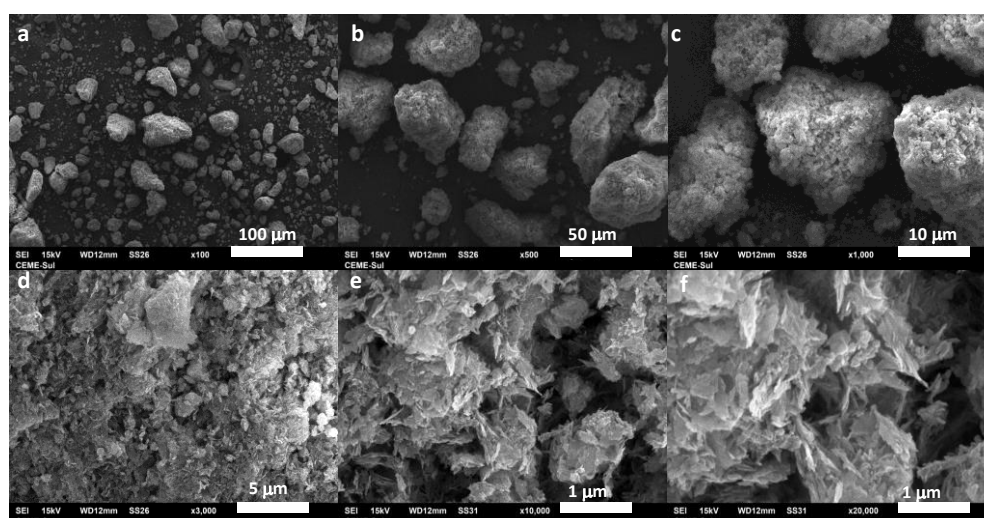
Nota-se que os autores que sintetizaram membranas híbridas com maiores concentrações de MOF adotaram outros métodos de produção, ou abordagens como

funcionalização da MOF ou do polímero base. Por exemplo, Duan *et al.* sintetizaram membranas híbridas com 10%, 20%, 30%, 35% e 40% de MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ pelo método inversão de fases com evaporação controlada. Declararam uma produção uniformemente dispersa e sem defeitos interfaciais com o teor de MOF até 35%.¹³³ Já Karmakar, produziram membranas de fibra oca com 3%, 5% e 10% de MOF MIL-101-Cr pelo método de fiação. Mencionaram que a maior concentração de MOF causa parcial bloqueio dos poros das membranas e a formação de áreas não seletivas.¹²⁵ E no estudo realizado por Al-Shaeli *et al.* foram preparadas membranas de MMM com 5% e 10% de MOF Uio-66 pelo método inversão de fases com precipitação por imersão. A MOF foi funcionalizada com NH_2 e o ácido clorosulfônico com agente sulfonante do polímero PEI; que pode reagir com a MOF e funcionar como agente de acoplamento entre o polímero e a MOF. A membrana produzida com 10% de MOF apresentou bloqueio dos poros e a MOF funcionalizada (Uio-66- NH_2) teve melhor dispersão na membrana.⁷⁵

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da MOFCu estão apresentadas na Figura 38.

Figura 38. Imagens de MEV da MOFCu com aumentos de a) 100X, b) 500X, c) 1000X, d) 3000X, e) 10000X e f) 20000X



Pode-se observar agregados de estruturas sem forma bem definidas, mas que apresentam um padrão morfológico que remete aos sólidos policristalinos.¹⁰⁷ Pode-se observar, ainda, que a distribuição de tamanho das partículas é bastante ampla, o que pode ser atribuído ao método de síntese não-solvotérmico. Um método simples, que ocorre a pressão atmosférica, levando à obtenção do produto desejado de forma eficiente. No entanto, não permite um controle da homogeneidade nos tamanhos de partículas.¹⁰²

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das membranas estão apresentadas nas Figuras 39 a 48 abaixo. As imagens evidenciam a morfologia da superfície das membranas e a morfologia da seção transversal em diferentes aumentos.

Figura 39. Imagens de MEV da membrana pura $M_{0(0,1)-0s}$. Em A) superfície com aumento de 1000X. Seguida da seção transversal em diferentes aumentos: B) 80X, C) 300X e D) 1000X

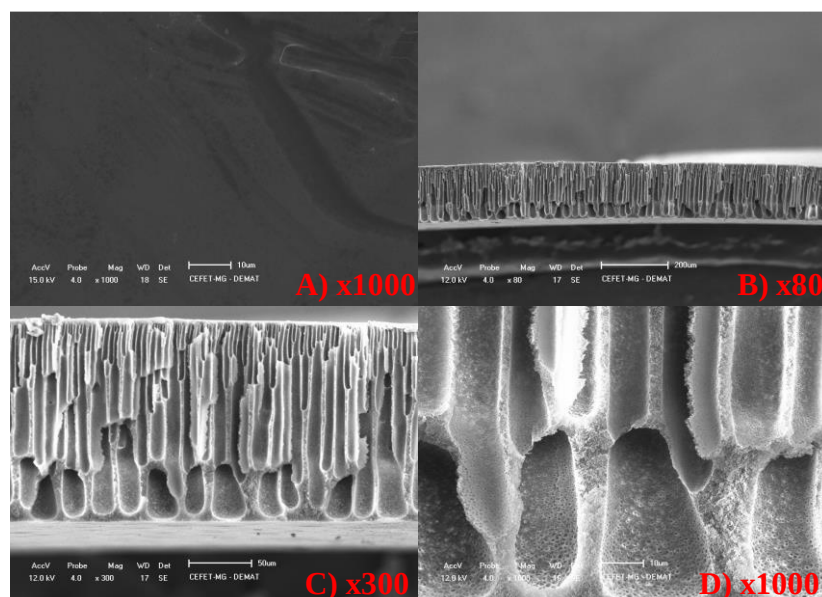


Figura 40. Imagens de MEV da membrana pura $M_{0(0,1)-30s}$. Em A) superfície com aumento de 600X. Seguida da seção transversal em diferentes aumentos: B) 80X, C)300X e D)100X

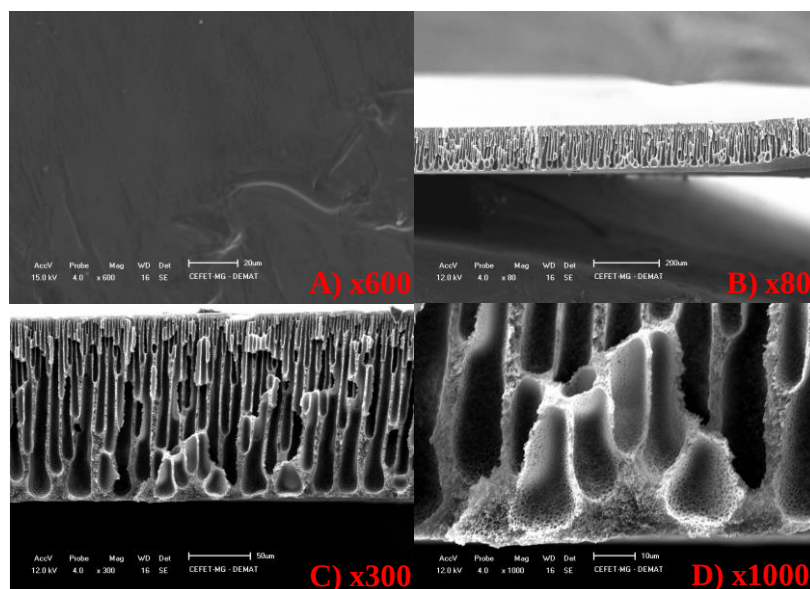


Figura 41. Imagens de MEV da membrana pura $M_{0(0,1)-60s}$. Em A) superfície com aumento de 1000X. Seguida da seção transversal em diferentes aumentos: B) 200X, C)500X e D)100X

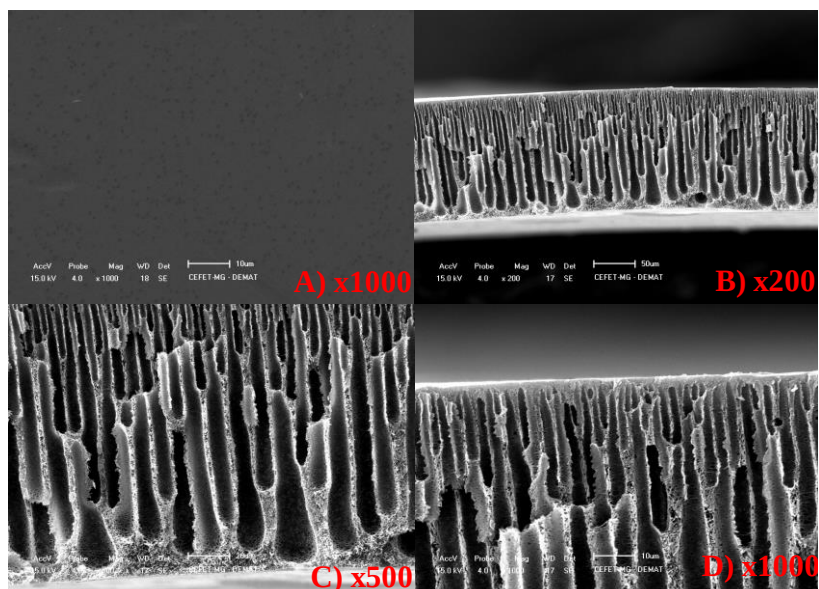


Figura 42. Imagens de MEV da membrana híbrida $M_{0,1-0s}$. Em A) superfície com aumento de 1000X. Seguida da seção transversal em diferentes aumentos: B) 200X, C) 500X e D) 100X

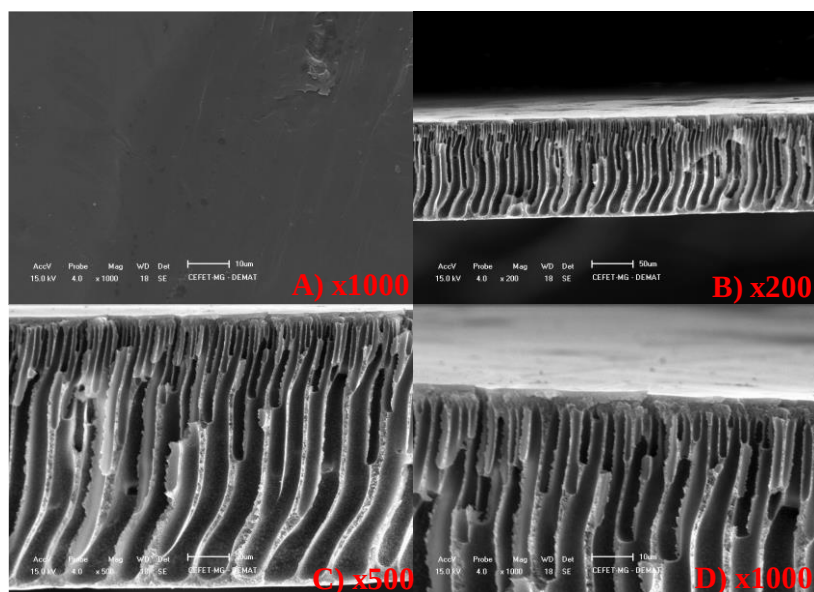


Figura 43. Imagens de MEV da membrana híbrida $M_{0,1-30s}$. Em A) superfície com aumento de 1000X. Seguida da seção transversal em diferentes aumentos: B) 200X, C) 500X e D) 100X

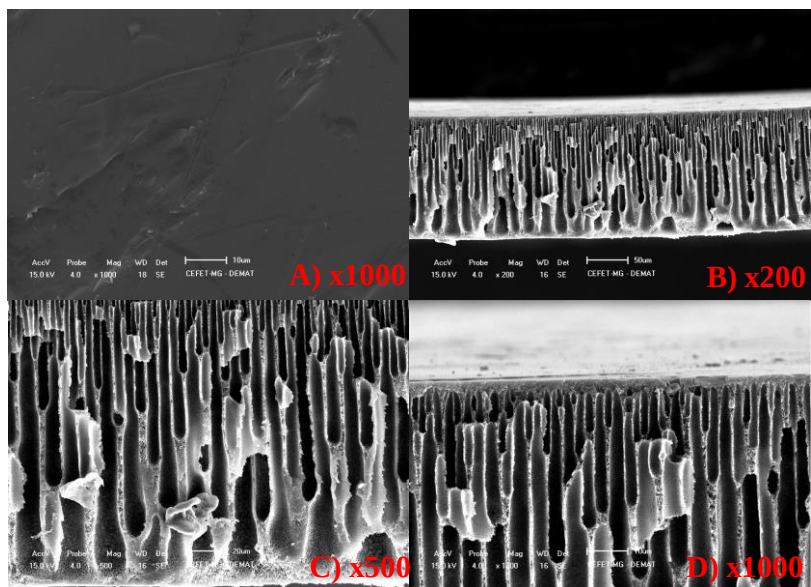


Figura 44. Imagens de MEV da membrana híbrida $M_{0,1-60s}$. Em A) superfície com aumento de 1000X. Seguida da seção transversal em diferentes aumentos: B) 200X, C) 350X e D) 500X

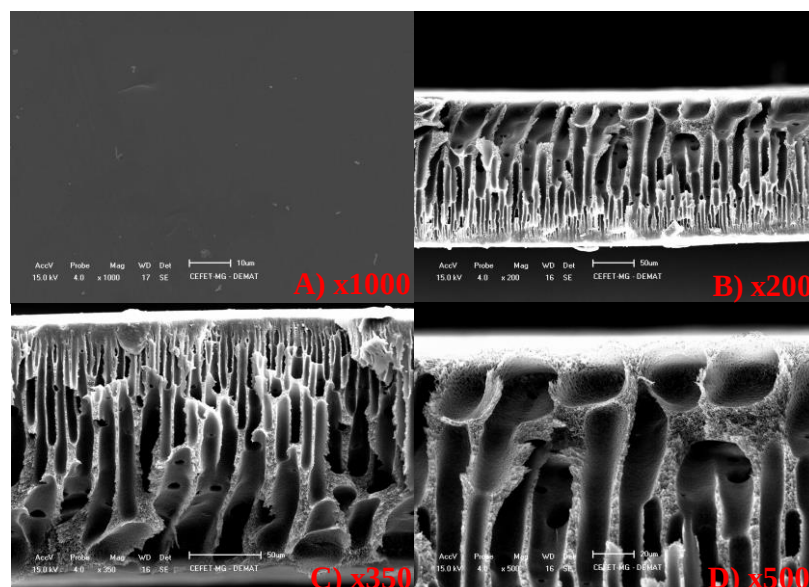


Figura 45. Imagens de MEV da membrana híbrida $M_{0,5-0s}$. Em A) superfície com aumento de 1000X. Seguida da seção transversal em diferentes aumentos: B) 200X, C) 500X e D) 1000X

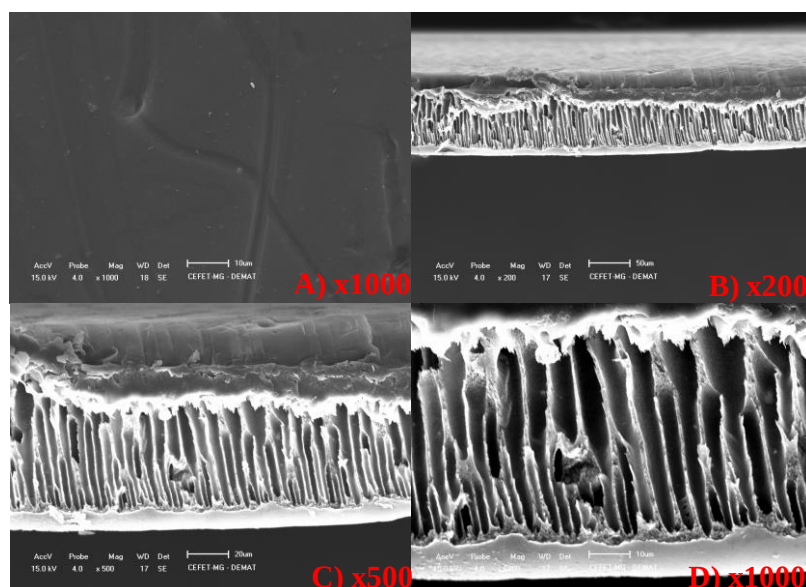


Figura 46. Imagens de MEV da membrana híbrida $M_{0,5-30s}$. Em A) superfície com aumento de 1000X. Seguida da seção transversal em diferentes aumentos: B) 200X, C)500X e D)1000X

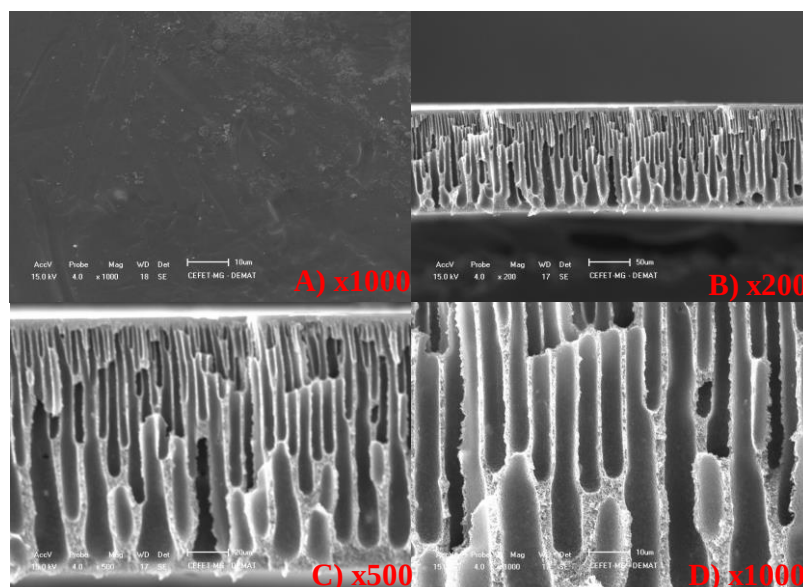


Figura 47. Imagens de MEV da membrana híbrida $M_{0,5-60s}$. Em A) superfície com aumento de 1000X. Seguida da seção transversal em diferentes aumentos: B) 200X, C)500X e D)1000X

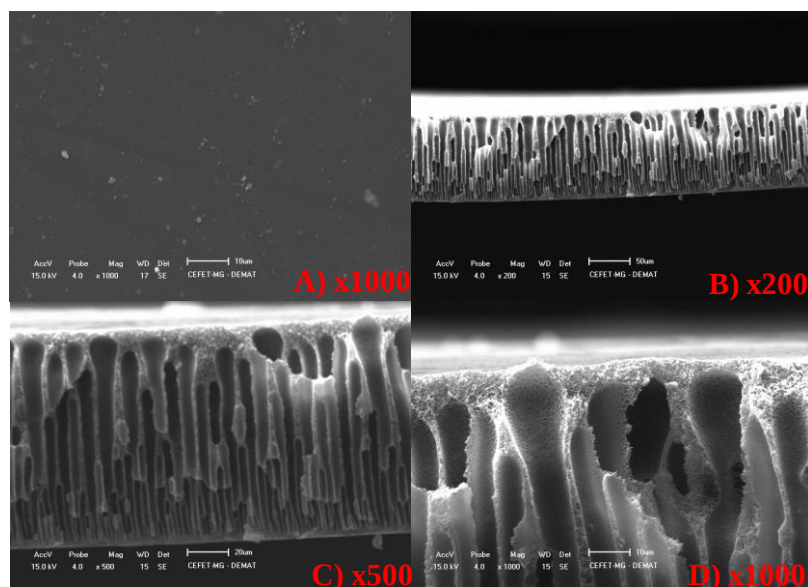
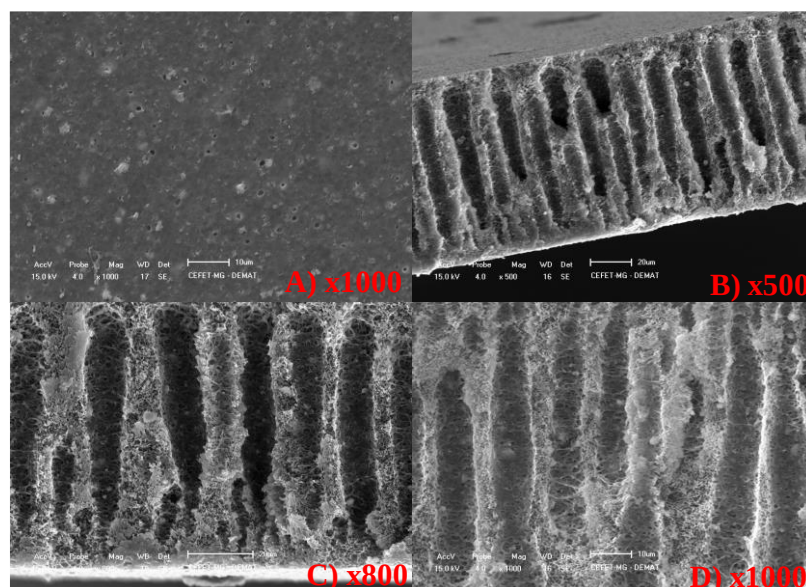


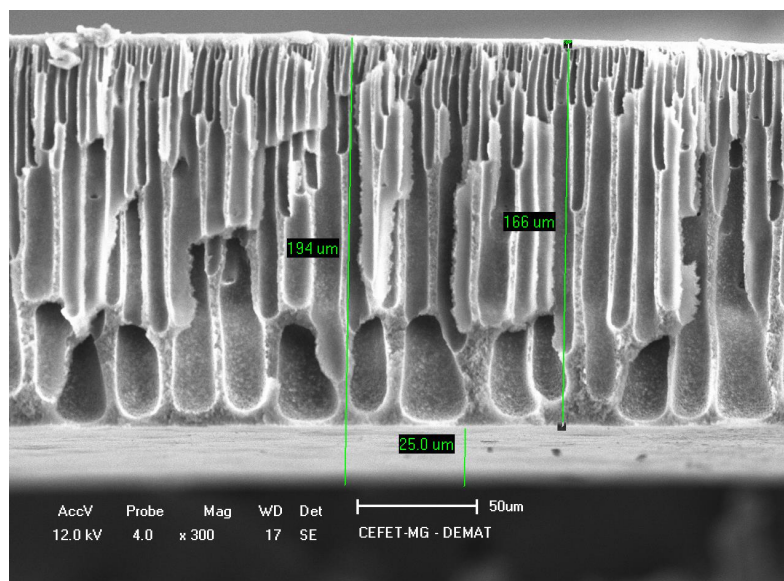
Figura 48. Imagens de MEV da membrana híbrida M_{5-30s} . Em A) superfície com aumento de 1000X. Seguida da seção transversal em diferentes aumentos: B) 500X, C) 800X e D) 1000X



Como o esperado, observa-se nas Figuras 39 a 48 que todas as membranas apresentaram uma morfologia assimétrica típica; formada por uma camada superior de pele densificada suportada por uma subcamada porosa com poros semelhante a “dedo”. Evidenciam canais de poros em forma de “dedo” aparentemente interconectados e em formas irregulares.^{17,82,105}

Nota-se que as membranas puras ($M_{0-0s/30s/60s}$) e as híbridas ($M_{0,1-0s/30s/60s}$) ($M_{0,5-0s/30s/60s}$) (Figuras 39 a 47) possuem a camada superior de pele densificada muito espessa. Como por exemplo, a membrana M_{0-0s} apresentada na Figura 49 a baixo, observa-se uma espessura da camada de pele de 0,25 μm . No trabalho de *Sun, H.* os autores produziram uma membrana pura com o polímero polisulfona, pelo método inversão de fases e composição da solução polimérica de 12% de PSF e 88% de NMP.¹³⁴ E obtiveram uma espessura da camada de pele de 0,187 μm . Contudo, comparando com a membrana M_{0-0s} que possui uma composição de 18% PEI, 1% PVP e 81% NMP; é possível dizer que as membranas produzidas no presente trabalho apresentaram elevada espessura da camada de pele. E considerando que essa camada de pele da membrana determina sua capacidade de permeação e rejeição no processo de filtração, é possível que as membranas produzidas neste trabalho terão alta resistência a permeação.²³

Figura 49. Imagens de MEV da seção transversal da membrana pura $M_{0(0,1)-0s}$ com aumento de 300X.



Uma possível explicação para a alta espessura das camadas de pele das membranas produzidas, seria o caráter ainda muito hidrofóbico da solução polimérica. Já que afeta a taxa de troca mais lenta entre solvente e não-solvente durante o processo de inversão de fase; e isso influencia na estrutura da membrana podendo formar e uma camada de pele relativamente mais espessa.¹³⁴

Observa-se nas imagens MEV para esse mesmo grupo de membranas (Figuras 39 a 47), que elas possuem uma superfície, de modo geral, lisa e com baixa porosidade. Nota-se também, que a superfície dessas membranas apresenta alterações com aspecto de ranhuras. E deve-se, provavelmente, ao método de espelhamento adotado no processo de síntese. Realizado com o bastão de vidro em movimento único sobre a placa de vidro.

Comparando esse grupo de membranas, puras ($M_{0-0s/30/60s}$) e híbridas ($M_{0,1-0s/30s/60s}$) ($M_{0,5-0s/30s/60s}$) (Figuras 39 a 47), percebe-se duas diferenças. A primeira é referente a membrana pura $M_{0,1-60s}$, produzida após tempo de exposição ao ar de 60 segundos (Figura 41). Nota-se que essa membrana apresenta maior porosidade superficial. E a segunda diferença ocorre na membrana híbrida $M_{0,1\%-60s}$ (Figura 44), onde observa-se nas imagens da seção transversal poros em formato de “dedo” mais alargados. Permitindo notar também, pequenos poros em forma circular no interior desses poros maiores. Essas duas alterações sutis podem ser atribuídas a variação de tempo de exposição ao ar após espalhamento, no processo de síntese. Uma vez que a velocidade do

processo de separação de fase influi na morfologia da membrana. Um processo mais lento tende a formar membrana com uma camada de pele relativamente porosa e poros maiores parecidos com “dedos” na subcamada. Já a separação que ocorre mais rápida tende a formar membranas com uma camada de pele menos porosa e poros menores na subcamada que remetem esponja.^{31,113}

Nas imagens MEV para a membrana M_{5%-30s} (Figura 48) produzida com a maior concentração de MOFCu (5% em peso), nota-se uma superfície mais rugosa com maior número de poros, e poros com maior diâmetro. Já as imagens da seção transversal evidenciam uma característica isotrópica, mas com aspecto diferente comparado as outras membranas. Nota-se, menor espessura da camada de pele, poros mais abertos e estrutura polimérica não tão compacta. Além de uma estrutura mais porosa e canais de poros em forma de “dedo” mais largos. Observa-se também, nós, tanto na superfície como no interior da membrana, possivelmente partículas de MOFCu adicionadas. E que apresentam uma boa dispersão na matriz polimérica.

É viável destacar que os fatores observados na membrana M_{5%-30s} podem ser atribuídos ao maior teor de MOFCu adicionada na solução polimérica. O efeito na porosidade e na espessura da camada de pele deve-se à incorporação de partículas MOFCu hidrofílicas na solução. É esperado que a MOFCu tenha um caráter hidrofílico mais acentuado, e isso pode acelerar a troca entre solvente e não-solvente durante a inversão de fase influenciando na morfologia.^{82,121,134} Já a estrutura mais espaçada é percebida com a mistura das partículas MOF na solução polimérica. Uma vez que a interação entre os segmentos da cadeia polimérica e as partículas diminui o empacotamento da cadeia, criando assim maior volume livre entre as cadeias de polímero e a interface da partícula. Este efeito facilita a penetração da molécula de água através das membranas e pode influenciar no aumento do fluxo de permeação.^{17,25,135}

Portanto, a alteração desses fatores mostra que é possível controlar a microestrutura da membrana de acordo com a quantidade de MOF adicionada na solução polimérica; permitindo produzir membranas híbridas com melhores propriedades de separação e assim com melhor desempenho no processo de filtração.^{17,134}

Em conjunto com a análise de MEV foi realizado a análise de EDS (Espectroscopia por Dispersão de Elétrons), uma caracterização realizada com o objetivo

de identificar os elementos químicos presentes nas membranas a nível microscópico. As Figuras 50 a 53 mostram os espectros de EDS das membranas.

Figura 50. Imagens da análise de EDS das membranas puras: $M_{0(0,1)-0s}/M_{0(0,1)-30s}/M_{0(0,1)-60s}$

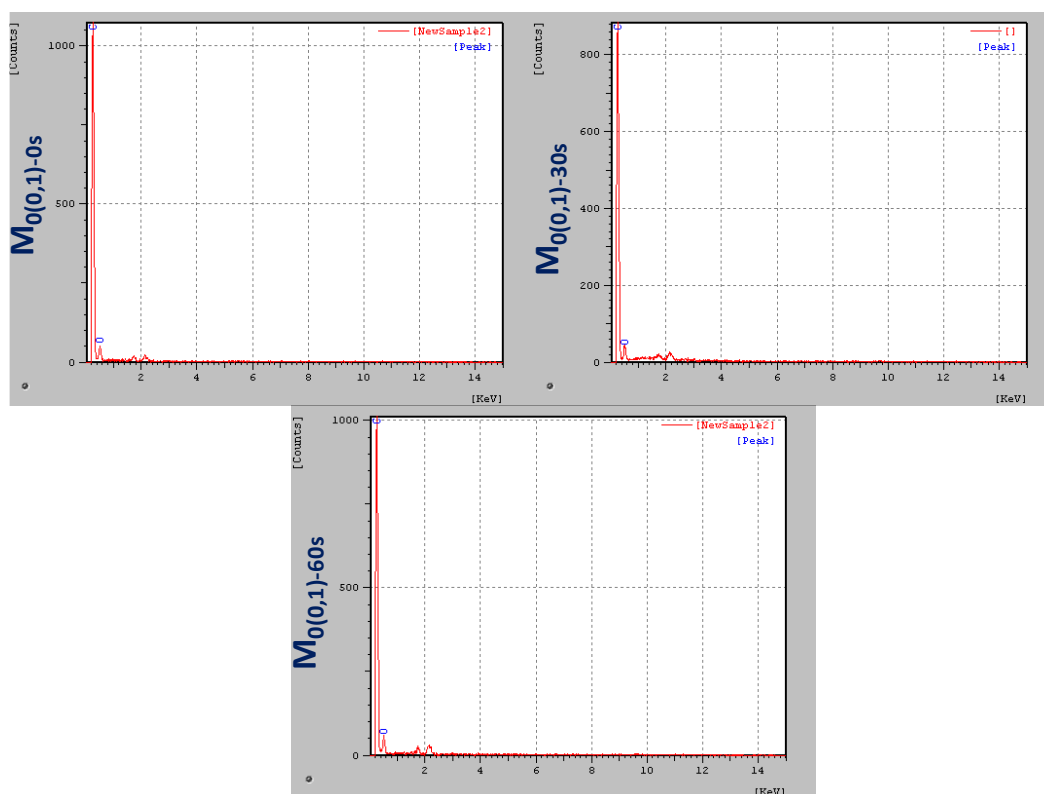


Figura 51. Imagens da análise de EDS das membranas híbridas: $M_{0,1-0s}$ / $M_{0,1-30s}$ / $M_{0,1-60s}$

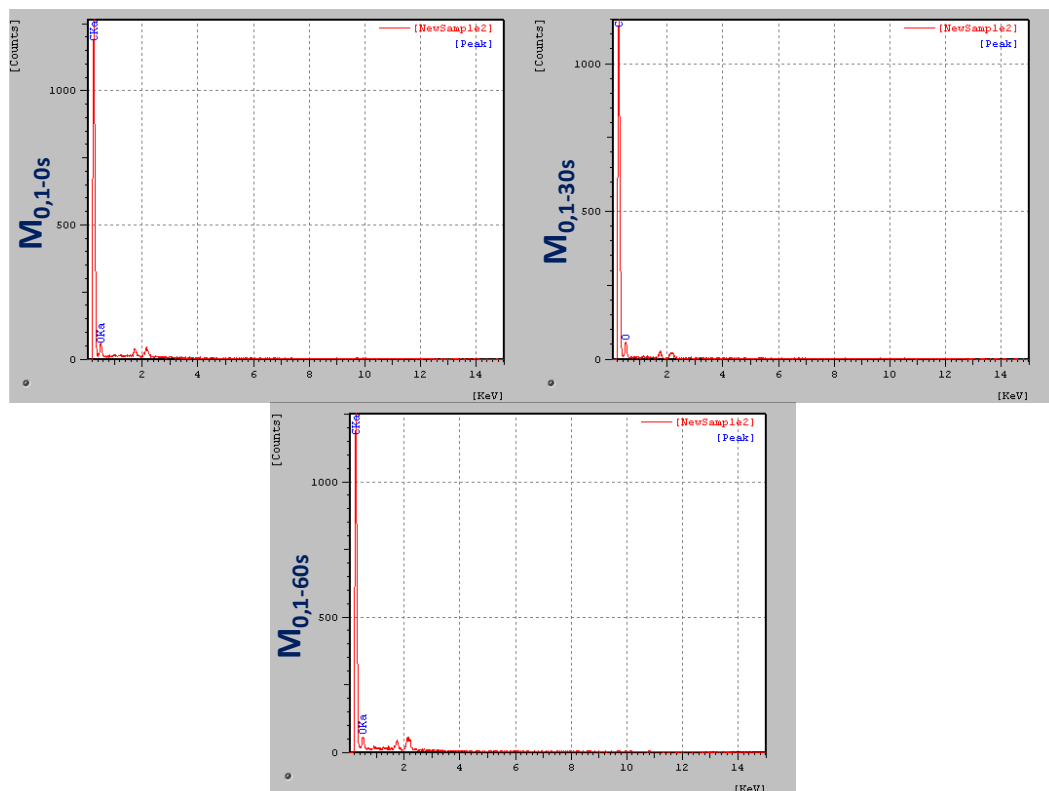


Figura 52. Imagens da análise de EDS das membranas híbridas: $M_{0,5-0s}$ / $M_{0,5-30s}$ / $M_{0,5-60s}$

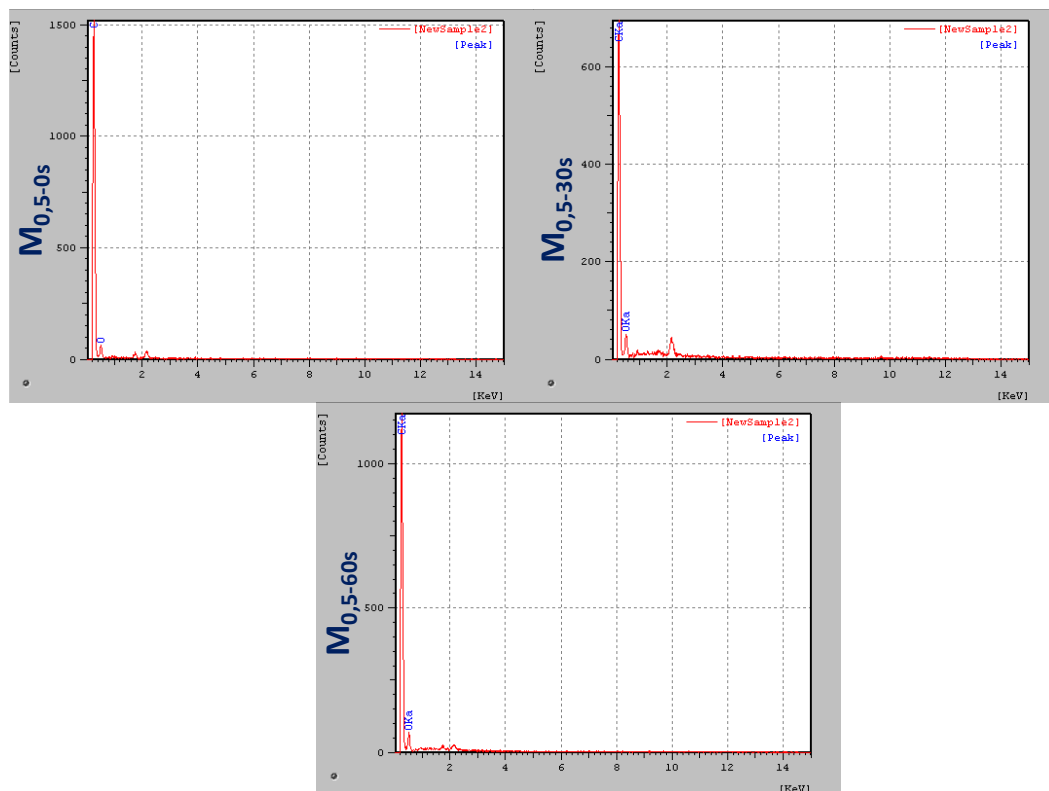
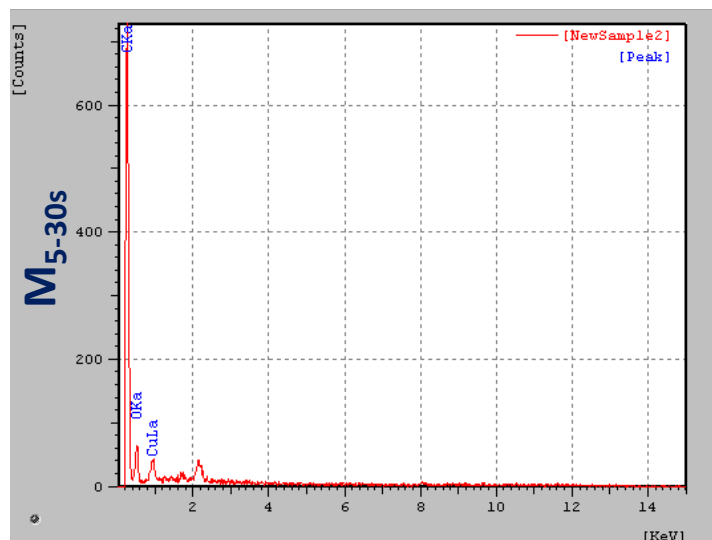


Figura 53. Imagens da análise de EDS da membrana híbrida: M_{5-30s}



Nos espectros EDS referentes as membranas puras M_{0(0,1)-0s}/M_{0(0,1)-30s}/ M_{0(0,1)-60s} (Figura 50), foram identificados os elementos carbono, em maior quantidade e oxigênio em menor quantidade. Um resultado coerente, visto que, as membranas puras foram produzidas essencialmente pelo polímero PEI (polieterimida), que possui uma cadeia polimérica formada principalmente por carbonos e oxigênios presentes no meio dessas cadeias.

No entanto, nos espectros EDS das membranas híbridas M_{0,1-0s}/M_{0,1-30s}/ M_{0,1-60s} (Figura 51) e M_{0,5-0s}/M_{0,5-30s}/ M_{0,5-60s} (Figura 52) que possuem 0,1% e 0,5% de MOFCu, não é identificado o elemento cobre presente na MOFCu. Nota-se, que os espectros para essas membranas híbridas se assemelham aos das membranas puras, identificam apenas carbono e oxigênio. Isso ocorre possivelmente devido a menor concentração de MOF em massa (0,1% e 0,5%), e considerando a heterogeneidade da amostra há a possibilidade de ter analisado uma região deficiente em partículas de MOF. Como pôde ser observado nas imagens de MEV das superfícies dessas membranas, no qual, a região analisada apresentou uma superfície lisa e aparentemente sem MOFCu impregnada.

Todavia no espectro EDS da membrana híbrida M_{5-30s} (Figura 53) é identificado o elemento cobre presente na MOFCu. Observa-se que apresenta o pico referente ao elemento cobre em menor intensidade, além dos picos atribuídos aos elementos carbono e oxigênio. A membrana M_{5-30s} foi produzida com maior teor de MOFCu (5% em peso), sendo assim, foi possível identificar o elemento cobre no meio. Um resultado coerente

com as imagens de MEV para essa membrana, que permitiu observar nós de MOFCu em meio a estrutura polimérica.

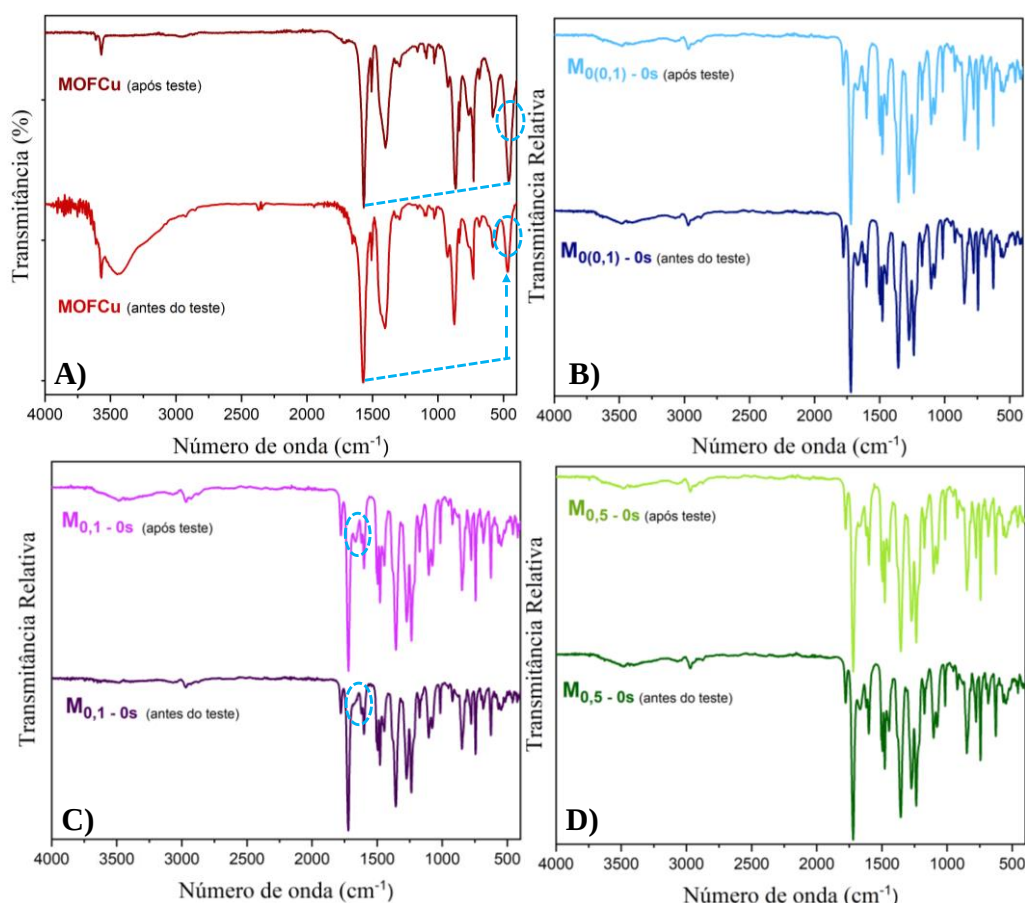
4.2.5. *Verificação da estabilidade dos materiais*

Investigar a estabilidade térmica, física e química para a produção e operação com membranas é importante, pois são fatores que influenciam no seu desempenho. Neste contexto, foi realizado um teste de estabilidade com as membranas sintetizadas neste trabalho, utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como agente oxidante. A estabilidade da MOFCu neste ambiente oxidante também foi avaliada.

O teste foi realizado para as membranas denominadas: $M_{0(0,1)}$, $M_{0,1}$ e $M_{0,5}$, todas no tempo de exposição ao ar de 0 segundos após o espalhamento.

O estudo com o FTIR tem a função de verificar se houve mudanças nas composições químicas dos materiais após exposição ao ambiente oxidante, que consequentemente reflete em alterações nas características espectrais. Na Figura 54 estão apresentados os espectros FTIR das membranas e da MOFCu antes e após teste de estabilidade.

Figura 54. Espectro na região do infravermelho antes e após teste de estabilidade para MOFCu e membranas: A) MOFCu, B) $M_{0(0,1)}-0s$, C) $M_{0,1}-0s$ e D) $M_{0,5}-0s$



Nos espectros de FTIR da MOFCu (Figura 54A) antes e após o teste de estabilidade, apresentam as principais bandas características dos seus precursores H_2bdc e $CH_3COO_2Cu \cdot H_2O$ indicando a possível formação da MOFCu.^{126,127} Observa-se, no entanto, que houve um deslocamento de bandas a partir do número de onda 874 cm^{-1} , por exemplo, a banda em torno de 490 cm^{-1} , característica de vibrações da ligação de $Cu-O-H$, após o teste ocorre em 460 cm^{-1} . Além disso, houve uma diminuição significativa na magnitude das bandas entre 1569 cm^{-1} e 468 cm^{-1} havendo a possibilidade da decomposição da rede cristalina da MOFCu na presença de água.¹²¹

Lin *et al.* reportaram em seu trabalho os resultados da interação entre a água e a MOF HKUST-1 formada pelo ligante ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (1,3,5-BTC) e cobre(II). A MOF HKUST-1 é composta por um par de íons Cu^{2+} quelados por quatro pontes carboxilato formando uma estrutura conhecida como unidade de pás; portanto sua topologia se assemelha a da MOFCu. A hipótese relatada pelos autores é que as moléculas

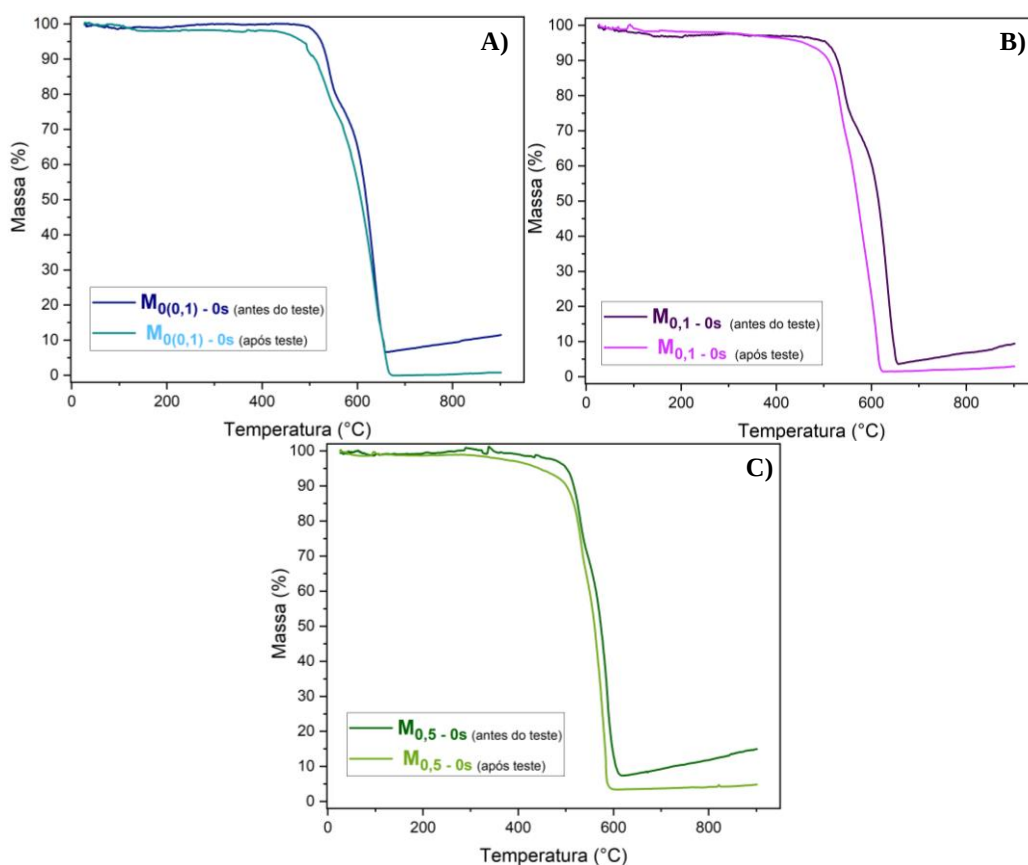
de água absorvidas são capazes de coordenar com o sítio de cobre livre ou até mesmo condensar nas gaiolas/cavidades do centro metálico de Cu-BTC, resultando assim na hidrólise da ligação Cu-O envolvida na estrutura da roda de pás, levando à quebra cristalina e até mesmo ao colapso da estrutura.¹²¹ Deste modo, considerando que a estrutura de ambas as MOFs são similares, a MOFCu deste trabalho também pode estar suscetível a este mecanismo.

Ainda no espectro FTIR da MOFCu nota-se uma banda larga em 3.433 cm^{-1} que não aparece após o teste de estabilidade. Essa banda ocorre devido à presença de moléculas de água residual adsorvidas ou condensada nos poros da MOF.¹⁰⁵

De acordo com os resultados obtidos pelos espectros FTIR para as membranas, verifica-se que as principais bandas características do polímero PEI se mantiveram.^{118,128-130} Nota-se apenas uma diferença sutil no espectro da membrana híbrida $M_{0,1-0s}$ (Figura 38-C), em que, aparece um ombro em 1.671 cm^{-1} após o teste de estabilidade. Observa-se também, que esse ombro ocorre nos espectros de todas as membranas antes e após o teste de estabilidade. Tal fato, pressupõe que essa banda ocorre devido à presença de umidade na cadeia polimérica do PEI.¹¹⁸ Neste contexto, pode-se considerar que não houve diferença relevante nas absorbâncias das bandas antes e após o teste de oxidação para as membranas. Consequentemente, a composição química e estrutural da matriz polimérica possivelmente manteve-se sem que ocorressem alterações no intervalo de tempo de exposição ao peróxido de hidrogênio.

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada para investigar se ocorreu diferença nas temperaturas de decomposição dos materiais após serem expostos ao ambiente oxidante. Abaixo estão apresentadas as curvas de degradação térmica das membranas (Figura 55) antes do teste de estabilidade e após.

Figura 55. Análise termogravimétrica antes e após o teste de estabilidade para as membranas: A) M_{0-0s} , B) $M_{0,1-0s}$ e C) $M_{0,5-0s}$



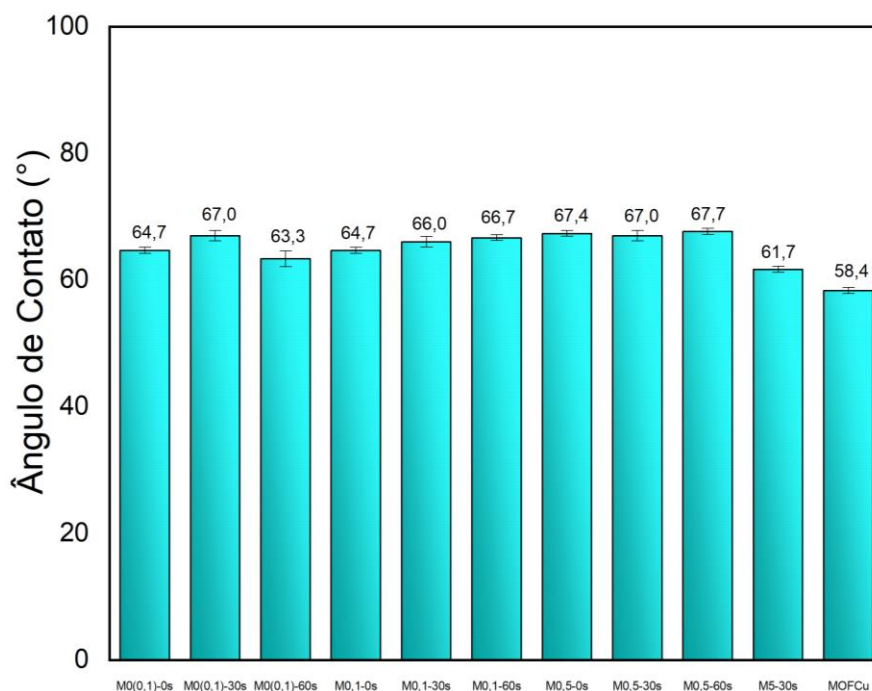
Observa-se nas curvas TG para as membranas que permanecem sem alteração relevante após o teste de estabilidade, continuam apresentando degradação térmica em torno de 490 °C atribuída à decomposição do polímero PEI.^{118,129,131,132} No entanto, observa-se, nas curvas para todas as membranas antes do teste, que esse evento ocorre com uma perda de massa em cerca de 90%, portanto com uma massa residual em torno de 10%. Mas após o teste, nota-se que essa degradação térmica em aproximadamente 490°C indica um evento de perda de massa de 100%. Deste modo, é possível que a exposição da cadeia polimérica ao ambiente oxidante as torna mais susceptíveis a degradação.

4.2.6. Ângulo de contato

A hidrofilicidade da superfície das membranas e da MOFCu foi avaliada a partir da determinação do ângulo de contato entre a gota de solução de azul de metileno e a superfície dos materiais. A medida do ângulo de cada amostra foi realizada três vezes para minimizar o erro experimental. A verificação do ângulo foi realizada para as

membranas pura $M_{0(0,1)}$ e híbridas $M_{0,1}$, $M_{0,5}$ e M_5 em seus respectivos tempos de exposição ao ar. Os resultados, valor médio e desvio padrão, estão apresentados na Figura 56. Os testes foram feitos com azul de metileno para que ficasse mais fácil a visualização da gota na superfície da membrana.

Figura 56. Ângulo de contato dos materiais sintetizados



A hidrofiliçidade das membranas é uma característica importante por influenciar principalmente na sua capacidade anti-incrustante.^{17,25} E como o polímero PEI usado para a produção das membranas possui caráter hidrofóbico, e, portanto, mais propenso a incrustação, o objetivo do trabalho foi adotar uma abordagem estudada no campo acadêmico, que é a incorporação de redes metalorgânicas na matriz polimérica, produzindo membrana híbrida com a configuração matriz mista.¹¹⁷ Deste modo, como o esperado, observa-se nos resultados de ângulo de contato obtidos que a MOFCu possui menor valor de ângulo com 58,3°, portanto possui maior caráter hidrofílico, uma vez que, quanto menor o ângulo de contato mais hidrofílica é a superfície do material.¹²⁸

A natureza hidrofílica da MOFCu deve-se a presença dos grupos funcionais -COOH na sua estrutura. Além do mais, a MOFCu é percebida como um material com hidrofiliçidade intrínseca, devido ao seu grupo metálico composto por um par de íons

Cu^{2+} quelados por quatro pontes de carboxilato, formando uma estrutura conhecida como unidade de pás, onde os sítios de cobre insaturados coordenativamente tornam a química de superfície hidrofílica.^{121,123}

As membranas produzidas pelo polímero PEI puro, de acordo com a literatura, apresentam medidas de ângulo de contato na faixa de 80° à 85° ,^{122,136} e para as membranas PEI produzidas com aditivo PVP encontra-se valores de ângulo de contato entre 70° à 79° .^{115,128} Nota-se que para as membranas sintetizadas neste trabalho foram encontrados valores inferiores, mas próximos; que poderia ser atribuída a presença do aditivo PVP, uma vez que tem a função de conceder um caráter hidrofílico para as membranas.^{30,35}

Em relação a presença de MOFCu nas membranas híbridas $M_{0,1}$ e $M_{0,5}$, percebe-se que não influenciou de forma significativa nos valores do ângulo de contato; já que possuem valores aproximados comparado a membrana sem MOFCu $M_{0(0,1)}$. Este resultado deve-se provavelmente a baixa concentração de MOFCu usado na produção das membranas híbridas, 0,1 e 0,5% em peso. O ângulo de contato depende da natureza química da superfície da membrana, ou seja, sua capacidade de adsorver a água depende da quantidade de sítios ativos hidrofílicos presente na matriz da membrana, e como a concentração de MOFCu foi baixa esse número de sítios não foi tão expressivo.^{28,35,128} Como observado nas imagens de MEV para essas membranas, onde apresentaram uma superfície lisa aparentemente sem partículas MOFCu. Pode-se considerar também que a MOFCu possui caráter hidrofílico não tão acentuado e somada a baixa concentração desse material adicionada as membranas, o resultado não foi tão expressivo.

Verifica-se, no entanto, que a membrana híbrida composta por 5% de MOFCu apresentou um ângulo de contato menor que as demais, com $61,7^\circ$. Portanto é possível dizer que a adição de MOFCu na membrana melhorou sua hidrofilicidade, como era esperado. Isso pode ser atribuído aos grupos funcionais hidrofílicos da MOFCu. Pois, durante a formação da membrana, a MOF migra para a superfície superior, maior interação com o banho de não solvente, da membrana expondo os grupos funcionais o que melhora a sua hidrofilicidade. Essa migração espontânea ocorre devido a maior afinidade da MOF com a água, deslocando-se para a interface membrana/água durante o processo de inversão de fase.^{17,25}

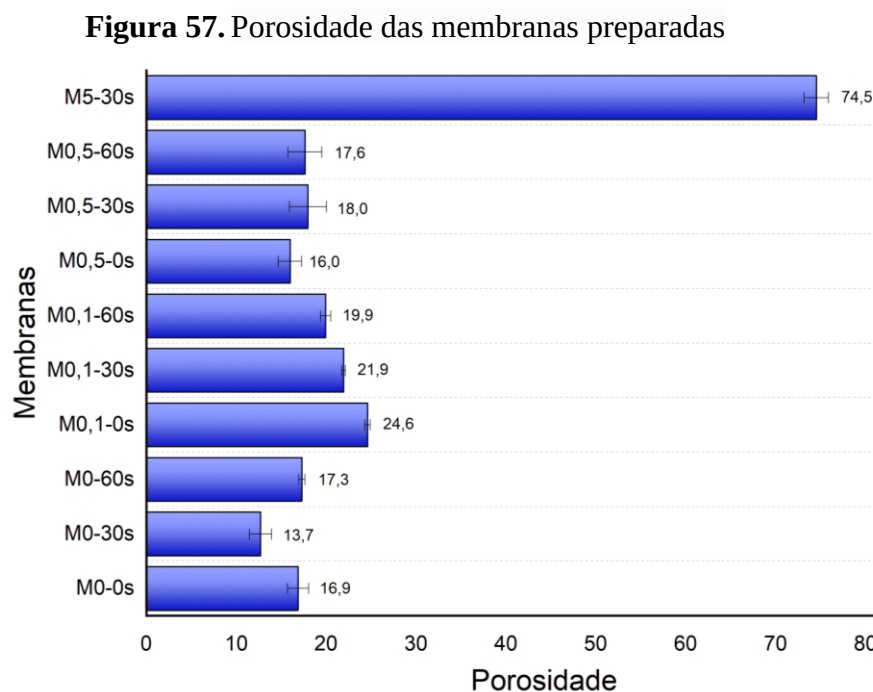
Portanto um resultado coerente com as imagens de MEV obtidas para essa membrana híbrida M_{5-30s} . Já que nota-se possíveis partículas de MOFCu em sua

superfície. Além de evidenciar que o caráter hidrofílico da MOFCu atribuiu propriedades para essa membrana que podem contribuir para um melhor desempenho no processo de separação. Como porosidade, menor espessura da camada de pele, e uma estrutura com maior espaço livre.

A variação no tempo de exposição ao ar das membranas após espalhamento é uma variável que influencia na morfologia da membrana que será formada, que consequentemente, para as membranas híbridas, influenciaria na disponibilidade da MOFCu, ou seja, na disposição dos seus sítios ativos na matriz polimérica.¹¹⁶ O que poderia levar a diferença do caráter hidrofílico em suas superfícies. No entanto, como os valores dos ângulos de contato são próximos comprando as membranas puras e híbridas ($M_{0,1}$ e $M_{0,5}$) não é possível dizer que o parâmetro variação de tempo de exposição ao ar foi expressivo na hidrofobicidade das membranas.¹²⁸ Como pode-se observar pelas imagens de MEV, a variação do tempo de exposição ao ar não alterou a morfologia das membranas de modo significativo, portanto, a disposição das partículas MOFCu nas superfícies das membranas não teve diferença expressiva.

4.2.7 Medições de porosidade

A porosidade das membranas PEI puras e híbridas foi medida pelo método gravimétrico. Os valores obtidos estão apresentados na Figura 57.



A porosidade da membrana é definida como o volume dos poros dividido pelo volume total da membrana. Observa-se que para as membranas puras ($M_{0(0,1)}$) e as híbridas ($M_{0,1}$ e $M_{0,5}$) com menor teor de MOFCu adicionadas (0,1% e 0,5% em peso, respectivamente), a porosidade superficial não foi tão alta, em média 18,3%. Corroborando o resultado apresentado nas imagens de MEV, em que observa-se as superfícies das membranas sem quantidade expressivas de poros.

A porosidade de 18,3% encontrada para essas membranas pode ser considerada baixa. Pois no trabalho de Hebbar R. *et al.* os autores produziram uma membrana com 18% de PEI, 2% de PVP e 80% de NMP em peso, com uma porosidade de 38,1%.¹²⁸ E comparando a composição da solução polimérica usada por Hebber com a deste trabalho, que foi 18% PEI, 1% de PVP e 81% de NMP; mesmo considerando que a concentração de PVP usada pelos pesquisadores é maior, e que o PVP é um aditivo formador de poros; ainda assim, pode-se considerar que o valor de 18,33% em média de porosidade das membranas neste trabalho foram baixos.^{30,35,128}

Já para a membrana M_{5-30s} que possui maior massa de MOFCu (5% em peso) nota-se maior porosidade, 74,5%. Um resultado coerente com o observado nas imagens MEV para essa membrana, no qual apresentou maior porosidade na superfície. E como já mencionado, aumento de porosidade deve-se a maior afinidade da MOFCu do que a do PEI com a água, favorecendo a taxa de troca entre solvente e não-solvente durante o processo de inversão de fases.^{37,137} Portanto, observa-se que a adição de MOFCu favorece a porosidade das membranas MMM, sendo deste modo pertinente para promover maior permeabilidade a água.^{25,135} A porosidade 74,5% encontrada para a membrana M_{5-30s} tem um valor razoável, pois no trabalho de Lin, Y. *et al.* conseguiram uma porosidade de 87,8% para uma MMM produzida com 6% de MOF HKUST-1.¹²¹

Nota-se que a variação do tempo de exposição ao ar para precipitação das membranas não foi relevante em suas porosidades superficiais. Como pode-se observar pelas imagens de MEV, a variação do tempo de exposição ao ar não alterou a morfologia das membranas de modo significativo, apresentaram baixa porosidade na superfície.

Para obter a porosidade das membranas pelo método gravimétrico foi necessário medir a espessura dessas membranas para incluir no cálculo. Na Tabela 8 abaixo estão apresentados esses valores.

Tabela 8. Espessura das membranas preparadas

Membranas	Espessura (mm)
$M_{0(0,1)} - 0s$	0.2
$M_{0(0,1)} - 30s$	0.17
$M_{0(0,1)} - 60s$	0.17
$M_{0,1} - 0s$	0.16
$M_{0,1} - 30s$	0.22
$M_{0,1} - 60s$	0.18
$M_{0,5} - 0s$	0.14
$M_{0,5} - 30s$	0.15
$M_{0,5} - 60s$	0.13
$M_5 - 30s$	0.11

Com base na Tabela 8 nota-se que a espessura das membranas híbridas diminui com a adição de MOFCu. Sendo possível observar a partir das membranas produzidas com 0,5% de MOFCu, em que apresentam uma espessura de 0,15 mm em média. E para a membrana M_{5-30s} , que possui maior teor de MOFCu, nota-se uma espessura ainda menor com 0,11 mm. Já para as membranas híbridas $M_{0,1}$ o baixo teor de MOFCu adicionado (0,1% em peso) não foi tão expressivo, portanto apresentaram espessuras maiores e semelhantes as membranas puras $M_{0(0,1)}$, em torno de 0,18 mm. Portanto, uma tendência que concorda com os resultados apresentados nas imagens MEV.

No trabalho de *Lin, Y. et al.* os autores produziram membranas puras e híbridas pelo método inversão de fases, o mesmo adotado neste trabalho. As MMM com carga de 0,1%; 0,3% e 0,6% de MOF HKUST-1; e todas as membranas com espessura em torno de 0,10 mm.¹²¹ Deste modo, nota-se que as membranas obtidas neste trabalho tiveram espessura maiores, podendo estar relacionado com a forma de espalhamento adotada. Considerando que os autores usaram na etapa de espalhamento uma faca de 0,2 mm; e adotamos um método de espalhamento com um bastão de vidro e placas de vidro adaptadas com fitas calculando teoricamente uma espessura de 0,23 mm.

4.3. Determinação da permeabilidade hidráulica das membranas híbridas

Para investigar o desempenho das membranas puras e híbridas foi realizado ensaios, em um sistema de permeação em escala de bancada, para determinar suas permeabilidade hidráulica. A permeabilidade hidráulica das membranas, expressa em L

$\text{h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$, corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear dos dados de fluxo permeado ($\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$) em função da pressão aplicada (bar).

Deste modo, a equação da reta obtida para as membranas, $\text{M}_{0,5-30\text{s}}$ e $\text{M}_{5-30\text{s}}$, avaliadas estão apresentadas na Figura 58, seguido dos respectivos valores da permeabilidade hidráulica na Tabela 9.

Figura 58. Equações da reta para as membranas $\text{M}_{0,5-30\text{s}}$ e $\text{M}_{5-30\text{s}}$

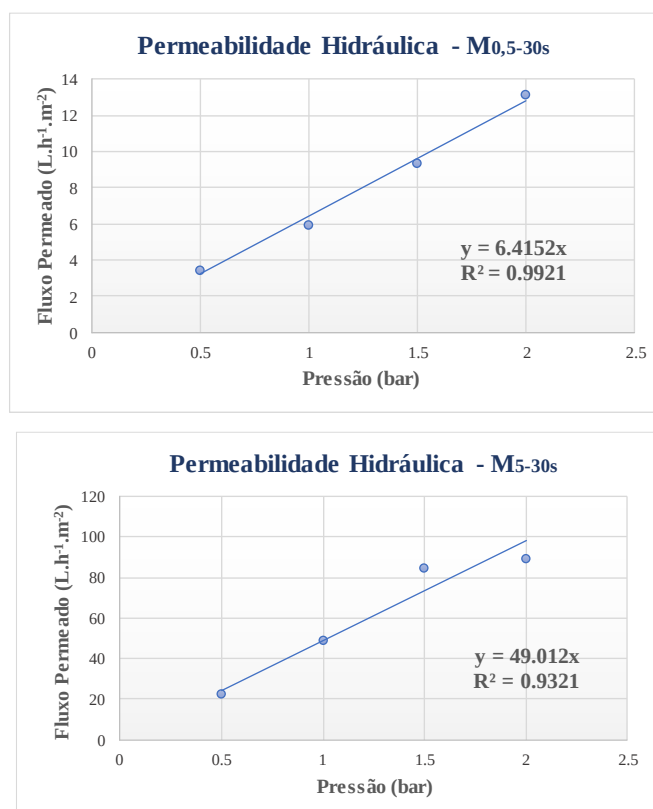


Tabela 9. Permeabilidade hidráulica para as membranas $\text{M}_{0,5-30\text{s}}$ e $\text{M}_{5-30\text{s}}$

Membranas híbridas	Permeabilidade hidráulica ($\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$)
$\text{M}_{0,5-30\text{s}}$	6,41
$\text{M}_{5-30\text{s}}$	49,01

Considerando que a membrana híbrida $\text{M}_{0,5-30\text{s}}$ possui 0,5% em peso de MOFCu e a membrana $\text{M}_{5-30\text{s}}$ contém 5%, os resultados de permeabilidade hidráulica mostram que a adição de MOFCu na matriz polimérica levou a um aumento na permeação de água pura através das membranas. Um resultado coerente, já que um dos objetivos em adicionar redes metalorgânicas nas membranas é seu melhor desempenho em permeação.

A hidrofiliçidade que a MOFCu atribui a membrana é um fator que contribui para o aumento da permeabilidade hidráulica. Uma vez que, os grupos funcionais da MOFCu localizados na superfície da membrana têm maior afinidade com a água favorecendo sua permeação.^{121,123} E como observado na medida de ângulo de contato realizada, a membrana M_{0,5-30s} possui ângulo de contato 67,0°, e a M_{5-30s} apresenta 61,7°, um ângulo menor, portanto, maior caráter hidrofílico.

A presença de MOFCu também influenciou na porosidade da membrana formada promovendo o maior desempenho na permeabilidade. Como pôde ser observado no teste de porosidade superficial, a membrana M_{5-30s} obteve o maior resultado (74,5%) comparada a membrana M_{0,5-30s} com 18%. Resultados que foram corroborados com as imagens de MEV; no qual, a membrana M_{5-30s} apresentou uma estrutura mais porosa tanto superficialmente como na seção transversal. Já a membrana M_{0,5-30s} apresentou uma superfície sem porosidade expressiva e uma estrutura mais compacta comparada a M_{5-30s}. É viável destacar também que a adição de MOFCu na produção das membranas influenciou na espessura das membranas obtidas, bem como, na espessura da camada superior da pele densificada; e são efeitos que provavelmente favoreceu a permeação.²⁵ Como apresentado, a medida da espessura da membrana M_{5-30s} foi 0,11 mm e para a M_{0,5-30s} obteve-se 0,15 mm. Já as imagens de MEV mostraram que a membrana M_{5-30s} teve a menor espessura da camda de pele.

As membranas híbridas deste trabalho não apresentaram permeabilidade elevada. Com base na literatura, o trabalho de Gholami, F. *et al.* os autores produziram membrana de matriz mista com 0,5% em massa de MOF TMU-5. E encontraram permeabilidade de 108;45 Kg h⁻¹ m⁻² a uma pressão operacional de 3 bar.¹⁷ Já Rahimi, M. *et al.* produziram membrana híbrida com 0,6% do material hidrofílico ferroxano de adipato, e apresentou permeabilidade de 32,2 Kg h⁻¹ m⁻² a uma pressão operacional de 4 bar.²⁵ E no trabalho de Al-Shaeli *et al.* produziram membrana de matriz mista com 5% da MOFs UiO-66-NH₂ com permeabilidade de 565 L m⁻² h a uma pressão operacional de 1 bar.⁷⁵

Os ensaios para determinação da permeabilidade hidráulica foram realizados para todas as membranas sintetizadas, puras e híbridas, no entanto apenas as membranas híbridas M_{0,5-30s} e M_{5-30s} apresentaram vazão do permeado (água destilada) ao serem submetidas ao gradiente de pressão na unidade de permeação usada no presente trabalho.

As outras membranas produzidas ($M_{0(0,1)-0s}/M_{0(0,1)-30s}/M_{0(0,1)-60s}/M_{0,1-0s}/M_{0,1-30s}/M_{0,1-60s}/M_{0,5-0s}/M_{0,5-60s}$) não permearam quando aplicado o gradiente de pressão.

O fluxo de permeação depende das características das membranas e da viscosidade do fluido que as permeiam. Considerando que o fluido é água destilada, a permeabilidade das membranas pode ser afetada, pelos fatores: porosidade da superfície, morfologia da seção transversal, espessura da camada superior denominada pele densificada, viscosidade da solução polimérica para produção da membrana e hidrofilicidade.^{23,25}

Deste modo, considerando que não houve variação significativa na composição da solução polimérica, e, portanto, na viscosidade das membranas produzidas. E que a hidrofilicidade da membrana $M_{0,5-30s}$, que apresentou permeabilidade, é semelhante das outras membranas produzidas e que não permearam. A não permeação das membranas pode estar relacionada com a porosidade superficial e sobretudo com a espessura da camada superior. Como observado as membranas não tiveram porosidade superficial tão satisfatórias. E as imagens de MEV das membranas produzidas apresentaram uma alta espessura da camada de pele. E considerando que essa camada de pele influencia na capacidade de permeação das membranas, é provável que tenha contribuído para a não permeação.²³

4.4. Aplicação dos materiais sintetizados para remoção de corante

4.4.1. Remoção do corante Azul de metileno

As redes metalorgânicas são consideradas ótimos adsorventes devido as características como alta área de superfície e porosidade, tamanho de poros ajustáveis, além da presença de grupos funcionais em suas estruturas.¹³⁸⁻¹⁴⁰ Para catálise, à sua alta densidade metálica dentro das estruturas torna essa classe de materiais muito atrativa.²⁶ Deste modo, o intuito do teste de remoção do corante azul de metileno (AM) é investigar a capacidade adsorptiva e catalítica da MOFCu diretamente com o meio, e sua atividade após impregnação nas membranas.

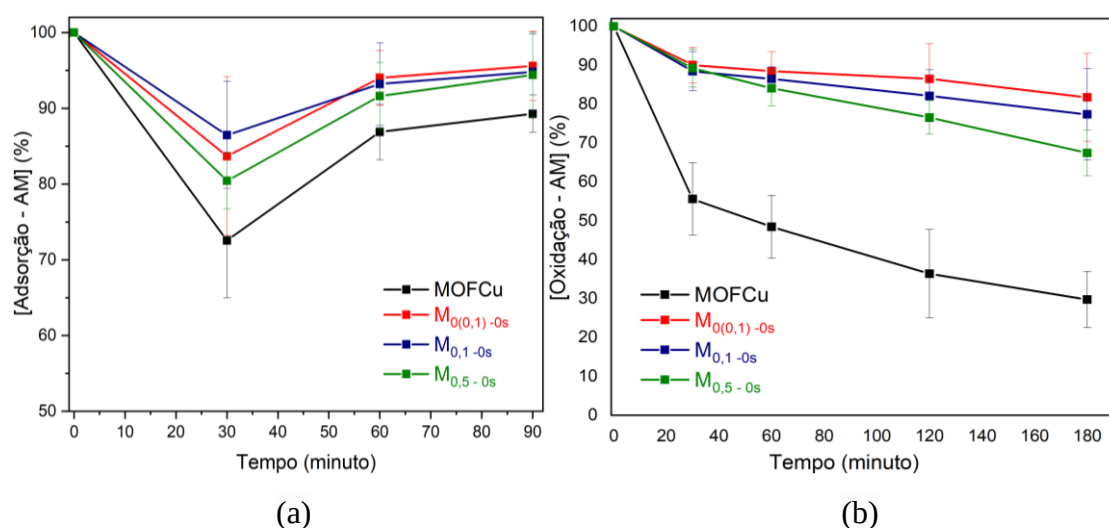
Na oxidação catalítica do corante AM a MOFCu atua como catalisador heterogêneo ativando o oxidante H_2O_2 e possibilitando a geração de radicais responsáveis pelo POA (equações 3 e 4), ocorrendo, deste modo, uma variedade do POA denominado Fenton heterogêneo (*Fenton-Like*). Uma vez, que é usado um catalisador sólido com sítios

ativos que facilitam a transferência de elétrons e promovem a reação. Desta forma, a atividade catalítica da MOF depende dos seus sítios ativos, ou seja, os centros metálicos insaturados em seus nós.^{141,142}



A cinética de adsorção e oxidação foi realizada em triplicata para a MOFCu e para as membranas pura e híbridas. Com $M_{0(0,1)}$, $M_{0,1}$ e $M_{0,5}$ no tempo de exposição ao ar após espalhamento de 0 segundos, Figura 59.

Figura 59. Cinética de remoção de AM para os materiais, adsorção (a) e oxidação (b)



Conforme mostrado no gráfico (Figura 59), verifica-se na Tabela 10 abaixo a adsorção (considerando apenas o tempo de adsorção máxima) e a oxidação do AM em mg.g^{-1} .

Tabela 10. Remoção do corante AM

	MOFCu	$M_{0(0,1)-0s}$	$M_{0,1-0s}$	$M_{0,5-0s}$
Adsorção AM (mg.g^{-1})	458,4	227,2	226,9	326,4
Oxidação AM (mg.g^{-1})	1.173,1	302,9	379,4	544,9

Nota-se no gráfico da cinética de adsorção que há um equilíbrio entre 80% e 90% de remoção de AM; e ainda que ocorre uma dessorção, que é um comportamento comum

devido o processo ocorrer em multicamadas. Mas o objetivo de realizar a cinética de adsorção é remover o efeito da adsorção do sistema, sendo o mais importante o processo de oxidação.

Contudo, analisando o gráfico da cinética de adsorção até o tempo de 30 minutos, para fins de discussão, observa-se que entre os materiais a MOFCu apresenta maior porcentagem de adsorção de AM. Um comportamento esperado, já que possui maior área de contato com o adsorbato proporcionando maior número de interações entre a superfície dos materiais e as moléculas de AM.

A adsorção de corantes pode ocorrer via mecanismo de carga, envolvendo interações do tipo eletrostática, π - π e ligações de hidrogênio entre os adsorventes e os corantes.^{139,143} Para a MOFCu, é possível que os anéis de benzeno do ligante bdc presentes em sua estrutura permitam a formação de interações π - π . Além disso, sua densidade eletrônica devido aos grupos carboxilatos, COO^- , podem fornecer sítios ativos para as moléculas de AM catiônicas. Portanto esses fatores podem contribuir para sua capacidade de adsorção.^{138,144}

No mecanismo de adsorção de AM via interação eletrostática, geralmente sua adsorção aumenta com o aumento do pH, uma vez que favorece a interação eletrostática das espécies catiônicas do corante com a superfície do adsorbato carregada negativamente.¹⁴⁰

Neste contexto para as MOFs, em um trabalho de Azhar *et al.* os autores fizeram um estudo do ponto de carga zero (pH_{PZC}) para as MOFs HKUST-1 e UiO-66, formadas pelos ligantes BTC e BDC, centro metálicos de Cu e Zr, respectivamente. Verificaram que possuem pH_{PZC} 4,2 (UiO-66) e 5,5 (HKUST-1), ou seja, as superfícies das MOFs tornam-se carregadas positivamente a um pH abaixo de 6, enquanto negativamente carregada com pH acima de 6. E considerando que o AM é um corante catiônico, adsorvido em maior quantidade por meio de interações eletrostáticas, perceberam que a adsorção máxima de AM para a MOF ocorreu em pH 7-9, optando por trabalhar então a um pH 7,5. Mas viram também que a uma faixa de pH entre 3-12 a adsorção de AM foi significativamente alta, portanto, outros fatores desempenham papéis importantes na remoção de AM da água, por exemplo, a interação π - π .¹³⁸

No trabalho de Xiaoli *et al.* Os autores também mostraram que o pH não influencia predominantemente na adsorção de AM pela MOF HKUST-1, sugerindo a interação π - π

como outro mecanismo de adsorção.¹⁴⁰ Deste modo, considerando que o teste do presente trabalho foi realizado em pH=7, meio neutro, é possível que a MOFCu apresente carga superficial negativa, portanto mais um fator que pode favorecer a adsorção de AM.

A MOFCu apresentou adsorção máxima de 458,4 mg.g⁻¹ para 50 ppm de AM. Comparando com outros trabalhos na literatura nota-se os valores de adsorção para AM apresentados na Tabela 11. Portanto, pode-se dizer que a MOFCu deste trabalho possui uma satisfatória capacidade de adsorção para o corante azul de metileno.

Tabela 11. Adsorção de AM por diferentes MOFs

<i>MOFs</i>	<i>Adsorção de AM</i>
MOFCu	458,4 mg.g ⁻¹ em 50 ppm de AM
HKUST-1/GO ¹⁴⁵	183 mg.g ⁻¹ em 187 ppm de AM
HKUST-1/Fe ₃ O ₄ ¹⁴⁰	241 mg.g ⁻¹ em 300 ppm de AM
HKUST-1 ¹³⁸	454 mg.g ⁻¹ em 1000 ppm de AM

Para as membranas observa-se que a pura M_{0(0,1)} e híbrida M_{0,1-0s} apresentam porcentagem de adsorção de AM próximos, 17,5% e 13,5% respectivamente. Com base nesses resultados nota-se que a matriz polimérica das membranas atua consideravelmente na adsorção do corante, provavelmente devido sua porosidade. Comparando as membranas híbridas M_{0,1-0s} e M_{0,5-0s} verifica-se um comportamento esperado, já que a membrana com maior quantidade de MOF apresenta maior capacidade de adsorção 19,5%.

Verifica-se na Figura 59 para a cinética de adsorção, para todos os materiais, que a concentração de AM reduziu até o tempo de 30 minutos e após ocorre uma dessorção do corante. Uma possível explicação, além do fato de o processo ocorrer em multicamadas atingindo um momento em que a interação entre adsorbatos ficam maior comparado adsorbato e adsorvente; seria o tipo de adsorção que ocorre, ou seja, a adsorção dominante seria do tipo fisissorção, uma adsorção física composta por forças de Van Der Waals, portanto, mais fraca.¹³⁹ Além disso, considerando o tamanho de poros, tanto da MOFCu quanto para as membranas, geralmente tamanhos de poros menores dos adsorventes em relação aos adsorvatos resultam em difusão lenta, somado ao fato da

interação física ser fraca seriam fatores que podem contribuir para a dessorção do corante.¹³⁸

Na cinética de oxidação apresentada na Figura 59, a MOFCu teve o maior percentual de degradação (70,4%) por estar em contato direto com o meio. Deste modo, seus sítios ativos têm livre acesso ao oxidante e consequentemente apresentará maior atividade catalítica em relação as membranas híbridas. A membrana $M_{0(0,1)-0s}$ possui em sua matriz polimérica o PEI e o aditivo PVP, sendo assim não tem o catalisador que favorece a degradação do corante, portanto menor porcentagem de remoção (18,2%); que possivelmente está relacionada com adsorção do AM em sua superfície. Já a membrana $M_{0,1}$ apresentou porcentagem de oxidação de AM menor (22,8%) comparada a $M_{0,5}$, que exibiu maior porcentagem de degradação (32,7%). Um resultado coerente, pois a membrana com maior concentração de MOFCu possui maior número de sítios ativos, assim, apresentará maior atividade catalítica alcançando melhor desempenho na oxidação de azul de metileno. Portanto, nota-se que o percentual de degradação dos materiais teve resultados coerentes com o esperado.

De acordo com os resultados do teste de oxidação, nota-se boa atividade das membranas $M_{0,1-0s}$ e $M_{0,5-0s}$. Levando em consideração o teor de MOFCu nas membranas (0,1% e 0,5%), proporcionalmente a atividade catalítica delas deveria ser 0,1% e 0,5% da atividade catalítica da MOFCu (70,4%). Ou seja, a atividade esperada para a $M_{0,1-0s}$ seria de 0,0704%, e foi encontrado uma atividade de 4,6% (eliminado os efeitos da adsorção com base no valor 18,2% de $M_{0(0,1)-0s}$), isto é, 65 vezes maior que o esperado. Já a atividade da $M_{0,5}$ seria de 0,357%, e a atividade encontrada foi 14,5%, ou seja, cerca de 40 vezes maior que o esperado.

A boa atividade catalítica das membranas híbridas, em relação ao esperado, é um fato importante que demonstra uma boa dispersão da MOFCu nas membranas. Um ponto crucial na produção de membranas híbridas com a configuração matriz mista.⁷ Além disso, o teste de oxidação permitiu inferir que há presença de MOFCu na matriz polimérica das membranas híbridas.

Com o objetivo de investigar o bom resultado quanto a atividade das membranas híbridas, e consequentemente a melhor dispersão da MOFCu em suas matrizes poliméricas foi realizado um teste de remoção de AM para os mesmos materiais. Foi adicionado ao sistema 30 mg das membranas inteiras, anteriormente a mesma massa de

membrana foi picotada e inserida no sistema. A inserção das membranas inteiriças teve como objetivo inibir o aumento da área de contato. Os resultados da cinética de adsorção e oxidação estão apresentados na Figura 60, seguida da Tabela 12 com adsorção (considerando apenas o tempo de adsorção máxima para fins de discussão) e oxidação do AM em mg.g^{-1} , comparando os resultados das membranas picotadas e inteiras.

Figura 60. Cinética de remoção de AM para as membranas inteiras, adsorção (a) e oxidação (b)

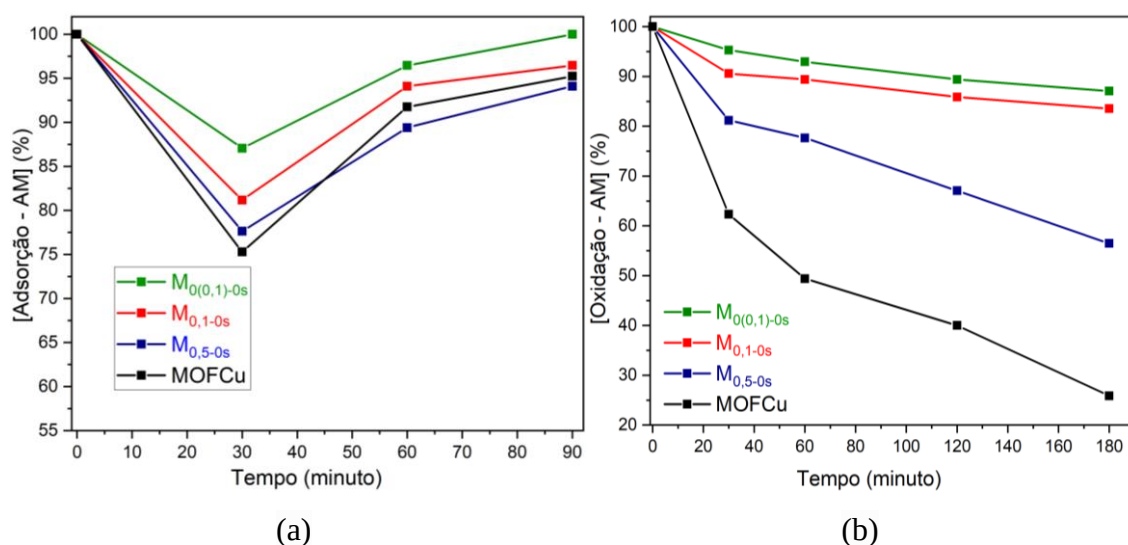


Tabela 12. Remoção do corante AM para as membranas picotadas e inteiras

	MEMBRANAS PICOTADAS		MEMBRANAS INTEIRAS	
	Adsorção AM (mg.g^{-1})	Oxidação AM (mg.g^{-1})	Adsorção AM (mg.g^{-1})	Oxidação AM (mg.g^{-1})
MOFCu	458,4	1.173,1	415,1	1.240,1
M_{0(0,1)-0s}	227,2	302,9	213,6	213,4
M_{0,1-0s}	226,9	379,4	313,3	274,9
M_{0,5-0s}	326,4	544,9	374,1	725,0

Comparando os resultados obtidos desse teste (Tabela 12-Membranas Inteiras) com os resultados dos testes para as membranas picotadas (Tabela 12-Membranas Picotadas), nota-se que houve variações tanto para adsorção como oxidação. De modo geral, a membrana inteira tem melhores resultados e menor área de contato, isso é um resultado contrário do que se esperava. Essas variações podem ser atribuídas a

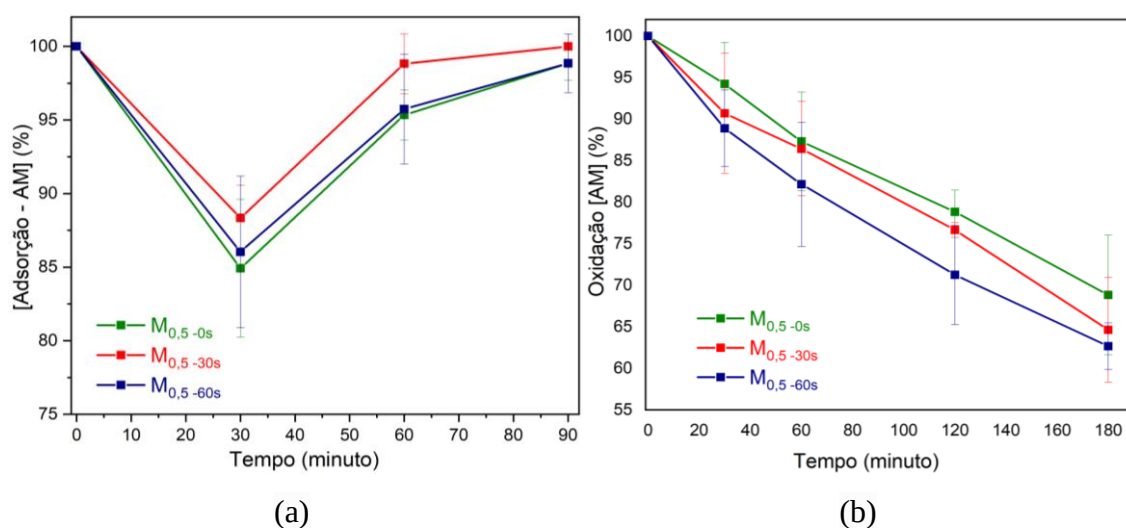
heterogeneidade da amostra. Dado que, por mais que os testes apresentam bons resultados e, portanto, boa dispersão das partículas, não é possível que cada fragmento das membranas escolhido para cada teste tenha exatamente o mesmo teor de MOFCu impregnada. E o fenômeno de superfície de contato, devido a fragmentação delas, neste caso não foi relevante.

A boa atividade catalítica das membranas híbridas pode ser atribuída a forma obtida do catalisador, podendo ser considerado tipo um catalisador suportado. Na catálise, há o catalisador mássico formado por grãos da fase ativa, onde toda sua massa é composta por substâncias ativas. E o catalisador suportado, neste, a natureza da superfície que contém a fase ativa é quimicamente diferente do suporte, material que sustenta a fase ativa e atribui ao catalisador porosidade e resistência mecânica.^{146,147}

O suporte nos catalisadores apresenta vantagens significativas. Ele proporciona uma elevada área superficial da fase ativa. Melhora a estabilidade do catalisador, além da atividade e seletividade. Atribui maior resistência ao envenenamento. E dependendo da interação entre o suporte e o material ativo, o compósito formado pode ter efeitos catalíticos mais eficientes que o próprio componente ativo.^{148,149}

Observando que a membrana híbrida $M_{0,5-0s}$ apresentou o melhor resultado de adsorção e melhor atividade catalítica para remoção do AM, foi realizado testes em triplicata das membranas $M_{0,5-30s}$ e $M_{0,5-60s}$. O intuito é verificar a variação da adsorção e atividade catalítica em relação ao tempo de exposição do filme polimérico ao ar após seu espalhamento durante o processo de produção. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 61.

Figura 61. Cinética de remoção de AM para as membranas $M_{0,5-0s}$, $M_{0,5-30s}$ e $M_{0,5-60s}$, adsorção (a) e oxidação (b)



Conforme apresentado no gráfico (Figura 61), verifica-se na Tabela 13 a adsorção (considerando apenas o tempo de adsorção máxima para fins de discussão) e oxidação do AM em mg.g^{-1} .

Tabela 13. Remoção do corante azul de metileno

	$M_{0,5-0s}$	$M_{0,5-30s}$	$M_{0,5-60s}$
Adsorção AM (mg.g^{-1})	251,3	195,0	233,2
Oxidação AM (mg.g^{-1})	522,6	589,1	622,3

Como já mencionado, a variação no tempo de exposição ao ar do sistema no processo de produção influi na morfologia da membrana produzida. Em um processo com separação de fases lenta tende a formar membranas com pele densificada e poros maiores em forma de “dedo”. Já a separação instantânea a tendência é formar membranas com poros menores em forma de esponjosa.¹¹⁶

Neste contexto, o maior tempo de produção das membranas favorece o processo de adsorção, uma vez que produz membranas com poros maiores. Verifica-se, no entanto, a partir dos resultados apresentados na Figura 61, que este comportamento não ocorreu para as membranas sintetizadas nos tempos de 0 e 30 segundos. Pois, a $M_{0,5-0s}$ apresenta maior porcentagem de adsorção comparada a $M_{0,5-30s}$.

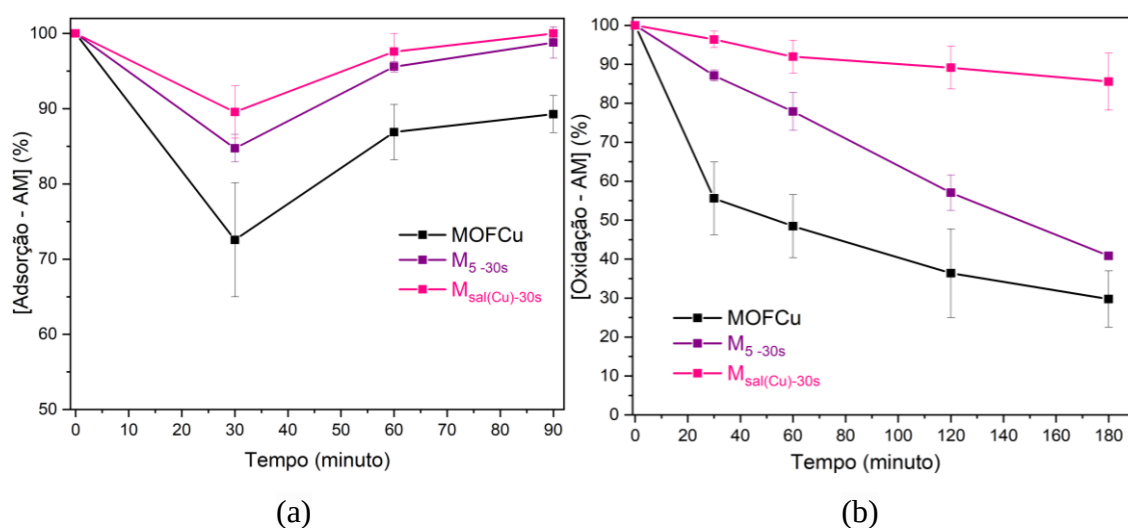
Com a cinética de oxidação (Figura 61) observa-se que a membrana com menor tempo de exposição ao ar após espalhamento ($M_{0,5-0s}$) apresenta uma menor atividade

catalítica (31,4%) e a membrana com maior tempo de exposição ($M_{0,5-60s}$) apresenta maior atividade (37,3%). Essa diferença poderá estar relacionada ao tamanho de poros presentes na superfície da membrana.

Contudo, devido as porcentagens de adsorção e oxidação não apresentarem diferenças significativas, não é possível inferir que a diferença de tempo de exposição ao ar no processo de produção influenciou na morfologia das membranas sintetizadas de forma expressiva. Que consequentemente influenciaria na disponibilidade da MOFCu, ou seja, na disposição dos seus sítios ativos na matriz polimérica. Mas é possível concluir por meio das imagens de MEV que realmente as membranas apresentaram morfologias semelhantes independente da variação de tempo na síntese, por isso não houve diferença significativa nas remoções de AM por adsorção e oxidação.

A fim de avaliar o comportamento enquanto adsorventes e catalisadores no excesso e ausência das redes metalorgânicas, a cinética de adsorção e oxidação na remoção de AM também foi realizada para a membrana híbrida sintetizada com maior teor de MOFCu (5% em peso) (M_{5-30s}) e para membrana sem MOFCu contendo apenas o sal acetato de cobre(II) monohidratado ($(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$) ($M_{sal(cu)-30s}$). As duas membranas foram sintetizadas no tempo de exposição ao ar após espalhamento de 30 segundos. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 62 a seguir.

Figura 62. Cinética de remoção de AM para as membranas M_{5-30s} e $M_{sal(Cu)-30s}$, adsorção (a) e oxidação (b)



Conforme observado no gráfico (Figura 62), verifica-se na Tabela 14 a adsorção (considerando apenas o tempo de adsorção máxima para fins de discussão) e oxidação do AM em mg.g^{-1} .

Tabela 14. Remoção do corante AM membranas $M_5 - 30s$ e $M_{\text{Sal}(\text{cu})} - 30s$

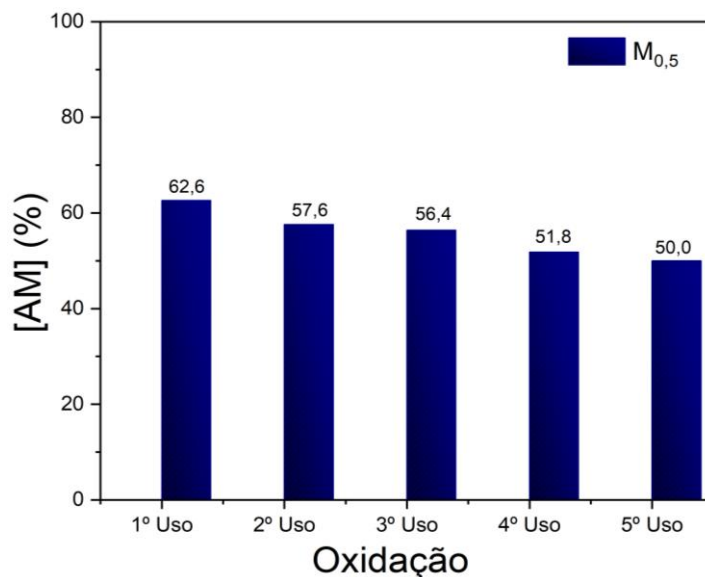
	MOFCu	$M_5 - 30s$	$M_{\text{Sal}(\text{cu})} - 30s$
Adsorção AM (mg.g^{-1})	458,4	275,3	178,9
Oxidação AM (mg.g^{-1})	1.173,1	986,5	243,75

Comparando os resultados obtidos, nota-se que a membrana $M_{\text{Sal}(\text{cu})} - 30s$ apresentou uma baixa remoção de AM para adsorção (10,4%) e oxidação (14,6%) comparada a membrana $M_5 - 30s$ e também as outras membranas sintetizadas (Figura 59). Portanto, percebe-se que o metal sozinho não é tão eficiente como catalisador. Considerando ainda que a matriz polimérica atua na adsorção do corante, e que no processo de oxidação há a possibilidade de que esteja ocorrendo um processo adsortivo em conjunto, fica evidente sua baixa capacidade catalítica.

Com isso, percebe-se a influência da MOFCu na matriz da membrana. Onde sua elevada porosidade e área superficial proporciona maior contato entre o corante e os centros metálicos ativos. Além de favorecer a adsorção tanto em sua estrutura como na matriz polimérica, uma vez que contribui para o aumento de porosidade da membrana.²⁶

Para a membrana $M_5 - 30s$, apesar de não apresentar elevada capacidade de adsorção, apresentou maior capacidade catalítica dentre as membranas híbridas, removendo 59,1% do corante. Um comportamento esperado já que possui maior teor de MOFCu e por consequência mais sítios ativos atuando. Esse resultado, também indica uma boa dispersão da MOFCu na matriz da membrana, e com isso a menor possibilidade de ter ocorrido aglomeração. Portanto, um resultado de acordo com o que foi observado nas imagens de MEV, que apresentaram nós de MOFCu com uma boa dispersão na matriz. Podendo inferir que o método de produção adotado, inversão de fases de precipitação por imersão, foi eficiente para a produção das membranas híbridas com 5% em peso de MOFCu.

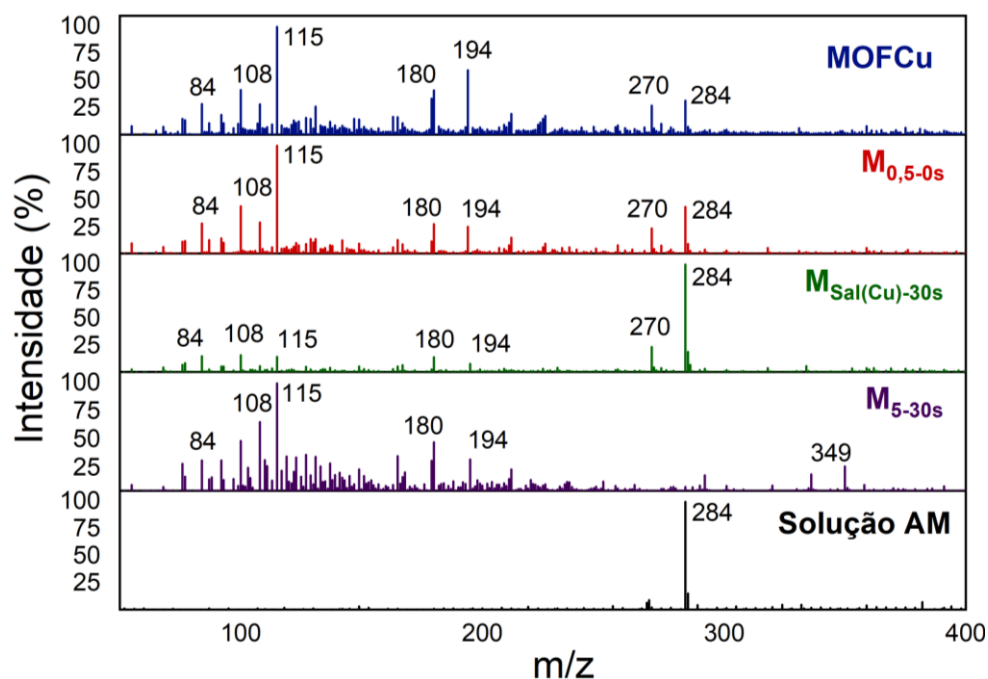
A estabilidade do material $M_{0,5-0s}$, que apresentou o melhor resultado no processo de oxidação, foi avaliada. O resultado obtido está apresentado na Figura 63.

Figura 63. Reuso da membrana $M_{0,5-0s}$ na oxidação de AM

Observando o gráfico é possível verificar que após o primeiro uso (remoção de 62,6%) a variação da atividade caiu sucessivamente. A diminuição da atividade catalítica após sucessivos usos pode estar relacionada ao envenenamento do catalisador por produtos oxidados, os quais podem estar coordenados aos sítios ativos da MOFCu impedindo a coordenação de uma nova molécula de AM. Outra possibilidade seria pela incrustação de espécies não reativas na superfície da MOF diminuindo sua cristalinidade e impedindo o acesso ao interior do material poroso, além da lixiviação das partículas no processo de lavagem entre os ciclos.^{141,142} Observa-se, no entanto, que a redução da atividade durante os ciclos reacionais não foi tão acentuada, portanto a membrana apresenta uma boa estabilidade. Indicando assim uma boa compatibilidade de fase da MOFCu e do polímero no meio apresentado, outro fator importante na produção de membranas híbridas.^{37,74}

A oxidação catalítica de AM foi monitorada por espectrometria de massa de ionização por eletrospray (ESI-MS), no modo positivo após 3 h de reação (Figura 64). Realizada para os materiais com maior taxa de remoção de AM (MOFCu e membranas híbridas $M_{0,5-0s}$ e M_{5-30s}) e a membrana $MSal_{(Cu)-30s}$ para fins de comparação.

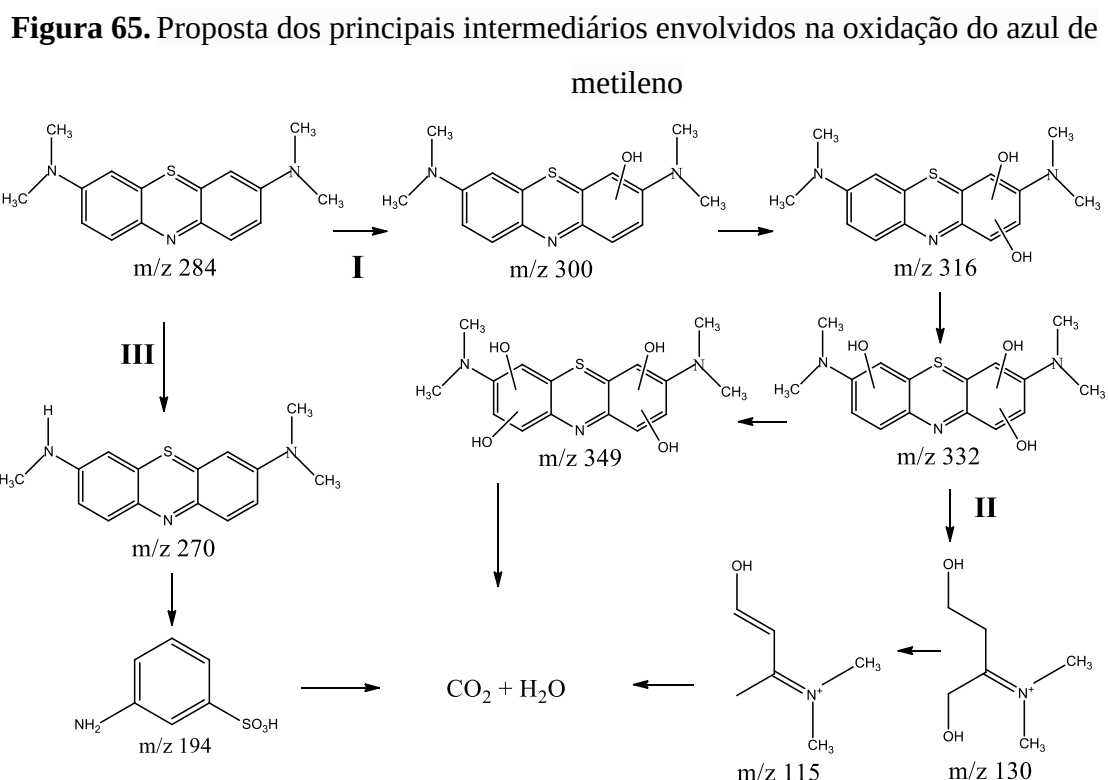
Figura 64. Espectros de massa ESI no modo íon positivo do padrão MB (50 ppm) e após 3 h de reação na presença dos materiais e com H_2O_2



O espectro ESI-MS obtido para a solução de corante, no início da reação ($t = 0$ min), mostra apenas um sinal forte em m/z 284 característico do íon azul de metileno.¹⁵⁰ Nota-se que após 3 horas de oxidação a intensidade do sinal AM (m/z 284) diminui e novos sinais aparecem para todos os materiais, indicando a oxidação da molécula AM, exceto para o material $M_{\text{Sal}(\text{Cu})-30s}$.

A intensidade do sinal AM (m/z 284) é diferente para cada material, e está relacionada com a quantidade de corante oxidada.¹⁵¹ Deste modo, nota-se no espectro ESI-MS para a membrana contendo o sal de cobre ($M_{\text{Sal}(\text{Cu})-30s}$) que o sinal AM (m/z 284) ocorre com praticamente 100% de abundância, apontando que, de modo geral, não houve oxidação das moléculas de AM; e, portanto, o metal sozinho não é tão eficiente como catalisador. Para a membrana M_{5-30s} o sinal AM (m/z 284) não aparece apontando que a oxidação de AM ocorreu completamente. Logo, é um material que apresentou boa atividade, o que evidencia a maior capacidade catalítica de um catalisador suportado. E para MOFCu e a membrana $M_{0,5-0s}$ o sinal AM (m/z 284) ocorre em menor intensidade, indicando que apresentaram atividade catalítica oxidando o corante, mas que não houve oxidação completa. É viável ressaltar que os espectros ESI-MS reforçam os percentuais de oxidação obtidos.

A Figura 65 apresenta a proposta de mecanismo de oxidação dos produtos identificados por ESI-MS. O mecanismo I referente ao sinal $m/z = 349$ que aparece apenas no espectro da membrana M_{5-30s} , e é atribuído a quatro hidroxilações consecutivas da molécula AM.^{152,153} O sinal $m/z = 115$ apresentado em diferentes intensidades nos espectros de todos os materiais, está associado com intermediários da oxidação de AM, sugerindo de alguma forma a quebra do anel (II).^{150,151} O mecanismo III é atribuído ao sinal $m/z = 270$ apresentado nos espectros da MOFCu, e membranas $M_{0,5-0s}$ e $M_{Sal(Cu)-30s}$, deve-se à perda de um radical metil.¹⁵⁴ E também ao sinal $m/z = 194$ originada da quebra das ligações C-S e C-N por $HO\bullet$, produzindo múltiplas estruturas de anel único que são posteriormente mineralizadas.¹⁵⁵



Contudo, os testes de remoção de AM mostram que a MOFCu apresenta boa capacidade adsorptiva e catalítica; e sua impregnação na membrana polimérica favorece a remoção de AM. A membrana híbrida, M_{5-30s} , com maior concentração de MOFCu, 5% em massa, apresentou maior capacidade catalítica dentre as membranas híbridas removendo 59,1% do corante; um resultado satisfatório de acordo com a literatura.

Xie. A. *et al*¹⁵⁶ produziram uma membrana híbrida de óxido de grafeno (GO) (5 mg) e MOF MIL-88A(Fe) (5 mg), usada como catalisador para degradação catalítica foto-Fenton de corantes. Constataram uma alta eficiência de degradação para os corantes azul de metileno (MB) (98,81%) e Bisfenol A (97,27%). Já Ren. Y.*et al*⁹⁹ prepararam uma membrana híbrida MIL-PVDF (187,5 mg), que apresentou alto desempenho na remoção do corante azul de metileno (MB), cerca de 75% de remoção, por adsorção e oxidação catalítica.

Portanto, a escolha da MOFCu e do polímero PEI para a produção das membranas híbridas com a configuração matriz mista foi interessante. Formou um compósito com compatibilidade interfacial matriz e material ativo satisfatória. Em que, suas interações resultaram em um material eficiente e estável, com base nos cinco ciclos de reuso.

Capítulo 5

Conclusões

2. 5. CONCLUSÕES

Utilizou-se a rede metalorgânica, MOFCu, como material de enchimento na matriz polimérica das membranas; produzindo membranas híbridas com a configuração matriz mista via técnica inversão de fases precipitação por imersão.

As principais caracterizações realizadas foram espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Com base nos resultados é possível certificar a formação da MOFCu, e inferir que a obtenção de membranas híbridas de matriz mista foi alcançada com sucesso. Além de verificar que as membranas apresentaram uma morfologia assimétrica típica e que há presença de MOFCu nas matrizes das membranas híbridas.

Avaliou-se a hidrofobicidade das membranas por medidas de ângulos de contato, e a suas estabilidades frente um ambiente oxidante. O teste ângulo de contato permitiu constatar que a membrana com maior teor de MOFCu apresenta caráter hidrofílico. E a avaliação da estabilidade via espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise termogravimétrica mostraram que as membranas são estáveis em ambiente oxidante. Medidas de porosidade e avaliação no desempenho quanto permeação hidráulica das membranas foram realizadas, constatando que a MOFCu contribuiu para maior porosidade e permeação hidráulica da membrana híbrida M_{5-30s}.

A MOFCu e as membranas puras e híbridas foram aplicadas em testes de remoção do corante azul de metileno (AM) para investigar suas capacidades adsorptiva e catalítica. E revelou maior percentual de degradação para as membranas híbridas comparada as membranas puras. Permitindo inferir que o objetivo de incorporar MOFCu nas membranas foi alcançado. Além disso, mostrou atividade catalíticas das membranas híbridas maior do que o esperado, indicando boa dispersão da MOFCu nas membranas. Uma variável essencial na produção de membranas híbridas. A estabilidade da membrana híbrida M_{0,5-0s} foi avaliada em testes de reciclo, evidenciando baixa redução de atividade durante os ciclos reacionais, portanto, estabilidade razoável e boa compatibilidade interfacial MOFCu/PEI, outro fator importante na produção dessas membranas.

Desta forma, pode-se concluir que a produção das membranas híbridas teve resultados positivos. O objetivo de incorporar a MOFCu na matriz das membranas foi alcançado. A porosidade superficial das membranas teve resultados correspondentes na

literatura. A membrana híbrida com maior teor de MOFCu teve boas propriedades que contribuem para o melhor desempenho de separação, como caráter hidrofílico mais acentuado, maior porosidade e maior permeação hidráulica. Além disso a associação da MOFCu com o polímero PEI produziu um material compósito estável e com bom desempenho atuando como catalisador em um POA. Portanto, uma alternativa promissora para ser usada na remediação ambiental do corante orgânico azul de metileno.

Capítulo 6

Referências

3. 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Dechnik, J.; Gascon, J.; Doonan, C. J.; Janiak, C.; Sumby, C. J. Mixed-Matrix Membranes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (32), 9292–9310. <https://doi.org/10.1002/anie.201701109>.
- (2) Fuoco, A.; Khedhayyer, M. R.; Attfield, M. P.; Esposito, E.; Jansen, J. C.; Budd, P. M. Synthesis and Transport Properties of Novel MOF/PIM-1/MOF Sandwich Membranes for Gas Separation. *Membranes (Basel)*. **2017**, *7* (1), 1–17. <https://doi.org/10.3390/membranes7010007>.
- (3) Beluci, N. de C. L.; Homem, N. C.; Amorim, M. T. S. P.; Bergamasco, R.; Vieira, A. M. S. Biopolymer Extracted from Moringa Oleifera Lam. in Conjunction with Graphene Oxide to Modify Membrane Surfaces. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **2020**, *41* (23), 3069–3080. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1597172>.
- (4) Januário, E. F. D.; Vidovix, T. B.; Beluci, N. de C. L.; Paixão, R. M.; Silva, L. H. B. R. da; Homem, N. C.; Bergamasco, R.; Vieira, A. M. S. Advanced Graphene Oxide-Based Membranes as a Potential Alternative for Dyes Removal: A Review. *Sci. Total Environ.* **2021**, *789* (October), 147957. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147957>.
- (5) Diogo Januário, E. F.; de Camargo Lima Beluci, N.; Vidovix, T. B.; Vieira, M. F.; Bergamasco, R.; Salcedo Vieira, A. M. Functionalization of Membrane Surface by Layer-by-Layer Self-Assembly Method for Dyes Removal. *Process Saf. Environ. Prot.* **2020**, *134* (November), 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.11.030>.
- (6) Li, W. Metal–Organic Framework Membranes: Production, Modification, and Applications. *Prog. Mater. Sci.* **2019**, *100* (September 2018), 21–63. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.09.003>.
- (7) Lin, R.; Villacorta Hernandez, B.; Ge, L.; Zhu, Z. Metal Organic Framework Based Mixed Matrix Membranes: An Overview on Filler/Polymer Interfaces. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (2), 293–312. <https://doi.org/10.1039/c7ta07294e>.
- (8) Li, J.; Wang, H.; Yuan, X.; Zhang, J.; Chew, J. W. Metal-Organic Framework Membranes for Wastewater Treatment and Water Regeneration. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *404*, 213116. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213116>.
- (9) Kamali, M.; Suhas, D. P.; Costa, M. E.; Capela, I.; Aminabhavi, T. M. Sustainability Considerations in Membrane-Based Technologies for Industrial Effluents Treatment. *Chem. Eng. J.* **2019**, *368* (February), 474–494. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.075>.
- (10) Ren, Y.; Li, T.; Zhang, W.; Wang, S.; Shi, M.; Shan, C.; Zhang, W.; Guan, X.; Lv, L.; Hua, M.; Pan, B. MIL-PVDF Blend Ultrafiltration Membranes with Ultrahigh MOF Loading for Simultaneous Adsorption and Catalytic Oxidation of Methylene Blue. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *365* (October 2018), 312–321. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.013>.
- (11) Kang, Z.; Fan, L.; Sun, D. Recent Advances and Challenges of Metal-Organic Framework Membranes for Gas Separation. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (21), 10073–10091. <https://doi.org/10.1039/c7ta01142c>.
- (12) de Cavalho, T. C.; Medeiros, V. N.; Leite, A. M. D.; de Araújo, E. M.; Lira, H. L. Polyethersulfone/Clay Membranes and Its Water Permeability | Membranas de

- Poliétersulfona/Argila e Sua Permeabilidade à Água. *Rev. Matéria* **2017**, 22 (2), 10. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620170002.0157>.
- (13) Homem, N. C.; de Camargo Lima Beluci, N.; Amorim, S.; Reis, R.; Vieira, A. M. S.; Vieira, M. F.; Bergamasco, R.; Amorim, M. T. P. Surface Modification of a Polyethersulfone Microfiltration Membrane with Graphene Oxide for Reactive Dyes Removal. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 486 (November 2018), 499–507. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.276>.
 - (14) Crini, G.; Lichtfouse, E. Advantages and Disadvantages of Techniques Used for Wastewater Treatment. *Environ. Chem. Lett.* **2019**, 17 (1), 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.
 - (15) Gohil, J. M.; Choudhury, R. R. *Introduction to Nanostructured and Nano-Enhanced Polymeric Membranes: Preparation, Function, and Application for Water Purification*; 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00038-0>.
 - (16) Zhang, L. P.; Liu, Z.; Faraj, Y.; Zhao, Y.; Zhuang, R.; Xie, R.; Ju, X. J.; Wang, W.; Chu, L. Y. High-Flux Efficient Catalytic Membranes Incorporated with Iron-Based Fenton-like Catalysts for Degradation of Organic Pollutants. *J. Memb. Sci.* **2019**, 573 (September 2018), 493–503. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.032>.
 - (17) Gholami, F.; Zinadini, S.; Zinatizadeh, A. A.; Abbasi, A. R. TMU-5 Metal-Organic Frameworks (MOFs) as a Novel Nanofiller for Flux Increment and Fouling Mitigation in PES Ultrafiltration Membrane. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, 194 (November 2017), 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.054>.
 - (18) Abdallah, H. A Review on Catalytic Membranes Production and Applications. *Bull. Chem. React. Eng. & Catal.* **2017**, 12 (2), 136–156. <https://doi.org/10.9767/bcrec.12.2.462.136-156>.
 - (19) Li, X.; Shen, S.; Xu, Y.; Guo, T.; Dai, H.; Lu, X. Science of the Total Environment Application of Membrane Separation Processes in Phosphorus Recovery: A Review. *Sci. Total Environ.* **2021**, 767 (May), 144346. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144346>.
 - (20) Abdullah, N.; Rahman, M. A.; Othman, M. H. D.; Jaafar, J.; Ismail, A. F. *Membranes and Membrane Processes: Fundamentals*; Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813549-5.00002-5>.
 - (21) W. Baker, R. *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed.; John Wiley e Sons, L., Ed.; New York, 2004.
 - (22) Marcel, M. *Basic Principles of Membrane Technolog*, 2nd ed.; KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, Ed.; 1996.
 - (23) Habert, A. C.; Borges, C. P.; Nobrega, R. *Processos de Separação Por Membranas*, 1st ed.; E-papers, Ltda., S. E., Eds.; Rio de Janeiro, 20006.
 - (24) Ezugbe, E. O.; Rathilal, S. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes (Basel)*. **2020**, 10 (5), 89. <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>.
 - (25) Rahimi, M.; Dadari, S.; Zeinaddini, S.; Mohamadian, E. Flux, Antifouling and Separation Characteristics Enhancement of Nanocomposite Polyethersulfone Mixed-Matrix Membrane by Embedding Synthesized Hydrophilic Adipate Ferroxane Nanoparticles. *Korean J. Chem. Eng.* **2017**, 34 (5), 1444–1455. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0031-3>.
 - (26) Bai, X. J.; Chen, D.; Li, Y. N.; Yang, X. M.; Zhang, M. Y.; Wang, T. Q.; Zhang, X. M.; Zhang, L. Y.; Fu, Y.; Qi, X.; Qi, W. Two-Dimensional MOF-Derived

- Nanoporous Cu/Cu₂O Networks as Catalytic Membrane Reactor for the Continuous Reduction of p-Nitrophenol. *J. Memb. Sci.* **2019**, 582 (March), 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.055>.
- (27) Mahdavi, H.; Sajedi, M.; Shahalizade, T.; Heidari, A. A. Preparation and Application of Catalytic Polymeric Membranes Based on PVDF/Cobalt Nanoparticles Supported on MWCNTs. *Polym. Bull.* **2019**, No. 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02983-w>.
 - (28) Kang, Z.; Fan, L.; Sun, D. Recent Advances and Challenges of Metal-Organic Framework Membranes for Gas Separation. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (21), 10073–10091. <https://doi.org/10.1039/c7ta01142c>.
 - (29) Kamp, J.; Emonds, S.; Borowec, J.; Restrepo Toro, M. A.; Wessling, M. On the Organic Solvent Free Preparation of Ultrafiltration and Nanofiltration Membranes Using Polyelectrolyte Complexation in an All Aqueous Phase Inversion Process. *J. Memb. Sci.* **2021**, 618 (September 2020), 118632. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118632>.
 - (30) Ferreira, R. da S. B.; Oliveira, S. S. L.; Leite, A. M. D.; Araújo, E. M.; Lira, H. de L.; Medeiros, K. M. de. Membranas de Fibra Oca de Polietersulfona: Efeito Do Líquido Interno e Da Adição de Argila. *Matéria (Rio Janeiro)* **2019**, 24 (1). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190001.0701>.
 - (31) Zheng, L.; Wang, J.; Yu, D.; Zhang, Y.; Wei, Y. Preparation of PVDF-CTFE Hydrophobic Membrane by Non-Solvent Induced Phase Inversion: Relation between Polymorphism and Phase Inversion. *J. Memb. Sci.* **2018**, 550 (December 2017), 480–491. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.013>.
 - (32) Nunes, S. P.; Culfaz-Emecen, P. Z.; Ramon, G. Z.; Visser, T.; Koops, G. H.; Jin, W.; Ulbricht, M. Thinking the Future of Membranes: Perspectives for Advanced and New Membrane Materials and Manufacturing Processes. *J. Memb. Sci.* **2020**, 598 (December 2019), 117761. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117761>.
 - (33) Rahimi, M.; Zinadini, S.; Zinatizadeh, A. A.; Vatanpour, V.; Rajabi, L. Hydrophilic Goethite Nanoparticle as a Novel Antifouling Agent in Fabrication of Nanocomposite Polyethersulfone Membrane. **2016**, 43592, 1–13. <https://doi.org/10.1002/app.43592>.
 - (34) Mataram, A.; Rizal, S.; Saputra, R. A. Characteristics of Polyethersulfone Membranes with the Addition of Silver Nitrate; Tensile Strength, Microstructure, and Permeability. *AIP Conf. Proc.* **2019**, 2129 (July), 020041. <https://doi.org/10.1063/1.5118049>.
 - (35) Lalia, B. S.; Kochkodan, V.; Hashaiekh, R.; Hilal, N. A Review on Membrane Fabrication: Structure, Properties and Performance Relationship. *Desalination* **2013**, 326, 77–95. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.016>.
 - (36) Khalid, A.; Abdel-Karim, A.; Ali Atieh, M.; Javed, S.; McKay, G. PEG-CNTs Nanocomposite PSU Membranes for Wastewater Treatment by Membrane Bioreactor. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, 190 (August 2017), 165–176. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.055>.
 - (37) Guo, X.; Zheng, B.; Wang, J. Controllable Synthesis of Metal-Organic Framework / Polyethersulfone Composites. *Publ. Cryst.* **2020**, 10 (1), 39. <https://doi.org/10.3390/cryst10010039>.
 - (38) Siddique, T.; Dutta, N. K.; Choudhury, N. R. Mixed-Matrix Membrane Fabrication for Water Treatment. *Membranes (Basel)*. **2021**, 11 (8), 557. <https://doi.org/10.3390/membranes11080557>.

- (39) Elrasheedy, A.; Nady, N.; Bassyouni, M. Matrix Membranes: Review on Applications in Water Purification. *Membranes (Basel)*. **2019**, 9 (7), 1–31. <https://doi.org/10.3390/membranes9070088>.
- (40) Zheng, L.; Wu, Z.; Zhang, Y.; Wei, Y.; Wang, J. Effect of Non-Solvent Additives on the Morphology, Pore Structure, and Direct Contact Membrane Distillation Performance of PVDF-CTFE Hydrophobic Membranes. *J. Environ. Sci. (China)* **2015**, 45 (Md), 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.09.023>.
- (41) Alias, S. S.; Harun, Z.; Shohur, M. F. Effect of Monovalent and Divalent Ions in Non-Solvent Coagulation Bath-Induced Phase Inversion on the Characterization of a Porous Polysulfone Membrane. *Polym. Bull.* **2019**, 76 (11), 5957–5979. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02689-z>.
- (42) Qiu, S.; Xue, M.; Zhu, G. Metal-Organic Framework Membranes: From Synthesis to Separation Application. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (16), 6116–6140. <https://doi.org/10.1039/c4cs00159a>.
- (43) França Neta, L. S. de. Análise de Técnicas de Caracterização Da Transferência de Massa Em Módulos de Microfiltração. **2009**.
- (44) Chen, C.; Qin, H. A Mathematical Modeling of the Reverse Osmosis Concentration Process of a Glucose Solution. *Processes* **2019**, 7 (5). <https://doi.org/10.3390/pr7050271>.
- (45) Han, G.; Cheng, Z. L.; Chung, T. S. Thin-Film Composite (TFC) Hollow Fiber Membrane with Double-Polyamide Active Layers for Internal Concentration Polarization and Fouling Mitigation in Osmotic Processes. *J. Memb. Sci.* **2017**, 523 (October 2016), 497–504. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.022>.
- (46) Jhaveri, J. H.; Murthy, Z. V. P. A Comprehensive Review on Anti-Fouling Nanocomposite Membranes for Pressure Driven Membrane Separation Processes. *Desalination* **2016**, 379, 137–154. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.009>.
- (47) Brandão, E. C. V.; Figueiredo, K. C. de S. Mecanismos de Queda Do Fluxo Em Membranas de Microfiltração de Poliéterimida Aplicadas à Clarificação de Água Produzida Sintética. *Matéria (Rio Janeiro)* **2019**, 24 (4). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190004.0810>.
- (48) Li, J.; Liu, X.; Lu, J.; Wang, Y.; Li, G.; Zhao, F. Anti-Bacterial Properties of Ultrafiltration Membrane Modified by Graphene Oxide with Nano-Silver Particles. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, 484, 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.063>.
- (49) Gohil, J. M.; Choudhury, R. R. *Introduction to Nanostructured and Nano-Enhanced Polymeric Membranes: Preparation, Function, and Application for Water Purification*; Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00038-0>.
- (50) Sorribas, S.; Gorgojo, P.; Téllez, C.; Coronas, J.; Livingston, A. G. High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal-Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (40), 15201–15208. <https://doi.org/10.1021/ja407665w>.
- (51) Guo, H.; Zhu, G.; Hewitt, I. J.; Qiu, S. Twin Copper Source" Growth of Metal-Organic Framework Membrane: Cu₃(BTC)₂ with High Permeability and Selectivity for Recycling H₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (5), 1646–1647. <https://doi.org/10.1021/ja8074874>.
- (52) Ge, L.; Zhou, W.; Du, A.; Zhu, Z. Porous Polyethersulfone-Supported Zeolitic Imidazolate Framework Membranes for Hydrogen Separation. *J. Phys. Chem. C*

- 2012**, 116 (24), 13264–13270. <https://doi.org/10.1021/jp3035105>.
- (53) Newton Augustus, E.; Nimibofa, A.; Azibaola Kesiye, I.; Donbebe, W. Metal-Organic Frameworks as Novel Adsorbents: A Preview. *Am. J. Environ. Prot.* **2017**, 5 (2), 61–67. <https://doi.org/10.12691/env-5-2-5>.
- (54) Dhaka, S.; Kumar, R.; Deep, A.; Kurade, M. B.; Ji, S. W.; Jeon, B. H. Metal–Organic Frameworks (MOFs) for the Removal of Emerging Contaminants from Aquatic Environments. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 380, 330–352. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.003>.
- (55) Containing, F.; Rectangular, L. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117 (41), 10401–10402.
- (56) Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K.; Pang, J.; Bosch, M.; Lollar, C.; Sun, Y.; Qin, J.; Yang, X.; Zhang, P.; Wang, Q.; Zou, L.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Fang, Y.; Li, J.; Zhou, H. C. Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Adv. Mater.* **2018**, 30 (37), 1–35. <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>.
- (57) Networks, C.; Properties, P. Artigo Redes de Coordenação : Planejamento , Síntese , Topologia e Propriedades Fotofísicas Coordination Networks : Design , Synthesis , Topology and Photophysical Properties Resumo Redes de Coordenação : Planejamento , Síntese , Topologia e Propriedades . *Rev. Virtual Química* **2017**, 9 (3), 1318–1341. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170077>.
- (58) Desiraju, G. R. Chemistry beyond the Molecule. *News views Featur. Chem.* **2001**, 412 (July), 397–400. <https://doi.org/10.1038/35086640>.
- (59) Interactions, A.; Zukerman-schpector, J.; Haiduc, I.; Tiekink, E. R. T. *Supramolecular Self-Assembly of Transition Metal Carbonyl Molecules Through M – CO (Lone; 2012; Vol. 60.* <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396970-5.00002-5>.
- (60) Cook, T. R.; Zheng, Y.; Stang, P. J. Metal – Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design , Synthesis , and Functionality of Metal – Organic Materials. *Chem. Rev.* **2020**, 2 (November), 734–777. <https://doi.org/10.1021/cr3002824>.
- (61) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science (80-.)*. **2013**, 341 (6149). <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
- (62) Hou, J.; Sutrisna, P. D.; Zhang, Y.; Chen, V. Formation of Ultrathin, Continuous Metal-Organic Framework Membranes on Flexible Polymer Substrates. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, 55 (12), 3947–3951. <https://doi.org/10.1002/anie.201511340>.
- (63) Carrasco, S. Metal-Organic Frameworks for the Development of Biosensors: A Current Overview. *Biosensors* **2018**, 8 (4). <https://doi.org/10.3390/bios8040092>.
- (64) Dhakshinamoorthy, A.; Li, Z.; Garcia, H. Catalysis and Photocatalysis by Metal Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47 (22), 8134–8172. <https://doi.org/10.1039/c8cs00256h>.
- (65) Chen, H.; Fan, P.; Tu, X.; Min, H.; Yu, X.; Li, X.; Zeng, J. L.; Zhang, S.; Cheng, P. A Bifunctional Luminescent Metal–Organic Framework for the Sensing of Paraquat and Fe³⁺ Ions in Water. *Chem. - An Asian J.* **2019**, 14 (20), 3611–3619. <https://doi.org/10.1002/asia.201900682>.

- (66) Seth, S.; Matzger, A. J. Metal-Organic Frameworks: Examples, Counterexamples, and an Actionable Definition. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17* (8), 4043–4048. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00808>.
- (67) Silva, S. E. da. DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA PARA SEPARAÇÃO DE O₂/N₂. *Nuevos Sist. Comun. e Inf.* **20016**, 1–176.
- (68) Song, S.; Zhang, J.; Gözaydın, G.; Yan, N. Production of Terephthalic Acid from Corn Stover Lignin. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58* (15), 4934–4937. <https://doi.org/10.1002/anie.201814284>.
- (69) Dantas Ramos, A. L.; Tanase, S.; Rothenberg, G. Redes Metalorgânicas e Suas Aplicações Em Catálise. *Quim. Nova* **2014**, *37* (1), 123–133. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100021>.
- (70) Wang, B.; Xie, L. H.; Wang, X.; Liu, X. M.; Li, J.; Li, J. R. Applications of Metal–Organic Frameworks for Green Energy and Environment: New Advances in Adsorptive Gas Separation, Storage and Removal. *Green Energy Environ.* **2018**, *3* (3), 191–228. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2018.03.001>.
- (71) Hossain, M. N.; Park, H. C.; Choi, H. S. A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil. *Catalysts* **2019**, *9* (3), 1–12. <https://doi.org/10.3390/catal9030229>.
- (72) Xue, Y.; Zheng, S.; Xue, H.; Pang, H. Metal-Organic Framework Composites and Their Electrochemical Applications. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (13), 7301–7327. <https://doi.org/10.1039/C8TA12178H>.
- (73) Vieira Soares, C.; Damasceno Borges, D.; Wiersum, A.; Martineau, C.; Nouar, F.; Llewellyn, P. L.; Ramsahye, N. A.; Serre, C.; Maurin, G.; Leitão, A. A. Adsorption of Small Molecules in the Porous Zirconium-Based Metal Organic Framework MIL-140A (Zr): A Joint Computational-Experimental Approach. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (13), 7192–7200. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01428>.
- (74) Semino, R.; Moreton, J. C.; Ramsahye, N. A.; Cohen, S. M.; Maurin, G. Understanding the Origins of Metal-Organic Framework/Polymer Compatibility. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (2), 315–324. <https://doi.org/10.1039/c7sc04152g>.
- (75) Al-Shaeli, M.; Smith, S. J. D.; Jiang, S.; Wang, H.; Zhang, K.; Ladewig, B. P. Long-Term Stable Metal Organic Framework (MOF) Based Mixed Matrix Membranes for Ultrafiltration. *J. Memb. Sci.* **2021**, 635 (December 2020), 119339. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119339>.
- (76) Wang, H.; Zhao, S.; Liu, Y.; Yao, R.; Wang, X.; Cao, Y.; Ma, D.; Zou, M.; Cao, A.; Feng, X.; Wang, B. Membrane Adsorbers with Ultrahigh Metal-Organic Framework Loading for High Flux Separations. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12114-8>.
- (77) Li, X.; Liu, Y.; Wang, J.; Gascon, J.; Li, J.; Van Der Bruggen, B. Metal-Organic Frameworks Based Membranes for Liquid Separation. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (23), 7124–7144. <https://doi.org/10.1039/c7cs00575j>.
- (78) Zhu, Y.; Gupta, K. M.; Liu, Q.; Jiang, J.; Caro, J.; Huang, A. Synthesis and Seawater Desalination of Molecular Sieving Zeolitic Imidazolate Framework Membranes. *Desalination* **2016**, *385*, 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.02.005>.
- (79) Tanis-Kanbur, M. B.; Peinador, R. I.; Hu, X.; Calvo, J. I.; Chew, J. W. Membrane Characterization via Evaporimetry (EP) and Liquid-Liquid Displacement Porosimetry (LLDP) Techniques. *J. Memb. Sci.* **2019**, *586* (April), 248–258.

- <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.077>.
- (80) Liu, T. Y.; Yuan, H. G.; Liu, Y. Y.; Ren, D.; Su, Y. C.; Wang, X. Metal-Organic Framework Nanocomposite Thin Films with Interfacial Bindings and Self-Standing Robustness for High Water Flux and Enhanced Ion Selectivity. *ACS Nano* **2018**, 12 (9), 9253–9265. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b03994>.
 - (81) Dong, W.; Wang, D.; Wang, H.; Li, M.; Chen, F.; Jia, F.; Yang, Q.; Li, X.; Yuan, X.; Gong, J.; Li, H.; Ye, J. Facile Synthesis of In₂S₃/UiO-66 Composite with Enhanced Adsorption Performance and Photocatalytic Activity for the Removal of Tetracycline under Visible Light Irradiation. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, 535 (October), 444–457. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.008>.
 - (82) Rahimi, M.; Dadari, S.; Zeinaddini, S.; Mohamadian, E. Flux, Antifouling and Separation Characteristics Enhancement of Nanocomposite Polyethersulfone Mixed-Matrix Membrane by Embedding Synthesized Hydrophilic Adipate Ferroxane Nanoparticles. *Korean J. Chem. Eng.* **2017**, 34 (5), 1444–1455. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0031-3>.
 - (83) Duan, C.; Liu, C.; Meng, X.; Gao, K.; Lu, W.; Zhang, Y.; Dai, L.; Zhao, W.; Xiong, C.; Wang, W.; Liu, Y.; Ni, Y. Facile Synthesis of Ag NPs@ MIL-100(Fe)/ Guar Gum Hybrid Hydrogel as a Versatile Photocatalyst for Wastewater Remediation: Photocatalytic Degradation, Water/Oil Separation and Bacterial Inactivation. *Carbohydr. Polym.* **2020**, 230 (September), 115642. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115642>.
 - (84) Lu, W.; Duan, C.; Liu, C.; Zhang, Y.; Meng, X.; Dai, L.; Wang, W.; Yu, H.; Ni, Y. A Self-Cleaning and Photocatalytic Cellulose-Fiber- Supported “Ag@AgCl@MOF- Cloth” Membrane for Complex Wastewater Remediation. *Carbohydr. Polym.* **2020**, 247 (February), 116691. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116691>.
 - (85) Vidovix, T. B.; Quesada, H. B.; Januário, E. F. D.; Bergamasco, R.; Vieira, A. M. S. Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles Using Punica Granatum Leaf Extract Applied to the Removal of Methylene Blue. *Mater. Lett.* **2019**, 257 (September), 126685. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126685>.
 - (86) Reck, I. M.; Baptista, A. T. A.; Paixão, R. M.; Bergamasco, R.; Vieira, M. F.; Vieira, A. M. S. Application of Magnetic Coagulant Based on Fractionated Protein of Moringa Oleifera Lam. Seeds for Aqueous Solutions Treatment Containing Synthetic Dyes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, 27 (11), 12192–12201. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07638-2>.
 - (87) N, B.; Heo, J.; Taheri-qazvini, N.; Min, C.; Yoon, Y. Adsorption of Selected Dyes on Ti₃C₂T_x MXene and Al-Based Metal-Organic Framework. *Ceram. Int.* **2020**, 46 (February), 2960–2968. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.293>.
 - (88) Shabbir, S.; Faheem, M.; Ali, N.; Kerr, P. G.; Wu, Y. Evaluating Role of Immobilized Periphyton in Bioremediation of Azo Dye Amaranth. *Bioresour. Technol.* **2017**, 225 (November), 395–401. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.115>.
 - (89) Januário, E. F. D.; Vidovix, T. B.; Bergamasco, R.; Vieira, A. M. S. Performance of a Hybrid Coagulation/Flocculation Process Followed by Modified Microfiltration Membranes for the Removal of Solophenyl Blue Dye. *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* **2021**, 168 (June), 108577. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108577>.
 - (90) Quesada, H. B.; Baptista, A. T. A.; Cusioli, L. F.; Seibert, D.; de Oliveira Bezerra,

- C.; Bergamasco, R. Surface Water Pollution by Pharmaceuticals and an Alternative of Removal by Low-Cost Adsorbents: A Review. *Chemosphere* **2019**, 222 (May), 766–780. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.009>.
- (91) Zhou, Y.; Lu, J.; Zhou, Y.; Liu, Y. Recent Advances for Dyes Removal Using Novel Adsorbents: A Review. *Environ. Pollut.* **2019**, 252 (September), 352–365. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>.
- (92) Mani, M.; Bharagava, R. N.; Chowdhary, P. Textile Wastewater Dyes: Toxicity Profile and Treatment Approaches. *Emerg. Eco-Friendly Approaches Waste Manag.* **2018**, Chapter 11 (May), 219–244. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-8669-4>.
- (93) Kadhim, R. J.; Al-Ani, F. H.; Al-Shaeli, M.; Alsalhy, Q. F.; Figoli, A. Removal of Dyes Using Graphene Oxide (Go) Mixed Matrix Membranes. *Membranes (Basel)*. **2020**, 10 (12), 1–24. <https://doi.org/10.3390/membranes10120366>.
- (94) Guo, Y.; Liang, H.; Bai, L.; Huang, K.; Xie, B.; Xu, D.; Wang, J.; Li, G.; Tang, X. Application of Heat-Activated Peroxydisulfate Pre-Oxidation for Degrading Contaminants and Mitigating Ultrafiltration Membrane Fouling in the Natural Surface Water Treatment. *Water Res.* **2020**, 179 (July), 115905. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115905>.
- (95) Ren, Y.; Ma, Y.; Min, G.; Zhang, W.; Lv, L.; Zhang, W. A Mini Review of Multifunctional Ultrafiltration Membranes for Wastewater Decontamination: Additional Functions of Adsorption and Catalytic Oxidation. *Sci. Total Environ.* **2021**, 762 (163), 143083. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143083>.
- (96) Fang, M.; Montoro, C.; Semsarilar, M. Metal and Covalent Organic Frameworks for Membrane Applications. *Membranes (Basel)*. **2020**, 10 (5), 1–55. <https://doi.org/10.3390/membranes10050107>.
- (97) Du, J. J.; Yuan, Y. P.; Sun, J. X.; Peng, F. M.; Jiang, X.; Qiu, L. G.; Xie, A. J.; Shen, Y. H.; Zhu, J. F. New Photocatalysts Based on MIL-53 Metal-Organic Frameworks for the Decolorization of Methylene Blue Dye. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 190 (1–3), 945–951. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.029>.
- (98) Ai, L.; Zhang, C.; Li, L.; Jiang, J. Iron Terephthalate Metal-Organic Framework: Revealing the Effective Activation of Hydrogen Peroxide for the Degradation of Organic Dye under Visible Light Irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, 148–149 (November), 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.056>.
- (99) Ren, Y.; Yu, J.; Li, X.; Lv, L.; Zhang, W. Different Combined Systems with Fenton-like Oxidation and Ultrafiltration for Industrial Wastewater Treatment. *J. Memb. Sci.* **2021**, 638 (August), 119688. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119688>.
- (100) Hailian Li, Mohamed Eddaoudi, M. O. & O. M. Y. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature* **1999**, 402 (November), 276–279. <https://doi.org/10.1038/46248>.
- (101) Savi, M.; Marjanovi, B.; Nedi, B.; Mentus, S.; Zaso, B. A.; Gordana, Ć. Microporous and Mesoporous Materials The Quest for Optimal Water Quantity in the Synthesis of Metal-Organic Framework MOF-5. **2019**, 278 (November 2018), 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.005>.
- (102) Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. Room Temperature Synthesis of Metal-Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, 64 (36), 8553–8557. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.06.036>.

- (103) Habert, A. C.; Borges, C. P.; Kronemberger, F. de A.; Ferraz, H. C.; Nobrega, R. *Processos de Separação Por Membranas*; 2020. <https://doi.org/10.5151/9788521219460-05>.
- (104) Yong, M.; Zhang, Y.; Sun, S.; Liu, W. Properties of Polyvinyl Chloride (PVC) Ultrafiltration Membrane Improved by Lignin: Hydrophilicity and Antifouling. *J. Memb. Sci.* **2019**, 575 (January), 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.01.005>.
- (105) Kanagaraj, P.; Huang, W.; Liu, C. Noncovalently Functionalized Sulfated Castor Oil-Graphene Oxide-Strengthened Polyetherimide Composite Membranes for Superior Separation of Organic Pollutants and Their Fouling Mitigation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12 (33), 37054–37066. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07670>.
- (106) Diniz, C. V.; da Fonseca, M. E.; Binatti, I.; Ardisson, J. D.; Lorençon, E.; Mambrini, R. V. Magnetic Catalysts Based on Electric Arc Furnace Dust Used to Remove Pollutants. *Res. Chem. Intermed.* **2018**, 44 (7), 4339–4351. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3390-4>.
- (107) Rostamnia, S.; Alamgholiloo, H.; Liu, X. Pd-Grafted Open Metal Site Copper-Benzene-1,4-Dicarboxylate Metal Organic Frameworks (Cu-BDC MOF's) as Promising Interfacial Catalysts for Sustainable Suzuki Coupling. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, 469, 310–317. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.021>.
- (108) Bokare, A. D.; Choi, W. *Review of Iron-Free Fenton-like Systems for Activating H₂O₂ in Advanced Oxidation Processes*; Elsevier B.V., 2014; Vol. 275. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>.
- (109) Gawande, M. B.; Goswami, A.; Felpin, F. X.; Asefa, T.; Huang, X.; Silva, R.; Zou, X.; Zboril, R.; Varma, R. S. Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (6), 3722–3811. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482>.
- (110) Biserčić, M. S.; Marjanović, B.; Vasiljević, B. N.; Mentus, S.; Zasońska, B. A.; Ćirić-Marjanović, G. The Quest for Optimal Water Quantity in the Synthesis of Metal-Organic Framework MOF-5. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, 278, 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.005>.
- (111) Férey, G. Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (1), 191–214. <https://doi.org/10.1039/b618320b>.
- (112) Alamgholiloo, H.; Rostamnia, S.; Hassankhani, A.; Khalafy, J.; Baradarani, M. M.; Mahmoudi, G.; Liu, X. Stepwise Post-Modification Immobilization of Palladium Schiff-Base Complex on to the OMS-Cu (BDC) Metal–Organic Framework for Mizoroki-Heck Cross-Coupling Reaction. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, 32 (11), 1–9. <https://doi.org/10.1002/aoc.4539>.
- (113) Sadman, K.; Delgado, D. E.; Won, Y.; Wang, Q.; Gray, K. A.; Shull, K. R. Versatile and High-Throughput Polyelectrolyte Complex Membranes via Phase Inversion. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11 (17), 16018–16026. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02115>.
- (114) Kanagaraj, P.; Neelakandan, S.; Nagendran, A.; Rana, D.; Matsuura, T.; Muthumeenal, A. Performance Studies of PEI/SPEI Blend Ultra-Filtration Membranes via Surface Modification Using CSMM Additives. *RSC Adv.* **2015**, 5 (35), 27594–27602. <https://doi.org/10.1039/c4ra17097k>.
- (115) Kaleekkal, N. J.; Thanigaivelan, A.; Rana, D.; Mohan, D. Studies on Carboxylated Graphene Oxide Incorporated Polyetherimide Mixed Matrix Ultrafiltration

- Membranes. *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *186*, 146–158. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.10.040>.
- (116) Shen, L. Q.; Xu, Z. K.; Liu, Z. M.; Xu, Y. Y. Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes of Sulfonated Polyetherimide/Polyetherimide Blends: Preparation, Morphologies and Anti-Fouling Properties. *J. Memb. Sci.* **2003**, *218* (1–2), 279–293. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00186-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00186-8).
- (117) Kumar, M.; Sreedhar, N.; Jaoude, M. A.; Arafat, H. A. High-Flux, Antifouling Hydrophilized Ultrafiltration Membranes with Tunable Charge Density Combining Sulfonated Poly(Ether Sulfone) and Aminated Graphene Oxide Nanohybrid. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (1), 1617–1627. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19387>.
- (118) Zhang, B.; Wu, Y.; Lu, Y.; Wang, T.; Jian, X.; Qiu, J. Preparation and Characterization of Carbon and Carbon/Zeolite Membranes from ODPA-ODA Type Polyetherimide. *J. Memb. Sci.* **2015**, *474* (September), 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.054>.
- (119) C. Huang, Y. Zhang, H. Y. et al. Oriented Controllable Fabrication of Metal–Organic Frameworks Membranes as Solid Catalysts for Cascade Indole Acylation–Nazarov Cyclization for Cyclopentenone[b]Indoles. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (September), 5674–5681. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01050>.
- (120) Sen, M.; Das, N. In Situ Carbon Deposition in Polyetherimide/SAPO-34 Mixed Matrix Membrane for Efficient CO₂/CH₄ Separation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134* (46), 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.45508>.
- (121) Yuqing Lin, Hao-Chen Wu, Tomoki Yasui, Tomohisa Yoshioka, and H. M. Development of an HKUST-1 Nanofiller-Templated Poly(Ether Sulfone) Mixed Matrix Membrane for a Highly Efficient Ultrafiltration Process. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (May), 18782–18796. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b04961>.
- (122) Arjmandi, M.; Pourafshari Chenar, M.; Peyravi, M.; Jahanshahi, M. Physical Modification of Polymeric Support Layer for Thin Film Composite Forward Osmosis Membranes by Metal–Organic Framework-Based Porous Matrix Membrane Strategy. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137* (19), 1–15. <https://doi.org/10.1002/app.48672>.
- (123) Guo, Z.; Reddy, M. V.; Goh, B. M.; San, A. K. P.; Bao, Q.; Loh, K. P. Electrochemical Performance of Graphene and Copper Oxide Composites Synthesized from a Metal–Organic Framework (Cu-MOF). *RSC Adv.* **2013**, *3* (41), 19051–19056. <https://doi.org/10.1039/c3ra43308k>.
- (124) Zhu, H.; Jie, X.; Wang, L.; Kang, G.; Liu, D.; Cao, Y. Effect of MIL-53 on Phase Inversion and Gas Separation Performance of Mixed Matrix Hollow Fiber Membranes. *RSC Adv.* **2016**, *6* (73), 69124–69134. <https://doi.org/10.1039/c6ra14823a>.
- (125) Karmakar, S.; Roy, D.; De, S. Multicomponent Transport Model-Based Scaling up of Long-Term Adsorptive Filtration of MOF Incorporated Mixed Matrix Hollow Fiber Membrane: Treatment of Textile Effluent. *Chem. Eng. J.* **2021**, *403* (April 2020), 125103. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125103>.
- (126) Elena Arroyo-Carmona, R.; Bernès, S.; González-Vergara, E.; Ángel Méndez-Rojas Aarón Pérez-Benítez, M. Síntesis Microquímica y Microelectroquímica de Acetato de Cobre(II) a Partir de Vinagre: Un Ejemplo de Química Verde / Microchemical and Microelectrochemical Synthesis of Copper(II) Acetate Starting

- from Vinegar: A Green Chemistry Approach. *Áreas Temáticas Emergentes En La Educ. Química* **2012**, 23 (1), 127–135. <https://doi.org/ISSN 0187-893X>.
- (127) Buchholz, M.; Xu, M.; Noei, H.; Weidler, P.; Nefedov, A.; Fink, K.; Wang, Y.; Wöll, C. Interaction of Carboxylic Acids with Rutile TiO₂(110): IR-Investigations of Terephthalic and Benzoic Acid Adsorbed on a Single Crystal Substrate. *Surf. Sci.* **2016**, 643, 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.08.006>.
- (128) Hebbar, R. S.; Isloor, A. M.; Ismail, A. F.; Shilton, S. J.; Obaid, A.; Fun, H. K. Probing the Morphology and Anti-Organic Fouling Behaviour of a Polyetherimide Membrane Modified with Hydrophilic Organic Acids as Additives. *New J. Chem.* **2015**, 39 (8), 6141–6150. <https://doi.org/10.1039/c5nj01095k>.
- (129) Lopez, V.; Paton-Carrero, A.; Romero, A.; Valverde, J. L.; Sanchez-Silva, L. Improvement of the Mechanical and Flame-Retardant Properties of Polyetherimide Membranes Modified with Graphene Oxide. *Polym. Technol. Mater.* **2019**, 58 (11), 1170–1177. <https://doi.org/10.1080/03602559.2018.1542723>.
- (130) García, M. G.; Marchese, J.; Ochoa, N. A. Improved Gas Selectivity of Polyetherimide Membrane by the Incorporation of PIM Polyimide Phase. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134 (14). <https://doi.org/10.1002/app.44682>.
- (131) Hwang, Y.; Heo, Y.; Yoo, Y.; Kim, J. The Addition of Functionalized Graphene Oxide to Polyetherimide to Improve Its Thermal Conductivity and Mechanical Properties. *Polym. Adv. Technol.* **2014**, 25 (10), 1155–1162. <https://doi.org/10.1002/pat.3369>.
- (132) Sumisha, A.; Arthanareeswaran, G.; Ismail, A. F.; Kumar, D. P.; Shankar, M. V. Functionalized Titanate Nanotube-Polyetherimide Nanocomposite Membrane for Improved Salt Rejection under Low Pressure Nanofiltration. *RSC Adv.* **2015**, 5 (49), 39464–39473. <https://doi.org/10.1039/c5ra03520a>.
- (133) Duan, C.; Kang, G.; Liu, D.; Wang, L.; Jiang, C.; Cao, Y.; Yuan, Q. Enhanced Gas Separation Properties of Metal Organic Frameworks/ Polyetherimide Mixed Matrix Membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131 (17), 8828–8837. <https://doi.org/10.1002/app.40719>.
- (134) Sun, H.; Tang, B.; Wu, P. Hydrophilic Hollow Zeolitic Imidazolate Framework-8 Modified Ultrafiltration Membranes with Significantly Enhanced Water Separation Properties. *J. Memb. Sci.* **2018**, 551 (January), 283–293. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.053>.
- (135) Ge, L.; Zhu, Z.; Rudolph, V. Enhanced Gas Permeability by Fabricating Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes and Polyethersulfone Nanocomposite Membrane. *Sep. Purif. Technol.* **2011**, 78 (1), 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.024>.
- (136) Michaljáničová, I.; Slepíčka, P.; Rimpelová, S.; Slepíčková Kasálková, N.; Švorčík, V. Regular Pattern Formation on Surface of Aromatic Polymers and Its Cytocompatibility. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 370, 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.160>.
- (137) Misdan, N.; Lau, W. J.; Ismail, A. F.; Matsuura, T.; Rana, D. Study on the Thin Film Composite Poly(Piperazine-Amide) Nanofiltration Membrane: Impacts of Physicochemical Properties of Substrate on Interfacial Polymerization Formation. *Desalination* **2014**, 344 (April), 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.03.036>.
- (138) Azhar, M. R.; Abid, H. R.; Sun, H.; Periasamy, V.; Tadé, M. O.; Wang, S. One-

- Pot Synthesis of Binary Metal Organic Frameworks (HKUST-1 and UiO-66) for Enhanced Adsorptive Removal of Water Contaminants. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 490 (November), 685–694. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.100>.
- (139) Li, X.; Wang, B.; Cao, Y.; Zhao, S.; Wang, H.; Feng, X.; Zhou, J.; Ma, X. Water Contaminant Elimination Based on Metal-Organic Frameworks and Perspective on Their Industrial Applications. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, 7 (5), 4548–4563. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05751>.
- (140) Zhao, X.; Liu, S.; Tang, Z.; Niu, H.; Cai, Y.; Meng, W.; Wu, F.; Giesy, J. P. Synthesis of Magnetic Metal-Organic Framework (MOF) for Efficient Removal of Organic Dyes from Water. *Sci. Rep.* **2015**, 5 (May), 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep11849>.
- (141) Zhang, L.; Wu, S.; Liu, Y.; Wang, F.; Han, X.; Shang, H. Immobilization of Phosphotungstic Acid in an Amino-Containing Metal-Organic Framework for Oxidative Desulfurization. *Appl. Organomet. Chem.* **2016**, 30 (8), 684–690. <https://doi.org/10.1002/aoc.3490>.
- (142) Zheng, H. Q.; Zeng, Y. N.; Chen, J.; Lin, R. G.; Zhuang, W. E.; Cao, R.; Lin, Z. J. Zr-Based Metal-Organic Frameworks with Intrinsic Peroxidase-Like Activity for Ultradeep Oxidative Desulfurization: Mechanism of H₂O₂ Decomposition. *Inorg. Chem.* **2019**, 58 (10), 6983–6992. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00604>.
- (143) Qin, F. X.; Jia, S. Y.; Liu, Y.; Li, H. Y.; Wu, S. H. Adsorptive Removal of Bisphenol A from Aqueous Solution Using Metal-Organic Frameworks. *Desalin. Water Treat.* **2015**, 54 (1), 93–102. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.883331>.
- (144) Zhang, Q.; Yu, J.; Cai, J.; Song, R.; Cui, Y.; Yang, Y.; Chen, B.; Qian, G. A Porous Metal-Organic Framework with -COOH Groups for Highly Efficient Pollutant Removal. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (92), 14455–14458. <https://doi.org/10.1039/c4cc06648k>.
- (145) Li, L.; Liu, X. L.; Geng, H. Y.; Hu, B.; Song, G. W.; Xu, Z. S. A MOF/Graphite Oxide Hybrid (MOF: HKUST-1) Material for the Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1 (35), 10292–10299. <https://doi.org/10.1039/c3ta11478c>.
- (146) Voskanyan, A. A.; Chan, K. Y. Kilogram-Scale Fabrication of 3D CeO₂ Active Catalytic Support with Tailored 12 nm Spherical Mesopores via Colloidal Solution Combustion Synthesis. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, 286 (January), 182–186. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.015>.
- (147) Ndolomingo, M. J.; Bingwa, N.; Meijboom, R. Review of Supported Metal Nanoparticles: Synthesis Methodologies, Advantages and Application as Catalysts. *J. Mater. Sci.* **2020**, 55 (15), 6195–6241. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04415-x>.
- (148) Yolsal, U.; Horton, T. A. R.; Wang, M.; Shaver, M. P. Polymer-Supported Lewis Acids and Bases: Synthesis and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, 111. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101313>.
- (149) Itsuno, S.; Haraguchi, N. Catalysts Immobilized onto Polymers. *Catal. Immobil. Methods Appl.* **2019**, 23–75. <https://doi.org/10.1002/9783527817290.ch2>.
- (150) Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Ramalho, T. C.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C.; Sapag, K. A New Catalyst Material Based on Niobia/Iron Oxide Composite on the Oxidation of Organic Contaminants in Water via Heterogeneous Fenton Mechanisms. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, 316 (1), 117–124.

- <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.027>.
- (151) Lopes, J. H.; Nogueira, F. G. E.; Gonçalves, M.; Oliveira, L. C. Modified Zeolite with Transition Metals Cu and Fe for Removal of Methylene Blue from Aqueous Medium: Mass Spectrometry Study. *Bull. Chem. React. Eng. & Catal.* **2015**, *10* (3), 237–248. <https://doi.org/10.9767/bcrec.10.3.8624.237-248>.
 - (152) Ramalho, T. C.; Oliveira, L. C. A.; Carvalho, K. T. G.; Souza, E. F.; Da Cunha, E. F. F.; Nazzaro, M. The Molecular Basis for the Behaviour of Niobia Species in Oxidation Reaction Probed by Theoretical Calculations and Experimental Techniques. *Mol. Phys.* **2009**, *107* (2), 171–179. <https://doi.org/10.1080/00268970902769489>.
 - (153) Diniz, C. V.; Nascimento, J. V.; Binatti, I.; Freitas, P. E.; Mambrini, R. V. Hybrid Catalysts Based on Waste Electrical and Electronic Equipment Supported on Bentonite for the Removal of Contaminants Compounds in Liquid Phase. *Catal. Today* **2020**, *344* (August), 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.030>.
 - (154) Nassor, E. C. O.; Mambrini, R. V.; dos Santos, E. N.; Moura, F. C. C.; Araujo, M. H. NiMo/C Used as Magnetic Support for SILP Catalysts. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2018**, *28* (6), 2288–2296. <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0911-y>.
 - (155) Ray, S. K.; Dhakal, D.; Kshetri, Y. K.; Lee, S. W. Cu- α -NiMoO₄ Photocatalyst for Degradation of Methylene Blue with Pathways and Antibacterial Performance. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2017**, *348*, 18–32. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.08.004>.
 - (156) Xie, A.; Cui, J.; Yang, J.; Chen, Y.; Lang, J.; Li, C.; Yan, Y.; Dai, J. Graphene Oxide/Fe(III)-Based Metal-Organic Framework Membrane for Enhanced Water Purification Based on Synergistic Separation and Photo-Fenton Processes. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *264* (July 2019), 118548. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118548>.

Anexo

4. ANEXO

ANEXO 1. Cálculos para produção das membranas

Produção das membranas $M_{0(0,1)}$ e $M_{0,1}$

Foi realizado a produção das membranas $M_{0(0,1)}$ e $M_{0,1}$ com as seguintes composições das soluções poliméricas (Tabela A1).

Tabela A1. Composição das soluções poliméricas para as membranas $M_{0(0,1)}$ e $M_{0,1}$

Tipo de membrana	PEI (% m/m)	PVP (% m/m)	MOFCu (% m/m)	NMP (% m/m)
$M_{0(0,1)}$	18,0	1,0	0	81,0
$M_{0,1}$	18,0	1,0	0,1	80,9

Cálculo: para 20 g de solução de membrana.

$$\% (m/m) = \frac{\text{massa soluto}}{\text{massa solução}} \times 100$$

- PEI: $18\% = \frac{X}{20} \times 100 \therefore X = 3,6 \text{ g de PEI}$

- PVP: $1\% = \frac{X}{20} \times 100 \therefore X = 0,2 \text{ g de PVP}$

- MOF: $0,1\% = \frac{X}{20} \times 100 \therefore X = 0,02 \text{ g de MOF}$

$$\left. \begin{array}{l} \text{- NMP: } 81\% = \frac{X}{20} \times 100 \therefore X = 16,2 \text{ g} \\ 80,9\% = \frac{X}{20} \times 100 \therefore X = 16,18 \text{ g} \end{array} \right\} \rho_{\text{NMP}} = 1,03 \left\{ \begin{array}{l} V = \frac{16,2 \text{ g}}{1,03 \text{ g.mL}^{-1}} \therefore \rightarrow \\ V = \frac{16,18 \text{ g}}{1,03 \text{ g.mL}^{-1}} \therefore \rightarrow \end{array} \right.$$

→ NMP_(81%) $\therefore V = 15,73 \text{ mL de NMP.}$

→ NMP_(80,9%) $\therefore V = 15,71 \text{ mL de NMP.}$

Valores medidos: massa e volume dos reagentes para a produção das membranas $M_{0(0,1)}$ e $M_{0,1}$ encontram-se na Tabela A2.

Tabela A2. Quantidade de reagentes usados para a produção das membranas

Tipo de membrana	PEI (g)	PVP (g)	MOFCu (mg)	NMP (mL)
$M_{0(0,1)}$	3,6134	0,2080	-	15,728
$M_{0,1}$	3,6100	0,2013	20,1	15,708

Produção das membranas $M_{0(0,5)}$ e $M_{0,5}$

Foi realizado a produção das membranas $M_{0(0,5)}$ e $M_{0,5}$ com as seguintes composições das soluções poliméricas (Tabela A3):

Tabela A3. Composição das soluções poliméricas para as membranas $M_{0(0,5)}$ e $M_{0,5}$

Tipo de membrana	PEI (% m/m)	PVP (% m/m)	MOFCu (% m/m)	NMP (% m/m)
$M_{0(0,5)}$	18,0	1,0	0	81,0
$M_{0,5}$	18,0	1,0	0,5	80,5

Cálculo: para 20 g de solução de membrana.

$$\% (m/m) = \frac{\text{massa soluto}}{\text{massa solução}} \times 100$$

- PEI: $18\% = \frac{X}{20} \times 100 \therefore X = 3,6 \text{ g de PEI}$

- PVP: $1\% = \frac{X}{20} \times 100 \therefore X = 0,2 \text{ g de PVP}$

- MOF: $0,5\% = \frac{X}{20} \times 100 \therefore X = 0,1 \text{ g de MOF}$

- NMP: $81\% = \frac{X}{20} \times 100 \therefore X = 16,2 \text{ g}$
 $80,5\% = \frac{X}{20} \times 100 \therefore X = 16,10 \text{ g}$

$\rho_{\text{NMP}} = 1,03 \left\{ \begin{array}{l} V = \frac{16,2 \text{ g}}{1,03 \text{ g.mL}^{-1}} \therefore \rightarrow \\ V = \frac{16,18 \text{ g}}{1,03 \text{ g.mL}^{-1}} \therefore \rightarrow \end{array} \right.$

→ $\text{NMP}_{(81\%)} \therefore V = 15,73 \text{ mL de NMP.}$

→ $\text{NMP}_{(80,9\%)} \therefore V = 15,63 \text{ mL de NMP.}$

Valores medidos: massa e volume dos reagentes para a produção das membranas $M_{0(0,5)}$ e $M_{0,5}$ (Tabela A4).

Tabela A4. Quantidade de reagentes usados para a produção das membranas

Tipo de membrana	PEI (g)	PVP (g)	MOFCu (mg)	NMP (mL)
$M_{0(0,5)}$	3,6079	0,2033	-	15,728
$M_{0,5}$	3,6055	0,2076	100,3	15,631

Produção das membranas M_{5-30s} e $M_{Sal(Cu)-30s}$

Foi realizado a produção das membranas $M_{0,5-30s}$ e $M_{Sal(Cu)-30s}$ com a seguinte composição da solução polimérica (Tabela A5):

Tabela A5. Composição da solução polimérica para as membranas M_{5-30s} e $M_{Sal(Cu)-30s}$

Tipo de membrana	PEI (% m/m)	PVP (% m/m)	MOFCu/ $CH_3(COO)_2Cu \cdot H_2O$ (% m/m)	NMP (% m/m)
M_{5-30s}	18,0	1,0	5	76,0
$M_{Sal(Cu)-30s}$	18,0	1,0	0,5	80,5

Cálculo: para 10 g de solução de membrana.

$$\% (m/m) = \frac{\text{massa soluto}}{\text{massa solução}} \times 100$$

- PEI: $18\% = \frac{x}{10} \times 100 \therefore X = 1,8 \text{ g de PEI}$

- PVP: $1\% = \frac{x}{10} \times 100 \therefore X = 0,1 \text{ g de PVP}$

- MOF: $5\% = \frac{x}{10} \times 100 \therefore X = 0,5 \text{ g de MOF}$

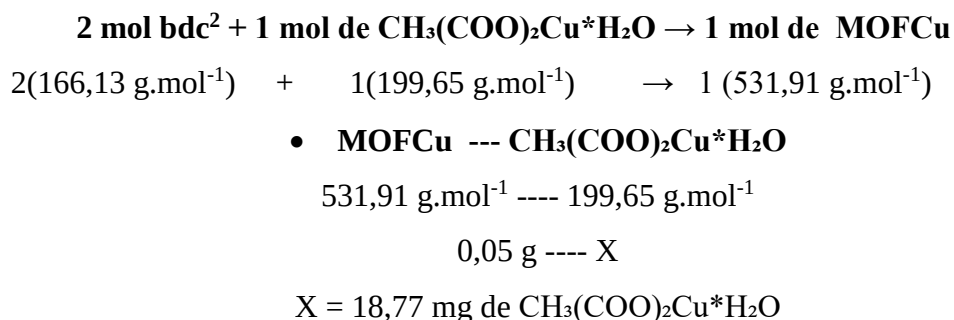
- NMP: $76\% = \frac{x}{10} \times 100 \therefore X = 7,6 \text{ g} \rightarrow \rho_{NMP} = 1,03 \rightarrow v = \frac{7,6 \text{ g}}{1,03 \text{ g.ml}^{-1}}$

$NMP_{(76\%)} \therefore V = 7,38 \text{ mL de NMP.}$

- NMP: $80,5\% = \frac{x}{10} \times 100 \therefore X = 8,05 \text{ g} \rightarrow \rho_{NMP} = 1,03 \rightarrow v = \frac{8,05 \text{ g}}{1,03 \text{ g.ml}^{-1}}$

$NMP_{(80,5\%)} \therefore V = 7,81 \text{ mL de NMP.}$

- $CH_3(COO)_2Cu \cdot H_2O$: Considerando que:



Valores medidos: massa e volume dos reagentes para a produção das membranas M_{5-30s} e $M_{Sal(Cu)-30s}$ (Tabela A6).

Tabela A6. Quantidade de reagentes usados para a produção das membranas

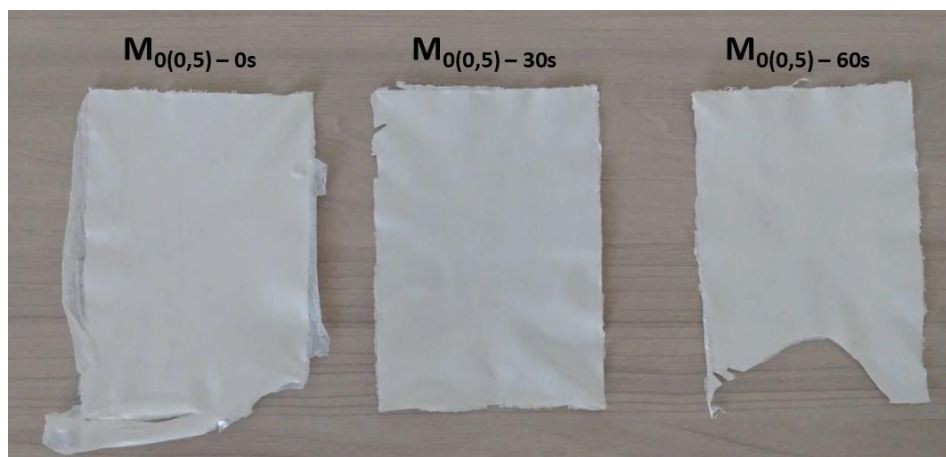
Tipo de membrana	PEI (g)	PVP (g)	MOFCu/ $CH_3(COO)_2Cu \cdot H_2O$ (mg)	NMP (mL)
M_{5-30s}	1,8042	0,1077	0,5024	7,4
$M_{Sal(Cu)-30s}$	1,8014	0,1006	18,8	7,8

ANEXO 2. Caracterizações realizadas para todas a membranas sintetizadas

Membranas puras $M_{0(0,5)}$

Segundo grupo de membranas puras (PEI/PVP) sintetizadas em conjunto com as membranas híbridas consideradas branco das reações. Também adotando após espalhamento tempos diferentes de 0, 30 e 60 segundos para a imersão no banho de precipitação. Denominadas membranas puras $M_{0(0,5)}$ (Figura A1).

Figura A1. Membranas puras $M_{0(0,5)}$ sintetizadas nos tempos 0, 30 e 60 segundos (respectivamente da esquerda para direita $M_{0(0,5)} - 0s$ / $M_{0(0,5)} - 30s$ / $M_{0(0,5)} - 60s$)



Fonte: (Próprio autor)

Ângulo de Contato

A hidrofilicidade da superfície da membrana pura (PEI/PVP) $M_{0(0,5)}$ foi avaliada medindo o ângulo de contato entre suas superfícies e a gota de solução de azul de metileno em água. Os resultados estão apresentados na Tabela A5.

Tabela A5. Medidas de ângulo de contato para as membranas $M_{0(0,5)}$

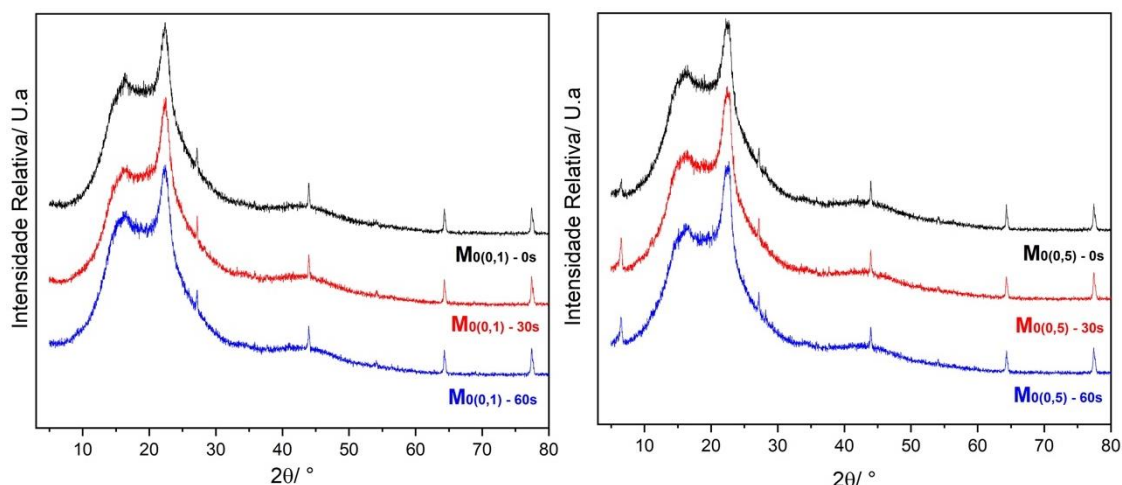
Membranas	Ângulo de contato
	média ($\pm$ desvio padrão)
$M_{0(0,5)} - 0s$	65,0 ($\pm$ 0,8) $^\circ$
$M_{0(0,5)} - 30s$	66,0 ($\pm$ 0,8) $^\circ$
$M_{0(0,5)} - 60s$	67,3 ($\pm$ 1,6) $^\circ$

Foi realizado as caracterizações para os dois grupos de membranas puras (PEI/PVP) $M_{0(0,1)}$ e $M_{0(0,5)}$, apresentando os tempos de exposição ao ar após espalhamento de 0, 30 e 60s. E para as membranas híbridas (PEI/PVP/MOFCu), denominadas $M_{0,1}$ foram produzidas com 0,1% em peso de MOFCu, e as membranas $M_{0,5}$ com 0,5%. Ambas sintetizadas nos tempos de exposição ao ar após espalhamento de 0, 30 e 60s.

Difração de Raios X (DRX)

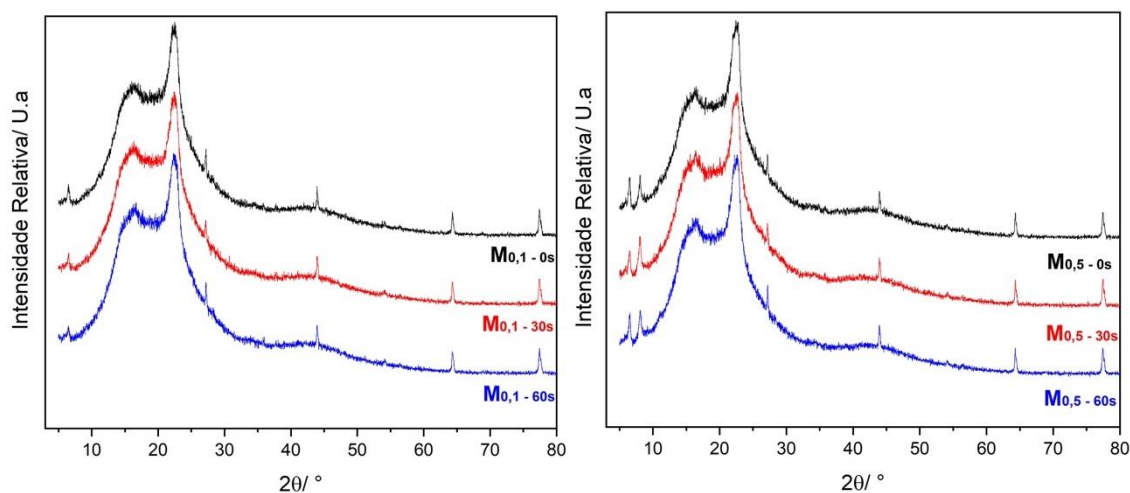
Difratogramas (Figura A2) para os dois grupos de membranas puras $M_{0(0,1)}$ e $M_{0(0,5)}$.

Figura A2. Padrões de difração de raios X para as membranas $M_{0(0,1)}$ e $M_{0(0,5)}$ sintetizadas nos tempos 0, 30 e 60 segundos respectivamente



Difratogramas das membranas híbridas (Figura A3) $M_{0,1}$ e $M_{0,5}$.

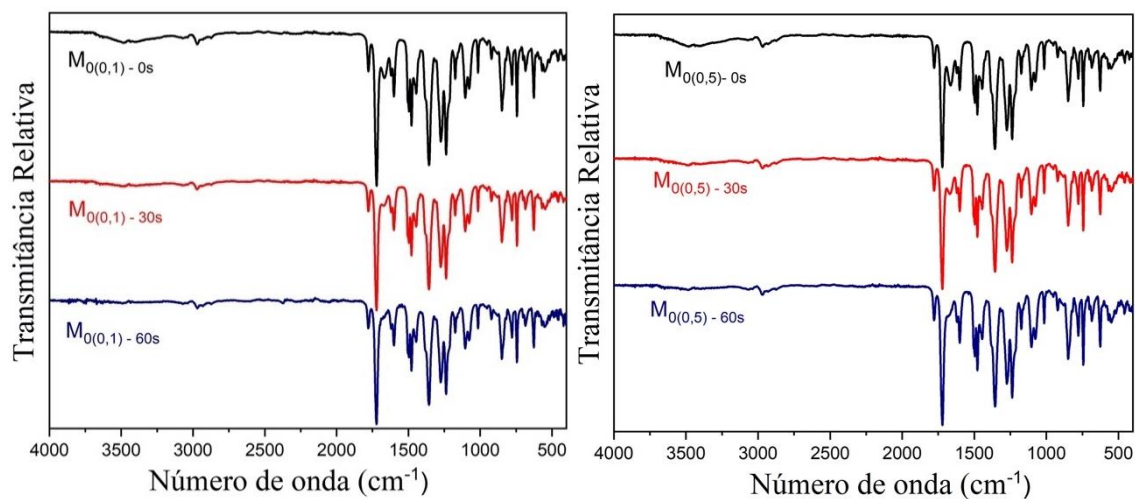
Figura A3. Padrões de difração de raios X para membranas $M_{0,1}$ e $M_{0,5}$ sintetizadas nos tempos 0, 30 e 60 segundos



Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

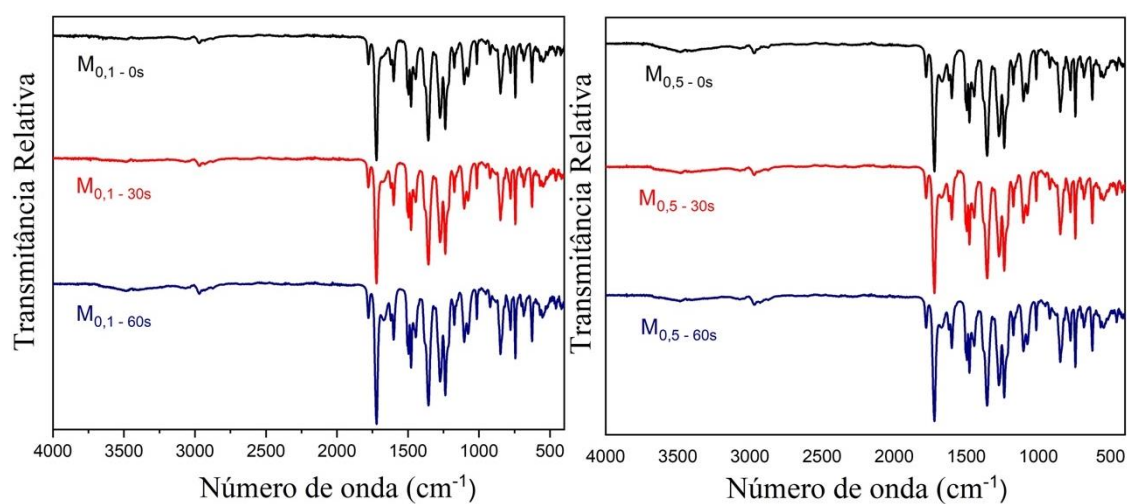
Espectros FT-IR (Figura A4) para os dois grupos de membranas puras $M_{0(0,1)}$ e $M_{0(0,5)}$.

Figura A4. Espectro na região do infravermelho para membranas $M_{0(0,1)}$ e $M_{0(0,5)}$ sintetizadas nos tempos 0, 30 e 60 segundos



Espectros FT-IR das membranas híbridas (Figura A5) $M_{0,1}$ e $M_{0,5}$.

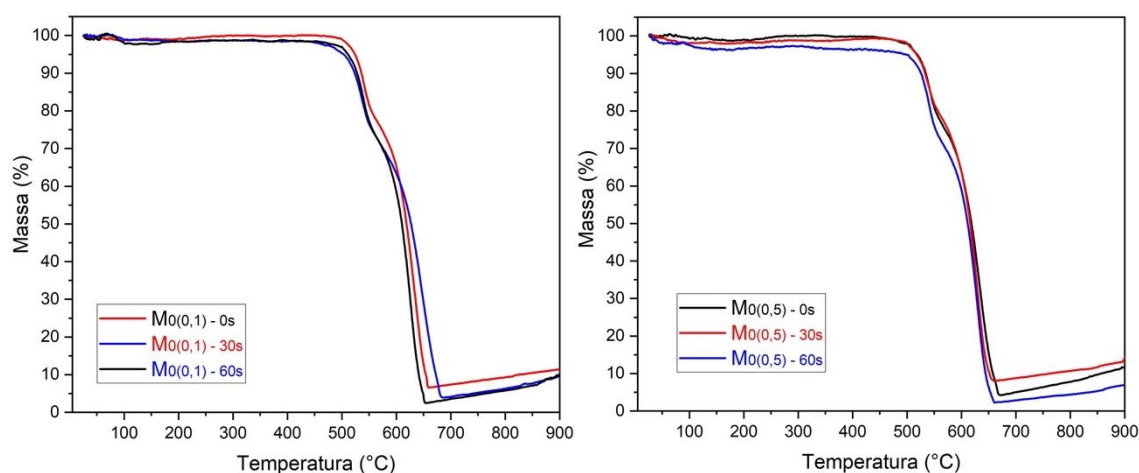
Figura A5. Espectro na região do infravermelho para membranas $M_{0,1}$ e $M_{0,5}$ sintetizadas nos tempos 0, 30 e 60 segundos respectivamente



Análise termogravimétrica (TG)

Curvas de degradação térmica (Figura A6) para os dois grupos de membranas puras $M_{0(0,1)}$ e $M_{0(0,5)}$.

Figura A6. Análise termogravimétrica para membranas $M_{0(0,1)}$ e $M_{0(0,5)}$ sintetizadas nos tempos 0, 30 e 60 segundos respectivamente



Curvas de degradação térmica das membranas híbridas (Figura A7) $M_{0,1}$ e $M_{0,5}$.

Figura A7. Análise termogravimétrica para membranas $M_{0,1}$ e $M_{0,5}$ sintetizadas nos tempos 0, 30 e 60 segundos respectivamente

