



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



WARLEN AGNELO DIAS

**SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO A PARTIR DE GRAFITA RECICLADA DE
BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO E APLICAÇÃO EM MEMBRANAS PARA
REMOÇÃO DE CORANTES**

Uberlândia – MG

2024

WARLEN AGNELO DIAS

**SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO A PARTIR DE GRAFITA RECICLADA DE
BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO E APLICAÇÃO EM MEMBRANAS PARA
REMOÇÃO DE CORANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento em Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr^a Juliana de Souza Ferreira.

Coorientador: Prof. Dr^a Miria Hespanhol Miranda Reis.

Uberlândia – MG

2024

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

D541 2024	Dias, Warlen Agnelo, 1996- Síntese de óxido de grafeno a partir de grafita reciclada de baterias de íons de lítio e aplicação em membranas para remoção de corantes [recurso eletrônico] / Warlen Agnelo Dias. - 2024. Orientadora: Juliana de Souza Ferreira. Coorientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.65 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações. 1. Engenharia química. I. Ferreira, Juliana de Souza, 1975-, (Orient.). II. Reis, Miria Hespanhol Miranda, 1978-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título. CDU: 66.0
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG,
CEP 38400-902

Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Mestrado Acadêmico, 2/2024, PPGEQ				
Data:	9 de fevereiro de 2024	Hora de início:	9:00	Hora de encerramento:	11:10
Matrícula do Discente:	12222EQU008				
Nome do Discente:	Warlen Agnelo Dias				
Título do Trabalho:	Síntese de óxido de grafeno a partir de grafita reciclada de baterias de íons de lítio e aplicação em membranas para remoção de corantes				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Processos de separação utilizando membranas				
ODS-ONU:	ODS 6 - Água Potável e Saneamento, ODS 9 - Indústria, Inovação e Infraestrutura e ODS 12 - Consumo e Produção Responsáveis				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Míriam Cristina Santos Amaral Moravia - DESA/UFMG, Rogério Valentim Gelamo - ICTE/UFTM, Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU, Miria Hespanhol Miranda Reis - PPGEQ/UFU, coorientadora, e Juliana de Souza Ferreira - PPGEQ/UFU, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Prof^a Dr^a Juliana de Souza Ferreira, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, a presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Juliana de Souza Ferreira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 09/02/2024, às 11:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Miria Hespanhol Miranda Reis, Membro de Comissão**, em 09/02/2024, às 11:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vicelma Luiz Cardoso, Professor(a) do Magistério Superior**, em 09/02/2024, às 11:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **ROGÉRIO VALENTIM GELAMO, Usuário Externo**, em 09/02/2024, às 11:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Míriam Cristina Santos Amaral Moravia, Usuário Externo**, em 09/02/2024, às 11:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5174921** e o código CRC **2259576A**.

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, em 9 de fevereiro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Profª Drª Juliana de Souza Ferreira
(Orientadora PPGEQ/FEQUI-UFU)

Profª Drª Miria Hespanhol Miranda Reis
(Coorientadora PPGEQ/FEQUI-UFU)

Profª Drª Vicelma Luiz Cardoso
(PPGEQ/FEQUI-UFU)

Profª Drª Miriam Cristina Santos Amaral Moravia
(DESA/UFGM)

Prof Dr Rogério Valentim Gelamo
(ICTE/UFTM)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela minha vida, e por ter me dado forças para enfrentar e ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo dessa caminhada. Aos meus pais, Geraldo e Maria Aparecida (*in memorian*), e aos meus irmãos, Walacy e Wallyson, pelo amor, suporte e confiança nos momentos difíceis e pela compreensão nos momentos em que não pude estar presente.

Aos amigos e companheiros de laboratório do PPGEQ/UFU pelos agradáveis momentos de companheirismo, descontração e auxílio na parte técnica da pesquisa.

Às minhas orientadoras, Prof^ª Dr^ª Juliana de Souza Ferreira e Prof^ª Dr^ª Miria Hespanhol Miranda Reis, expresso minha profunda gratidão por terem confiado este projeto a mim, bem como por dedicarem paciência e zelo ao auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica, Guilherme e Nathália, que me auxiliaram na execução dos experimentos.

À Universidade Federal de Uberlândia e a Faculdade de Engenharia Química por me proporcionarem um ensino gratuito e de qualidade desde a graduação, além do suporte e infraestrutura necessária para a realização da minha pesquisa.

À CAPES, CNPq e FAPEMIG, pelo auxílio financeiro.

DEDICATÓRIA

*Aos meus familiares e amigos,
sobretudo aos meus pais, por
toda força e motivação.*

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
SIMBOLOGIA	vi
RESUMO.....	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVO	12
2.1 Objetivos específicos	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1. Baterias de íons de lítio.....	13
3.2. Importância da reciclagem de grafita e seu uso na síntese de óxido de grafeno	15
3.3. Processos de separação por membranas	18
3.4. Aplicações do óxido de grafeno nos processos de separação por membranas	22
3.5. Importância da remoção de corantes de soluções aquosas	24
3.5.1 Corante vermelho de congo	27
3.5.2 Corante violeta cristal	28
3.5.3 Corante remazol brilliant blue R	29
3.6. Exigências legais pertinentes	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1. Material.....	35
4.2. Recuperação de grafita e cobre das baterias de íons de lítio.....	35
4.3. Síntese de óxido de grafeno	37
4.4. Tratamento das membranas cerâmicas com dopamina.....	39
4.5. Funcionalização de óxido de grafeno com etilenodiamina (EDA).....	40
4.6. Deposição de óxido de grafeno nas membranas cerâmicas de fibra oca	40
4.7. Ensaio de filtração	42

4.8.	Caracterizações	46
4.9.	Análise estatística	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1.	Características das amostras de grafita	50
5.2.	Características dos óxidos de grafeno.....	60
5.3.	Aplicações do óxido de grafeno.....	73
5.3.1	Características estruturais e morfológicas das membranas	73
5.3.2	Avaliação da performance das membranas na remoção de corantes.....	83
5.3.3	Contribuição da adsorção no processo de separação.....	94
5.3.4	Avaliação da performance da membrana (OG/EDA-4)D4 na retenção do sal MgSO ₄	95
5.3.5	Estudo de reutilização da membrana (OG/EDA-4)D4.....	97
5.3.6	Avaliação da estabilidade da membrana (OG/EDA-4)D4 em soluções ácidas e alcalinas.....	98
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	100
6.1	Sugestões para trabalhos futuros.....	101
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
APÊNDICE A – Quadros de ANOVA e Teste de Tukey		117
APÊNDICE B – Características dos corantes utilizados neste trabalho.....		121
APÊNDICE C – Distribuição granulométrica das amostras de grafita		123
APÊNDICE D – Ajustes lineares ao modelo de Hermia		127
APÊNDICE E – Curvas de Calibração		131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema dos processos de (a) carregamento e (b) descarregamento de uma bateria de íon-lítio. Fonte: O autor.	14
Figura 2. Abordagens de reciclagem de grafitas de LIBs. Fonte: Liu et al. (2022)	16
Figura 3. Representação esquemática das etapas da síntese de óxido de grafeno. Fonte: Adaptado de Ribeiro (2022)	18
Figura 4. Modos de operação de filtrações com membranas. Fonte: O autor	20
Figura 5. Tipos de membranas. Fonte: Ferreira (2018).	21
Figura 6. Modos de filtração em membranas cilíndricas. Fonte: O autor.	22
Figura 7 - Estrutura molecular do corante vermelho de congo. Fonte: Siddiqui et al. (2023) .	27
Figura 8. Estrutura molecular do corante violeta cristal. Fonte: Cheruiyot et al. (2019).....	28
Figura 9. Estrutura molecular do corante remazol brilliant blue R. Fonte: García et al. (2017)	29
Figura 10. Baterias mergulhadas em solução salina. Fonte: O autor	36
Figura 11. Desmantelamento da bateria: (I) bateria; (II) bateria sem a carcaça externa; (III) lâmina de copolímero (IV) lâmina de cobre e carbono (ânodo); (V) lâmina de alumínio (cátodo). Fonte: Menêzes (2018).....	37
Figura 12. (a) Material anódico representado pela lâmina de cobre revestida com grafita; (b) Grafita extraído da lâmina de cobre. Fonte: O autor.	37
Figura 13. Esquema ilustrativo da síntese de óxido de grafeno. Fonte: Criado com BioRender.com.	39
Figura 14. Imersão da fibra oca cerâmica de alumina em solução de dopamina. Fonte: O autor	40
Figura 15. Esquematização das características e condições das membranas avaliadas neste trabalho. Fonte: O autor.....	41
Figura 16. Sistema de permeação e filtração composto por: monitor de registro das informações; tanque de alimentação; bomba acoplada ao equipamento Convergence Inspector Minos; módulo de PVC que suporta a fibra e balança de precisão da marca BEL. Fonte: Criado com BioRender.com.	42
Figura 17. Padrões DRX obtidos para as amostras de grafita. Fonte: O autor.....	50
Figura 18. Espectro Raman das grafitas. Fonte: O autor.....	52
Figura 19. Espectro EDS das amostras de grafita. Fonte: O autor.	55

Figura 20. Mapeamento EDS de (a) GBAT, (b) GNAC, (c) GSIG, (d) GSIGF e (e) GEMA .	57
Figura 21. Imagens MEV de (a) GBAT, (b) GNAC, (c) GSIG, (d) GSIGF e (e) GEMA. Fonte: O autor.....	58
Figura 22. Análise TGA das amostras de grafita. Fonte: O autor.	59
Figura 23. Padrões DRX para os óxidos de grafeno sintetizados. Fonte: O autor.	60
Figura 24. Espectro Raman dos OG sintetizados. Fonte: O autor.	63
Figura 25. Espectro UV-Vis das amostras de OG. Fonte: O autor.....	64
Figura 26. Espectro no infravermelho das amostras de OG. Fonte: O autor.....	65
Figura 27. Análise Termogravimétrica dos OGs. Fonte: O autor.	66
Figura 28. Imagens MEV das amostras sintetizados, sendo: (a) OGBAT; (b) OGNAC, (c)OGSIG, (d) OGSIGF e (e) OGEMA. Fonte: O autor.	68
Figura 29. Topografia AFM das amostras sintetizadas, sendo: (a) OGBAT; (b) OGNAC, (c) OGSIG, (d) OGSIGF e (e) OGEMA. Fonte: O autor.....	70
Figura 30. Micrografias MET-HR de (a) OGBAT, (b) OGNAC, (c) OGSIG, (d) OGSIGF e (e) OGEMA. Fonte: O autor.....	73
Figura 31. Imagens MEV de AL (a), (b) e (c) frontal e (d) transversal. Fonte: O autor	74
Figura 32. Imagens MEV de (OG/EDA-2)D4 (a) frontal e (b) transversal. Fonte: O autor. ...	75
Figura 33. Imagens MEV de (OG/EDA-4)D4 (a) frontal e (b) transversal. Fonte: O autor. ...	75
Figura 34. Imagens MEV de (OG/EDA-4)D24 (a) frontal e (b) transversal. Fonte: O autor ..	75
Figura 35. Topografia AFM de (a) AL, (b) (OG/EDA-2)D4, (c) (OG/EDA-4)D4 e (d) (OG/EDA-4)D24. Fonte: O autor.....	78
Figura 36. Ajuste linear para determinação das permeâncias hidráulicas de (a) AL, (b) (OG/EDA-2)D4, (c) (OG/EDA-4)D4 e (d) (OG/EDA-4)D24. Fonte: O autor.....	82
Figura 37. Aspecto visual das correntes de alimentação (A), permeado (P) e concentrado (C), respectivamente, para (a) AL, (b) (OG/EDA-2)D4, (c) (OG/EDA-4)D4 e (d) (OG/EDA- 4)D24. Concentração de alimentação do corante vermelho de congo de 100 ppm. Fonte: O autor.....	85
Figura 38. Porcentagem de remoção (%) do corante vermelho de congo para cada uma das membranas. Concentração inicial do corante vermelho de congo de 100 ppm. ΔP de filtração: 0,3 bar para AL e 6 bar para as membranas OG/EDA. Tempo de filtração: 300 min. Fonte: O autor.....	85
Figura 39. Esquema ilustrativo do processo de filtração do corante vermelho de congo. Fonte: O autor.....	87

Figura 40. Decaimento do fluxo de permeado de AL, na pressão de 0,3 bar, e das membranas revestidas (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24, na pressão de 6 bar. Concentração do corante vermelho de congo: 100 ppm. Fonte: O autor.	87
Figura 41. Comparação dos dados de fluxo de permeado e remoção (%) entre as membranas (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24. Fonte: O autor.	90
Figura 42. Relação de fluxo de permeado e remoção dos corantes vermelho de congo, violeta cristal e remazol blue através da membrana (OG/EDA-4)D4. Concentração inicial do corante vermelho de congo de 100 ppm. Concentração inicial do corante violeta cristal de 5 ppm. Concentração inicial do corante remazol blue de 15 ppm. ΔP de filtração: 6 bar. Tempo de filtração: 300 min. Fonte: O autor.	92
Figura 43. Esquema ilustrativo do processo de filtração do corante violeta cristal. Fonte: O autor.	92
Figura 44. Esquema ilustrativo do processo de filtração do corante remazol blue. Fonte: O autor.	93
Figura 45. Decaimento do fluxo de permeado ao longo do tempo de filtração da solução de sulfato de magnésio ($MgSO_4$) com a membrana (OG/EDA-4)D4. Concentração: 2000 ppm. $\Delta P=5$ bar. Fonte: O autor.....	95
Figura 46. Decaimento do fluxo de permeado ao longo de cada ciclo de filtração com a membrana (OG/EDA-4)D4. Concentração da solução contaminada com corante vermelho de congo: 100 ppm. $\Delta P = 6$ bar. Fonte: O autor.....	97
Figura 47. Porcentagem de remoção (%) do corante vermelho de congo e fluxo estabilizado para cada ciclo de filtração com a membrana (OG/EDA-4)D4. Concentração da solução contaminada com corante vermelho de congo: 100 ppm. $\Delta P = 6$ bar.	98
Figura 48. Teste de estabilidade a longo prazo da membrana (OG/EDA-4)D4 em soluções ácidas e alcalinas. Fonte: O autor.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Denominações das grafitas utilizadas e dos óxidos de grafeno produzidos. Fonte: O autor.	38
Tabela 2. Mecanismos de incrustação segundo o modelo de Hermia. Fonte: O autor.	45
Tabela 3. Relações da dimensão do cristal (C), distância interplanar (d) e grau de grafitação (g) das amostras de grafita. Fonte: O autor.	51
Tabela 4. Deslocamento Raman e relação entre as intensidades das grafitas. Fonte: O autor.	53
Tabela 5. Composição química (% em massa) das grafitas usadas nesse trabalho de acordo com análise de Fluorescência de Raios-X (FRX). Fonte: O autor.	54
Tabela 6. Diâmetro médio volumétrico das amostras de grafita. Fonte: O autor.	59
Tabela 7. Relação da dimensão do cristal (C), distância interplanar (d) e número de camadas das amostras de OG. Fonte: O autor.	62
Tabela 8. Deslocamento Raman e relação entre as intensidades dos OG. Fonte: O autor.	63
Tabela 9. Espessuras (nm) das nano folhas de óxido de grafeno. Fonte: O autor.	71
Tabela 10. Diferença entre as médias de espessura para cada par de membrana considerando uma diferença mínima significativa (dms) de 0,036. Fonte: O autor.	76
Tabela 11. Diferença entre as médias de rugosidade para cada par de membrana considerando uma diferença mínima significativa (dms) de 15,43. Fonte: O autor.	78
Tabela 12. Comparação dos valores de rugosidades das membranas com dados da literatura. Fonte: O autor.	80
Tabela 13. Diferença entre as médias de permeância hidráulica para cada par de membrana considerando uma diferença mínima significativa (dms) de 0,005. Fonte: O autor.	82
Tabela 14. Comparação dos resultados de permeância hidráulica (PWP) com dados da literatura. Fonte: O autor.	83
Tabela 15. Análise de colorimetria para AL, (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24. Fonte: O autor.	84
Tabela 16. Comparação da porcentagem de remoção de (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24 com membranas de OG relatadas na literatura. Fonte: O autor.	86
Tabela 17. Diferença entre as médias dos fluxos para cada par de membrana de OG considerando uma diferença mínima significativa (dms) de 0,0005. Fonte: O autor.	89

Tabela 18. Fluxos em estado estacionário e resistências hidráulicas - Resistência da membrana (R_M), resistência à incrustação (R_F), representada pelas resistências de formação de torta (R_C) e de bloqueio dos poros (R_P), e resistência total (R_T). Fonte: O autor.	89
Tabela 19. Coeficientes de correlação (R^2) dos ajustes lineares segundo o modelo matemático de Hermia. Fonte: O autor.	90
Tabela 20. Porcentagem de remoção (%) e concentrações das soluções antes (C_0) e depois (C) do processo de adsorção. Fonte: O autor.	94
Tabela 21. Retenção (%) de $MgSO_4$ com membranas de OG relatadas na literatura. Fonte: O autor.	96

SIMBOLOGIA

OG	Óxido de grafeno
LIBs	Baterias de íons de lítio
AFM	Microscopia de força atômica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de Raio-X
RAMAN	Espectroscopia Raman
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
FRX	Espectroscopia de fluorescência de raios X
GBAT	Grafita em pó reciclada de baterias de íons de lítio
GNAC	Grafita em pó, comercial, fornecida pela empresa Nacional Grafita
GSIG	Grafita em pó, comercial, fornecida pela empresa Sigma Aldrich
GSIGF	Grafita flake, comercial, fornecida pela empresa Sigma Aldrich
GEMA	Grafita em pó, comercial, fornecida pela empresa Emavi
OGBAT	Óxido de grafeno sintetizado a partir da GBAT
OGNAC	Óxido de grafeno sintetizado a partir da GNAC
OGSIG	Óxido de grafeno sintetizado a partir da GSIG
OGSIGF	Óxido de grafeno sintetizado a partir da GSIGF
OGEMA	Óxido de grafeno sintetizado a partir da GEMA
AL	Membrana cerâmica de fibra oca composta de alumina Al_2O_3
(OG/EDA-2)D4	Membrana cerâmica revestida com OG/EDA com tempo de imersão na solução de dopamina de 4h e tempo de revestimento de 2 min
(OG/EDA-4)D4	Membrana cerâmica revestida com OG/EDA com tempo de imersão na solução de dopamina de 4h e tempo de revestimento de 4 min
(OG/EDA-4)D24	Membrana cerâmica revestida com OG/EDA com tempo de imersão na solução de dopamina de 24h e tempo de revestimento de 4 min
TGA	Análise termogravimétrica
PWP	Permeância hidráulica ($\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$) ou ($\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$)
J	Fluxo de permeado ($\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$)
u.a.	Unidade arbitrária
PES	Polietersulfona
CHZ	Carbohidrazida

A_m	Área efetiva de filtração (m^2)
ΔP	Pressão transmembrana (kPa) ou (bar)
Q	Volume de permeado (L)
C	Dimensão do cristal (nm)
β	Largura da meia altura (radianos)
d	Espaçamento entre camadas (nm)
R_M	Resistência hidráulica de membrana
R_P	Resistência hidráulica de bloqueio dos poros
R_C	Resistência hidráulica de formação de torta
R_T	Resistência hidráulica total
J_{w0}	Fluxo de água através da membrana limpa ($m\ s^{-1}$)
J_{w1}	Fluxo de água através da membrana suja ($m\ s^{-1}$)
J_{w2}	Fluxo de água através da membrana após a remoção da torta ($m\ s^{-1}$).
C_P	Concentração de permeado ($mg\ L^{-1}$)
C_F	Concentração de alimentação ($mg\ L^{-1}$)
EDA	Etilenodiamina
PDA	Polidopamina
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio
S-OG	Óxido de grafeno sulfonado
gC_3N_4	Nitreto de carbono grafitico
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
MPNs	Redes poliméricas microporosas
PVP	Polivinilpirrolidona
PA	Poliamida
Gr	Grafeno
GOH	Grafeno hidroxilado
OSA	Alginato de sódio oxidado
SA	Alginato de sódio

RESUMO

Na conjuntura, o elevado consumo de aparelhos eletrônicos desencadeou um aumento na demanda por baterias de íons de lítio (LIBs). Essas baterias são compostas por metais valiosos e grafita, exigindo que alternativas de reciclagem desses materiais sejam estabelecidas para evitar o acúmulo de lixo eletrônico no ambiente. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi reciclar a grafita oriunda de LIBs, aplicá-la como fonte de matéria prima para produção de óxido de grafeno (OG) e investigar o uso desse OG como material de revestimento em membranas de fibra oca para remoção de corantes de soluções aquosas. Para termos de comparação, utilizou-se quatro grafitas comerciais como parâmetros para o material reciclado. A grafita reciclada foi caracterizada através das técnicas de difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e granulométrica. Os resultados mostraram que o material extraído apresenta características similares às grafitas comerciais. Os OGs foram caracterizados pelas técnicas DRX, Raman, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia UV-Vis, TGA, MEV, microscopia de força Atômica (AFM) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os materiais sintetizados apresentaram todas as características de um OG de qualidade. O OG sintetizado a partir da grafita das LIBs foi misturado com o agente reticulante etilenodiamina (EDA) para produzir as membranas (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24. A fibra oca de alumina sem OG (AL) e as membranas revestidas foram caracterizadas através das análises MEV, AFM e permeância hidráulica. Em relação aos ensaios de remoção do corante vermelho de congo, as membranas AL, (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24 apresentaram, respectivamente, retenções de $21,53 \pm 4,51\%$, $69,23 \pm 1,05\%$, $99,68 \pm 1,03\%$ e $98,35 \pm 2,57\%$, respectivamente. Avaliou-se também a membrana (OG/EDA-4)D4 na remoção dos corantes violeta cristal e remazol blue, cujas porcentagens de remoção foram $98,80 \pm 0,04\%$ e $90,89 \pm 2,02\%$, respectivamente. Ademais, a membrana (OG/EDA-4)D4 mostrou-se capaz de ser reutilizada em múltiplos ciclos e alta estabilidade em soluções ácidas e alcalinas, validando o seu uso em aplicações industriais.

Palavras-Chave: Membranas; Óxido de grafeno; Reciclagem; Remoção de corantes; Tratamento de água; Sustentabilidade.

ABSTRACT

In the current scenario, the high consumption of electronic devices has triggered an increase in the demand for lithium-ion batteries (LIBs). These batteries are composed of valuable metals and graphite, necessitating the establishment of recycling alternatives for these materials to prevent the accumulation of electronic waste in the environment. In this context, the objective of this work was to recycle graphite from LIBs, apply it as a raw material for the production of graphene oxide (GO), and investigate the use of this GO as a coating material in hollow fiber membranes for the removal of dyes from aqueous solutions. For comparison purposes, four commercial graphites were used as parameters for the recycled material. The recycled graphite was characterized using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, X-ray fluorescence (XRF), energy-dispersive spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), and particle size analysis. The results showed that the extracted material exhibits characteristics similar to commercial graphites. The GOs were characterized using XRD, Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), UV-Vis spectroscopy, TGA, SEM, atomic force microscopy (AFM), and transmission electron microscopy (TEM). The synthesized materials displayed all the characteristics of high-quality GO. The GO synthesized from LIBs' graphite was mixed with the cross-linking agent ethylenediamine (EDA) to produce membranes (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4, and (OG/EDA-4)D24. The hollow alumina fiber without GO (AL) and the coated membranes were characterized through SEM, AFM, and hydraulic permeance analyses. Regarding the removal tests of Congo red dye, the membranes AL, (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4, and (OG/EDA-4)D24 showed retention rates of $21.53 \pm 4.51\%$, $69.23 \pm 1.05\%$, $99.68 \pm 1.03\%$, and $98.35 \pm 2.57\%$, respectively. The membrane (OG/EDA-4)D4 was also evaluated for the removal of crystal violet and remazol blue dyes, with removal percentages of $98.80 \pm 0.04\%$ and $90.89 \pm 2.02\%$, respectively. Furthermore, the membrane (OG/EDA-4)D4 demonstrated the ability to be reused in multiple cycles and exhibited high stability in acidic and alkaline solutions, validating its use in industrial applications.

Keywords: Membranes; Graphene oxide; Recycling; Dye removal; Water treatment; Sustainability.

1. INTRODUÇÃO

As baterias de íons de lítio (LIBs) são comumente utilizadas no mundo moderno como fonte de energia para veículos elétricos e periféricos eletrônicos, como computadores e celulares. Isso porque elas são fáceis de manusear, apresentam baixa autodescarga, longos ciclos de vida e alta densidade de energia (Bensheng *et al.*, 2020). No mercado de veículos elétricos, por exemplo, estima-se que a demanda global de LIBs chegará a US\$ 221 bilhões até 2024 (Niu *et al.*, 2022). Em contrapartida, a vida útil das LIBs geralmente é de 3 a 8 anos e, após o ciclo de vida, essas baterias gastas são descartadas no ambiente podendo gerar um elevado acúmulo de lixo eletrônico (Niu *et al.*, 2022).

Nesse contexto, a tendência é que a quantidade de LIBs em final de vida no mundo em 2025 cresça exponencialmente em até 1,36 milhões de toneladas (He *et al.*, 2021). Logo, alternativas de reciclagem desses materiais devem ser estudadas para evitar problemas ambientais oriundos do descarte incorreto de LIBs e garantir a oferta de matérias-primas para a sua produção, representando uma alternativa de economia circular sustentável. Dentre os materiais que podem ser recuperados de LIBs destacam-se metais valiosos como cobalto e lítio, presentes nos óxidos metálicos do cátodo, além do alumínio que forma a lâmina do cátodo e o cobre que compõe o ânodo. Esses metais não somente podem ser reutilizados na fabricação de novas baterias, mas de outros produtos eletrônicos, como de fios elétricos, latas de alumínio, e até medicamentos.

Ademais, ao se reaproveitar os metais, tem-se necessidade e inúmeras vantagens de reciclar a grafita, popularmente conhecida como grafite, depositada na lâmina de cobre que compõe o eletrodo anódico. Isso porque, a quantidade de grafita em LIBs representa, aproximadamente, de 10% a 20% da massa total, uma proporção que é 11 vezes superior à do lítio. Esta evidência indica que a reciclagem de grafita de baterias pode ser uma importante fonte de grafita de baixo custo num futuro próximo (Liu *et al.*, 2022).

Nos últimos tempos, houve um aumento significativo na demanda e uma oferta restrita na indústria global de grafita, impulsionada por um crescimento inesperado no setor de veículos elétricos. Conforme apontado no relatório recente da *Allied Market Research*, o mercado de grafita alcançou a marca de US\$ 14,3 bilhões em 2019 e projeta atingir US\$ 21,6 bilhões até 2027, com uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) ascendente de 5,3% durante o período de 2020 a 2027 (Natarajan *et al.*, 2022). Segundo Liu *et al.* (2022) os valores médios de massa e volume de grafita em LIBs são 250 kg e 0,5 m³, respectivamente.

Portanto, considerando uma proporção aproximada de 10% de grafita em cada conjunto de baterias, um milhão de resíduos de baterias equivaleria a cerca de 25.000 toneladas ou 50.000 m³ de grafita descartadas no ambiente. Consequentemente, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, a reciclagem da grafita de LIBs se torna imperativa.

Nesse contexto, reciclar, recuperar e reutilizar (conceito 3R) a grafita pode oferecer diversos benefícios econômicos, ambientais e de saúde (Natarajan *et al.*, 2022). Sendo assim, dentre as várias aplicações da grafita, destaca-se o uso desse material como fonte de matéria prima para a síntese de óxido de grafeno. O óxido de grafeno (OG) é um tipo de grafeno que contém grupos funcionais ricos em oxigênio (como -OH, -C=O, -COOH) na sua superfície, aumentando assim sua reatividade e suas propriedades hidrofílicas. Assim, o OG pode ser usado em diversos campos como energia, saúde, tecnologia de materiais e processos de separação por membranas (Nguyen *et al.*, 2020).

Assim sendo, destaca-se a aplicação do OG na tecnologia de membranas para separação de líquidos e gases (Zeynali *et al.*, 2020). Na conjuntura, as tecnologias de membranas têm sido cada vez mais aplicadas em uma ampla gama de processos de separação industrial, devido às suas vantagens de facilidade de operação, eficiência energética, compacidade e modularidade. Para contribuir com o avanço das tecnologias de membranas é essencial desenvolver membranas com alta permeabilidade, seletividade e estabilidade (Feng *et al.*, 2021). Os processos de separação por membranas podem ser aplicados em diversos setores como, por exemplo, no tratamento de água; mais especificamente na remoção de corantes de águas (Vanitha *et al.*, 2018). Vale ressaltar a importância de propor o aperfeiçoamento de tecnologias no tratamento de efluentes contendo corantes. Estes poluentes são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos, de difícil remoção, sendo necessário o emprego de uma série de métodos, dentre eles, a filtração por membrana. Estima-se que mais de 2×10^5 tons/ano de corantes têxteis são descartados, representando um risco a cerca de 1 milhão de pessoas (Piaskowski *et al.*, 2018).

Sendo assim, o presente trabalho buscou reciclar a grafita de baterias de íons de lítio e aplicar esse material como fonte de matéria-prima para produção de OG. A utilização da grafita de LIBs para a síntese de OG já vindo sendo discutida na literatura, conforme pode ser verificado nos trabalhos de Yu *et al.* (2021a) e Badawy (2016), entretanto, o uso e as possíveis aplicações desse OG ainda não foram muito exploradas. Ademais, quando se fala em membranas de OG para remoção de corantes, grande parte dos trabalhos utilizam como substratos membranas planas poliméricas, negligenciando as vantagens já comprovadas das

membranas cerâmicas de fibra oca como, por exemplo, alta resistência, rigidez, estabilidade e economia de espaço (Ferreira *et al.*, 2021; Terra *et al.*, 2018; Aba *et al.*, 2015). Sendo assim, propõe-se com esse trabalho uma nova configuração de membrana, ainda não abordada na literatura para remoção de corantes, composta por substrato de fibra oca cerâmica de alumina e OG oriundo da grafita reciclada de baterias de íons de lítio.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma membrana compósita de OG, a partir de um substrato de fibra oca de alumina e grafita reciclada de baterias de íons de lítio, e aplicar essa membrana na remoção de corantes de soluções aquosas.

2.1 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, destacam-se:

- Efetuar a recuperação da grafita, a partir da lâmina de cobre das LIBs;
- Caracterizar a grafita reciclada e comparar com outras grafitas comerciais;
- Realizar a síntese do OG, a partir da grafita reciclada e de outras grafitas comerciais, avaliando o efeito da fonte de carbono no produto;
- Caracterizar os OGs sintetizados e as membranas desenvolvidas;
- Realizar um pré-tratamento das fibras ocas cerâmicas de alumina (Al_2O_3) com solução de dopamina, investigando a influência do tempo de imersão no desempenho da membrana;
- Depositar o OG, sintetizado a partir da grafita das baterias, em fibras ocas cerâmicas de alumina, investigando o tempo de revestimento sob ação do vácuo;
- Avaliar o desempenho e eficácia das membranas de OG na remoção de corantes e sais presentes em soluções aquosas.
- Avaliar a contribuição do fenômeno adsorção no processo de remoção;
- Estudar a capacidade de reutilização e estabilidade da membrana proposta.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Baterias de íons de lítio

As baterias de íons de lítio (LIBs) foram produzidas pela primeira vez em 1991, pela empresa Sony e, hoje, são utilizadas como fonte de energia em muitos produtos eletrônicos do cotidiano como, por exemplo, telefones celulares, câmeras, *notebooks*, veículos elétricos e sistemas de armazenamento de energia (Li *et al.*, 2023b). Dentre as vantagens das LIBs que justificam essas aplicações, destacam-se: alta capacidade específica, boa segurança e autodescarga lenta (Luo *et al.*, 2023). Devido ao aumento dos veículos elétricos em todo o mundo e as rápidas atualizações dos produtos eletrônicos, a produção de LIBs está em constante crescimento (Xing *et al.*, 2023). A produção global de LIBs em 2022 foi próxima de 1.000 GWh. Desta produção, a China foi responsável por mais da metade da fabricação global a longo prazo, com 750 GWh em 2022, um aumento anual de mais de 130% (Li *et al.*, 2023b).

Como a vida útil das LIBs é de 3 a 8 anos, especula-se que essas baterias serão um considerável fluxo de resíduos eletrônicos no futuro. Sendo assim, a preocupação quanto ao destino correto desses produtos eletrônicos é pertinente, uma vez que substâncias tóxicas podem infiltrar-se no solo e nas águas subterrâneas quando componentes das LIBs são empilhados ou depositados em aterros, causando danos ambientais e representando um risco para a saúde (Li *et al.*, 2023b). Quanto à composição, as LIBs são compostas principalmente por metais valiosos como Li, Ni, Co e Mn, que representam cerca de 5% a 7%, 5% a 10%, 5% a 20% e 5% a 15%, respectivamente. Ademais, acrescenta-se um adicional de 5% a 10% de outros metais básicos (Cu, Fe e Al), produtos químicos orgânicos, carbono e plásticos (Kang *et al.*, 2010; Nayaka *et al.*, 2016, Li *et al.*, 2023b). Esses materiais compõem os quatro principais elementos das baterias: ânodo, cátodo, eletrólito e separador.

O ânodo e o cátodo estão separados pelo separador, que trata-se de uma membrana semipermeável, e estão em contato com o eletrólito, conforme pode ser visualizado na Figura 1. A movimentação dos íons acontece através dos processos de carregamento e descarregamento. Durante o processo de carregamento, os íons de lítio seguem do polo positivo (cátodo) para o polo negativo (ânodo) e os elétrons fluem no sentido contrário. Durante o momento da descarga, o processo ocorre de forma inversa onde os íons de lítio

gerados no eletrodo negativo (ânodo) movem-se em direção ao eletrodo positivo (cátodo), reagindo com o metal e produzindo óxidos metálicos. O eletrólito e o separador não participam das reações, mas desempenham papéis importantes durante o processo. O eletrólito é o meio responsável por transportar os íons entre os eletrodos e o separador evita o contato direto entre o cátodo e o ânodo, os quais podem reagir e causar acidentes quando entram em choque (Abdalla *et al.*, 2023). Essas reações baseiam-se no fenômeno de intercalação iônica, na qual o processo de descarga é espontâneo e o processo de carga é não-espontâneo, sendo necessário uma fonte externa de energia para acontecer (Linden *et al.*, 2002; Abdalla *et al.*, 2023).

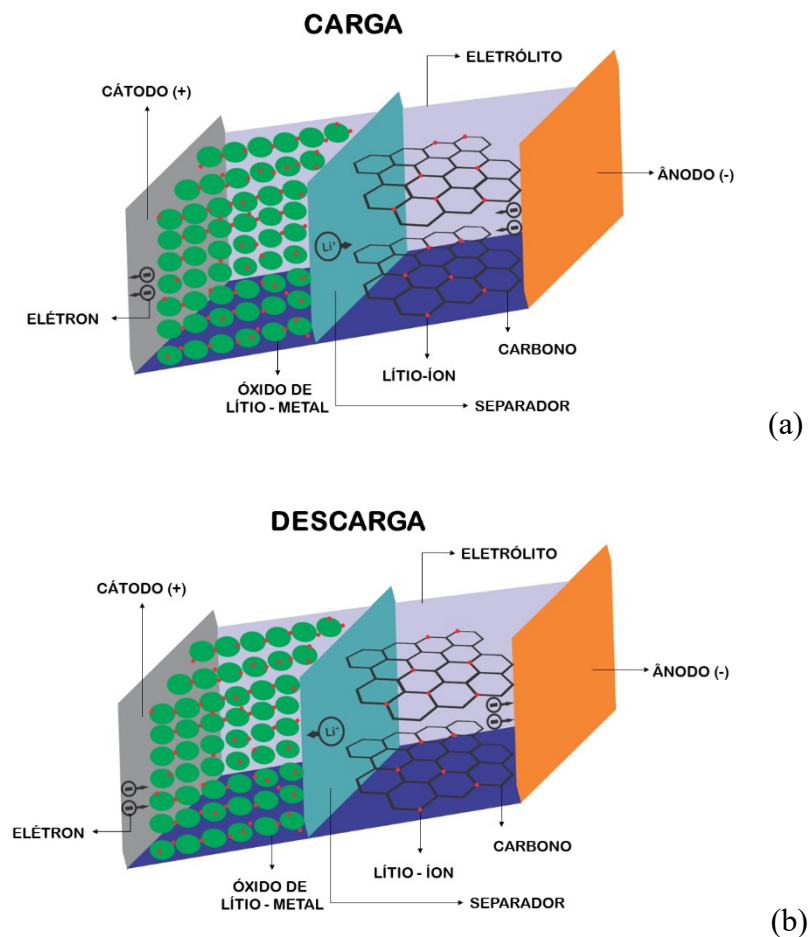


Figura 1. Esquema dos processos de (a) carregamento e (b) descarregamento de uma bateria de íon-lítio. Fonte: O autor.

Em relação aos materiais, o cátodo consiste em uma lâmina de alumínio coberta com uma camada de óxido rica em metais (Li, Fe, Co, Ni e Mn, por exemplo) e que

representam os componentes mais valiosos da bateria (Ribeiro *et al.*, 2021; Roy *et al.*, 2021; Kaliaperumal *et al.*, 2021). O ânodo é composto por uma lâmina de cobre revestida com uma camada de grafita, o separador é um polímero (polipropileno ou polietileno) e o eletrólito trata-se de um sal de lítio dissolvido em uma mistura de solventes orgânicos (Bensheng *et al.*, 2020). O material do cátodo tem recebido mais atenção na reciclagem de LIBs gastas porque, em comparação com os metais presentes no eletrodo catódico, a grafita é mais barata e sua recuperação tem sido amplamente negligenciada. Entretanto, do ponto de vista ambiental, a reciclagem da grafita residual é de suma importância pelo fato do material conter resquícios de metais de transição, apresentar efeito cancerígeno (He *et al.*, 2021) e ser fonte de matéria-prima para muitos produtos e tecnologias.

3.2. Importância da reciclagem de grafita e seu uso na síntese de óxido de grafeno

A grafita é um mineral com propriedades metálicas e não metálicas que os humanos utilizam há milhares de anos e a sua procura continua a crescer à medida que a tecnologia avança. Pode ser encontrada em rochas metamórficas, ígneas e trata-se de um alótropo de carbono cristalino, de coloração cinza/preto. Apresenta densidade teórica de $2,26 \text{ g cm}^{-3}$, inércia química, resistência à corrosão, é macia, além de ser uma excelente condutora de eletricidade e calor. Ademais, é um mineral altamente lubrificante e pode sustentar sua firmeza até uma temperatura de $\sim 3600^\circ\text{C}$ (Natarajan *et al.*, 2022).

Essas propriedades únicas do material fizeram com que a grafita fosse utilizada pela humanidade há milhares de anos. Os primeiros registros do uso de grafita derivam do período Neolítico, quando o material era usado para decoração cerâmica. Além disso, em 1500 d.C. foi descoberto um grande depósito de grafita em Borrowdale, na Inglaterra, que era usado para confecção de moldes lisos e resistentes ao fogo de balas de canhão durante o reinado da Rainha Elizabeth I (1558-1603) (Vaughan *et al.*, 2019). Em relação ao uso de grafita como lápis, que representa o principal uso do material na conjuntura, o primeiro registro foi relatado em 1565. Na sequência, em 1789, o químico e mineralogista alemão Abraham Gottlob Werner registrou o termo “grafita”, que é derivado da expressão grega *graphein* que significa “escrever” (Natarajan *et al.*, 2022).

A descoberta da LIB comercial usando grafita como ânodo aconteceu em 1983, quando Yazami *et al.* (1983) apresentaram uma célula eletroquímica contendo eletrólito polimérico, cuja transformação de energia química em energia elétrica acontecia pela intercalação reversível de íons de lítio em um eletrodo anódico de grafita. Desde então, a grafita é o mineral mais usado como material anódico em LIBs devido à sua excelente estabilidade, sustentada por muitos ciclos (Natarajan *et al.*, 2022). Além de ser usada como material anódico, a grafita pode ser usada como refratários, condutores, metalurgia, lubrificantes, agricultura, polímeros, entre outros. Sendo assim, torna-se necessário garantir o fornecimento desse material, devido à sua alta demanda, e a reciclagem de LIBs é uma alternativa que pode atender esse alto consumo (Liu *et al.*, 2022).

Segundo Liu *et al.* (2022), na hierarquia de gestão de resíduos, prioriza-se a reciclagem quando é possível extrair de rejeitos um material ou recurso de valor econômico, cujo processo não cause impactos ambientais. No caso de processos de reciclagem de LIBs descartadas, muitos pesquisadores já estudaram a recuperação de metais como Li, Ni, Co, Mn, etc, entretanto, não foi dada muita atenção para a recuperação de grafita, o que justifica os esforços de recuperação desse material já que trata-se de um produto de valor agregado. Dependendo dos requisitos de pureza da grafita, o material pode ser recuperado através de dois métodos conforme é ilustrado na Figura 2: (i) recuperação a partir da trituração da bateria e (ii) obtenção da grafita após divisão artificial e manual.



Figura 2. Abordagens de reciclagem de grafitas de LIBs. Fonte: Liu *et al.* (2022)

No primeiro método, os processos usados para separar os componentes da bateria (flotação, lixiviação - hidrometalurgia, separação por gravidade) exigem um alto investimento pelo fato da maioria dos equipamentos serem de alto custo, o que limita o processo, pois uma separação complexa aumentará o custo de reciclagem da grafita e diminuirá seu valor agregado. Além disso, a trituração de todos os componentes juntos dificulta a obtenção de componentes puros. Já no segundo método, o fracionamento artificial dos componentes consiste na separação das folhas anódicas e catódicas, seguida pela remoção da grafita ou metais por raspagem manual. Essa separação individual reduz a presença de impurezas nas folhas, obtendo componentes mais puros. Como estratégia de purificação adicional, pode-se adotar métodos como lixiviação, tratamento térmico ou eletroquímico após o processo de separação (Liu *et al.*, 2022).

Dentre as aplicações citadas para a grafita, pode-se citar o uso desse material como fonte de matéria-prima na síntese de nanopartículas. Os nanomateriais a base de carbono vem ganhando destaque na atualidade devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas (Shahriary *et al.*, 2014). Isso porque o carbono apresenta alotropia, logo pode ser encontrado em diversas formas dependendo de como os seus átomos estão ligados. A alotropia do carbono ocorre devido a sua configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, que forma três orbitais híbridos (sp^1 , sp^2 e sp^3) após as interações entre os seus orbitais de valência 2s e 2p. Consequentemente, essas possibilidades de interações possibilitam a formação de materiais com diferentes formas, tais como: diamantes, flurenos, grafitas, óxido de grafita, óxido de grafeno e nanotubos (Davis *et al.*, 2015; Betancur *et al.*, 2018).

Devido às inúmeras possibilidades de aplicações, destacam-se o grafeno e o óxido de grafeno das formas alotrópicas de carbono. O grafeno possui uma estrutura bidimensional (2D), representada por uma única folha de átomos de carbono dispostos hexagonalmente em uma rede cristalina apresentando, dentre as suas principais propriedades, alta resistência intrínseca, condutividade térmica, biocompatibilidade e baixa toxicidade. Além disso, sua estrutura é baseada nas interações do átomo de C com hibridação sp^2 , ligadas por meio de ligações π - π , o que lhe confere os benefícios que justificam as suas aplicações (Milosavljevic *et al.*, 2022). Já o OG, conforme citado anteriormente, é um material à base de carbono, bidimensional e promissor, sendo que seus átomos de carbono estão hibridizados em sp^2 (carbono aromático) e sp^3 (carbono alifático), contendo grupos funcionais de oxigênio, que dependendo da aplicação de interesse possibilitam inúmeras modificações químicas (Alkhouzaam *et al.*, 2020; Sun *et al.*, 2018a).

Para sintetizar o OG, utilizam-se de tecnologias baseadas na oxidação da grafita como o método de Hummers e Offeman. O processo de síntese é dividido em duas etapas: i) oxidação da grafita através do ácido sulfúrico (H_2SO_4), nitrato de sódio (NaNO_3) e permanganato de potássio (KMnO_4) e ii) esfoliação do óxido de grafita em OG por meio de tratamento ultrassônico (Smith *et al.*, 2019). Ribeiro (2022) cita em sua tese que o OG gerado trata-se de uma estrutura de folhas atômicas finas ou flocos que são empilhados em uma estrutura de camadas, conforme pode ser visualizado na Figura 3.

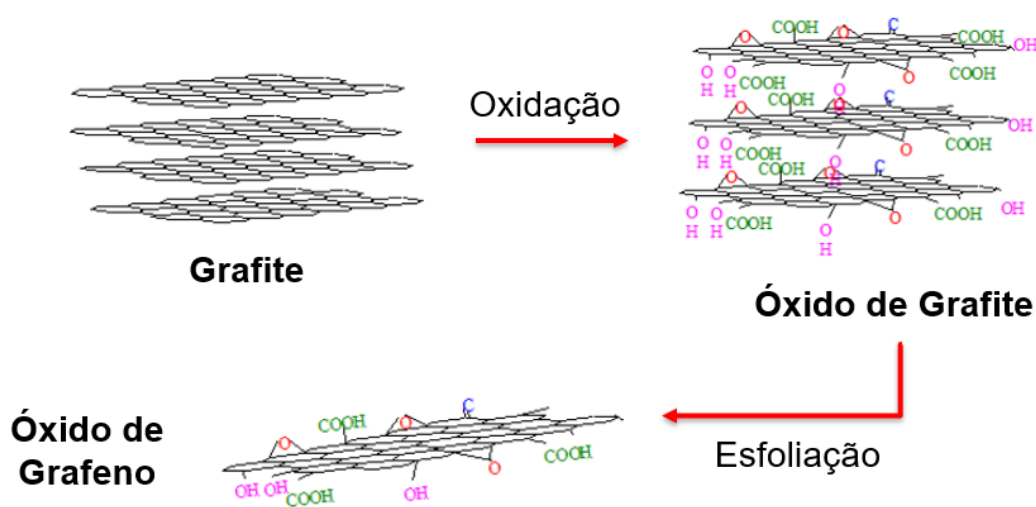


Figura 3. Representação esquemática das etapas da síntese de óxido de grafeno. Fonte: Adaptado de Ribeiro (2022)

3.3. Processos de separação por membranas

O processo de separação por membrana trata-se de uma filtração de duas ou mais fases que devem ser separadas, fisicamente, por uma terceira fase, a membrana. Após a separação, a alimentação é separada em duas partes: o permeado, que refere-se a parte da alimentação que passa através da membrana, e o retentado, porção de materiais que fica retida por ela. O transporte de qualquer substância através da membrana necessita de uma força motriz e para cumprir seu papel a membrana deve ser seletiva para alguma espécie.

A força motriz se dá pela diferença de potencial químico, isto é, de concentração, pressão ou pela diferença de potencial elétrico entre o lado da alimentação e o do permeado.

Processos de separação por membranas requerem um consumo energético muito menor do que outros métodos, uma vez que não envolvem mudança de fase e, portanto, não abrange calor específico de vaporização ou de cristalização (Arzani, 2018; Habert *et al.*, 2006). O Quadro 1 apresenta os principais processos de separação por membranas existentes e suas principais características.

Quadro 1. Tipos e características dos processos de separação por membranas. Fonte:

Adaptado de Habert *et al.* (2006)

Processo	Força Motriz	Material retido	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,3 – 2 atm)	MM > 500 kDa (0,01 μm)	Esterilização bacteriana, clarificação de vinhos e cervejas, concentração de células, oxigenação de sangue e biorreatores com membranas aplicados em tratamento de efluentes
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7 atm)	MM > 5000 Da	Fracionamento/concentração de proteínas, biorreatores com membranas e recuperação de pigmentos/óleos de águas e efluentes.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25 atm)	500 < MM < 2000 Da	Purificação de enzimas e dessalinização de águas e efluentes.
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15 – 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão.	Dessalinização de águas, concentração de suco de frutas e desmineralização de águas
Diálise (D)	ΔC	MM > 5000 Da	Hemodiálise, rim artificial e recuperação de NaOH.
Eletrodiálise (ED)	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos.	Concentração de soluções salinas e purificação de águas.
Permeação de Gases (PG)	ΔP e ΔC	Gás menos permeável.	Recuperação de H ₂ , separação de CO ₂ /CH ₄ e fracionamento do ar.

Processo	Força Motriz	Material retido	Aplicações
Pervaporação	Pressão de vapor	Líquido menos permeável.	Desidratação de álcoois e eliminação de compostos voláteis da água.

Segundo Habert *et al.* (2006) os modos de operações das filtrações por membranas podem ser classificados de duas maneiras: *dead-end* (perpendicular) e *cross-flow* (paralelo). No modo *dead-end*, a corrente de alimentação atravessa perpendicularmente à superfície da membrana. Nesse tipo de filtração, é necessário a parada do processo para limpeza ou substituição da membrana porque as partículas retidas acumulam-se na mesma, o que gera um aumento da espessura da camada e um declínio do fluxo do permeado com o tempo. Já na filtração do tipo *cross-flow*, o fluxo de alimentação movimenta-se paralelamente à superfície da membrana. Nesse caso, apenas uma parte da corrente atravessa a membrana sob ação de alguma força motriz. Como o fluxo desse processo de separação é tangencial, o tipo *cross-flow* resulta em fluxos de permeação mais elevados pelo fato da remoção do material ocorrer continuamente ao longo da corrente. No entanto, esse modo de operação exige o emprego de equipamentos mais sofisticados e um maior custo de operação quando comparado à filtração do tipo *dead-end*. A Figura 4 ilustra uma representação esquemática para esses modos de operações discutidos.

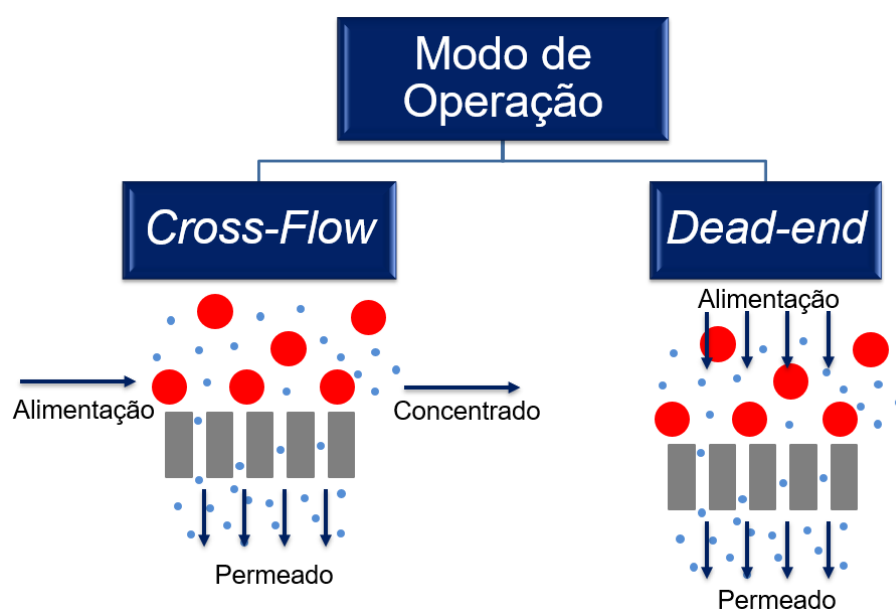


Figura 4. Modos de operação de filtrações com membranas. Fonte: O autor

Quanto à classificação das membranas, Dias *et al.* (2023) apontaram que elas podem ser divididas em três categorias: material de fabricação, geometria e morfologia, conforme apontado na Figura 5. Quanto ao material de fabricação, as membranas podem ser classificadas em orgânicas ou inorgânicas. As membranas inorgânicas são as fabricadas a partir de materiais metálicos, vítreos ou cerâmicos, já as orgânicas são aquelas produzidas com materiais poliméricos. Devido ao seu custo acessível, os polímeros são amplamente empregados na produção de membranas. No entanto, em situações que envolvem temperaturas elevadas e ambientes altamente ácidos ou alcalinos, as membranas poliméricas mostram-se instáveis, restringindo sua utilização. Diante disso, as membranas cerâmicas têm sido extensivamente desenvolvidas e adotadas em processos nos quais as membranas poliméricas não são adequadas. As membranas cerâmicas apresentam vantagens como elevada estabilidade química e térmica, resistência a altas pressões e facilidade de limpeza (Aba *et al.*, 2015; Ferreira *et al.*, 2021). Em relação à geometria, as membranas podem ser planas ou cilíndricas, sendo que as cilíndricas ainda são divididas de acordo com o diâmetro da membrana, sendo: tubular, capilar ou fibra oca (Dias *et al.*, 2023). Os substratos planos são comumente empregados devido à simplicidade de sua geometria. No entanto, as fibras ocas também possuem grande potencial para aplicação em larga escala devido à sua extensa área superficial, o que proporciona economia de espaço, aumento da produtividade e diminuição de custos (Ferreira *et al.*, 2021; Terra *et al.*, 2018).

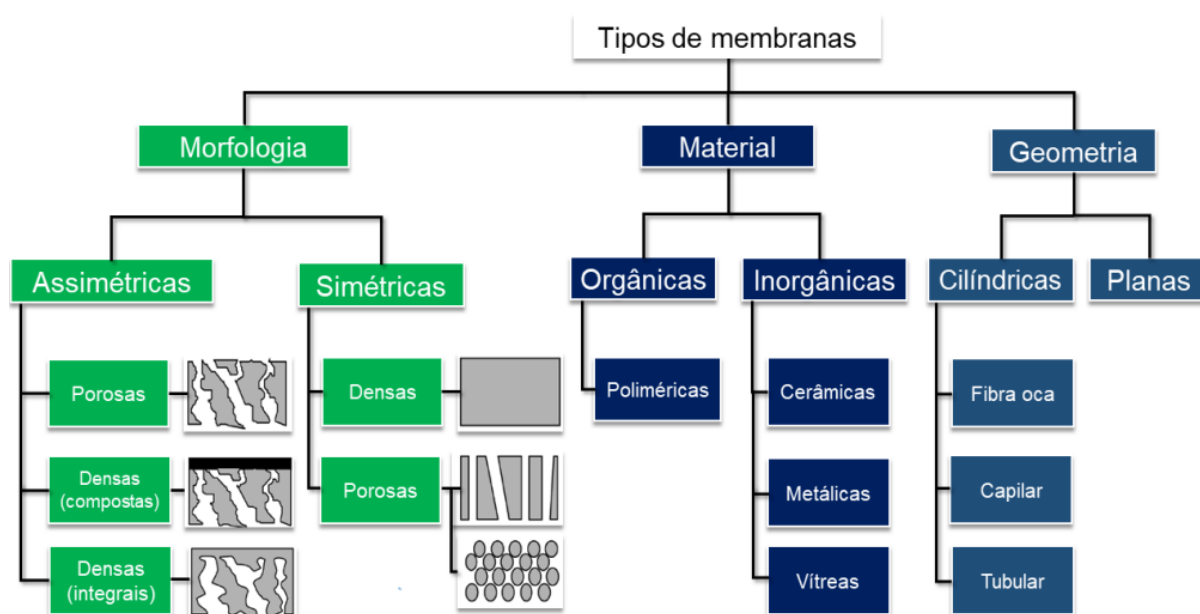


Figura 5. Tipos de membranas. Fonte: Ferreira (2018).

Por fim, as membranas podem ser classificadas de acordo com a sua morfologia, podendo ser simétricas ou assimétricas. Nesse sentido, elas são denominadas de assimétricas quando há alguma alteração ao longo da sua estrutura, diferentemente das membranas simétricas que apresentam as mesmas características ao longo de sua espessura (Dias *et al.*, 2023). A filtração nas membranas cilíndricas ainda acontece de dois modos, conforme pode ser visualizado na Figura 6: (i) de dentro para fora, em que a alimentação entra no interior da fibra e o permeado flui por fora dela; e (ii) de fora para dentro, onde a alimentação entra por fora da fibra e o permeado flui por dentro do meio filtrante (Park *et al.*, 2019).

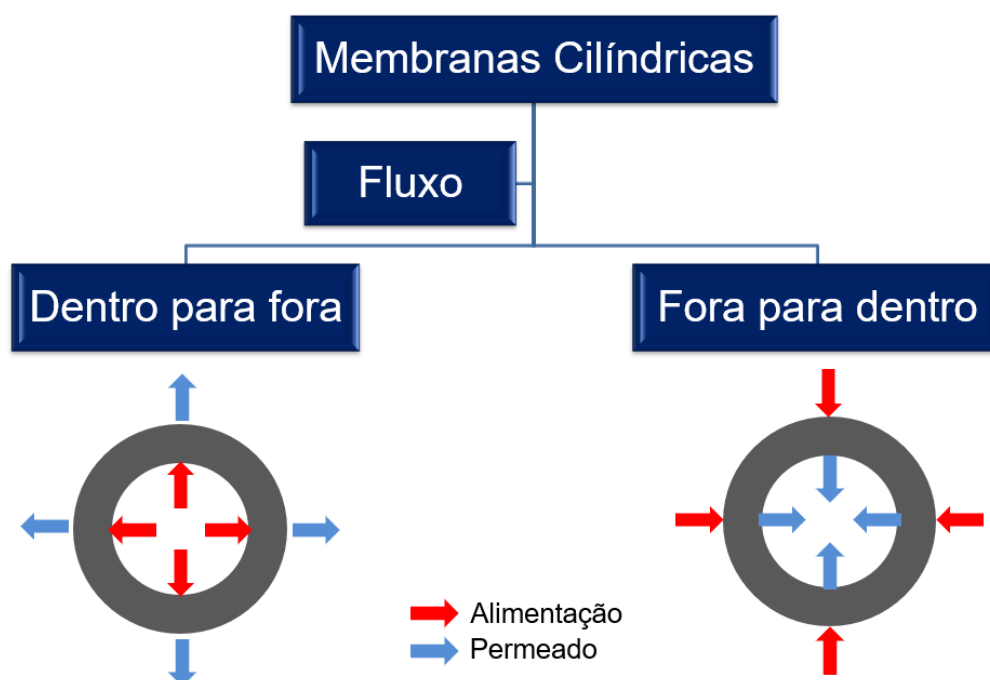


Figura 6. Modos de filtração em membranas cilíndricas. Fonte: O autor.

3.4. Aplicações do óxido de grafeno nos processos de separação por membranas

Os materiais bidimensionais (2D), como o OG, têm se destacado entre os numerosos materiais utilizados para membranas de nanofiltração devido às suas propriedades distintas como estabilidade e superfície química modificável. Conforme já citado anteriormente, o OG é composto por regiões sp^3 oxidadas e regiões sp^2 de estruturas gráficas originais. As áreas originais de grafita fornecem canais para a rápida passagem de água, enquanto que as áreas oxidadas contribuem como espaçadores para aumentar o espaçamento entre as camadas e,

dessa forma, favorecer a permeabilidade na membrana (Long *et al.*, 2022). No entanto, usar o OG puro nas membranas pode não ser uma alternativa eficaz, uma vez que a camada de OG aumenta a resistência ao fluxo na membrana, prejudicando a permeabilidade, e a hidratação dos grupos funcionais contendo oxigênio pode fazer com que a membrana se delamine no ambiente aquoso.

Nesse contexto, para justificar uma aplicação prática é necessário projetar membranas que, além de apresentarem alta permeabilidade e seletividade, tenham excelente estabilidade. Sendo assim, trabalhos recentes têm estudado novos materiais que ao serem reticulados com OG tenham a capacidade de expandir o espaçamento entre camadas e substituir a fraca interação entre as nanofolhas de OG por ligações covalentes ou de hidrogênio mais fortes. Dessa forma, espera-se que a permeabilidade e estabilidade das membranas sejam, simultaneamente, melhoradas (Yu *et al.*, 2023).

Zhou *et al.* (2019) prepararam membranas de OG funcionalizadas com etilenodiamina (EDA) em fibras ocas para captura de CO₂. Através dessa reticulação, os autores alcançaram um excelente desempenho de separação de CO₂, com permeância de CO₂ de 660 GPU e seletividade CO₂/N₂ acima de 500 a 75°C. Segundo os autores, a maior permeabilidade alcançada com essa membrana é causada pelas moléculas de EDA ligadas, resultando em uma maior concentração de CO₂ absorvido na superfície e interior da membrana. Ademais, devido ao aumento do espaçamento entre camadas provocado pelo EDA, a permeância de N₂ aumentou ligeiramente à temperatura ambiente.

No estudo de remoção do corante vermelho de congo desenvolvido por Chen *et al.* (2022), os autores integraram sinergicamente o ataque químico com H₂O₂ e intercalação com polidopamina (PDA) para criar nanocanais hierárquicos nas folhas de OG e, dessa forma, aumentar a permeabilidade e durabilidade da membrana. Segundo os autores, o ataque químico com H₂O₂ encurta o caminho de difusão e a polidopamina aumenta o espaço entre as camadas, estabilizando as nanofolhas de OG. Através desta modificação, os autores conseguiram valores de permeabilidades superiores aos relatados na literatura, mantendo uma rejeição ao corante vermelho de congo de 98,5%. Ademais, a membrana apresentou comportamento estável, sem delaminações, em teste de filtração *cross-flow* de 3 dias.

Nesse sentido, Long *et al.* (2022) produziram membranas de OG modificadas por carbohidrazida (CHZ) com o intuito de aumentar a estabilidade e permeabilidade da membrana, mantendo altas as porcentagens de rejeição de corantes. Neste trabalho, a CHZ

atuou sinergicamente como agente redutor e reticulador contribuindo para que a membrana compósita exibisse permeabilidade à água maior que $1600 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ e taxas de remoções dos corantes vermelho congo, verde malaquita e violeta cristal acima de 99%. Além disso, a membrana mostrou-se eficiente na filtração da solução contendo mistura destes corantes e apresentou excelente estabilidade em soluções de diferentes valores de pH.

Yu *et al.* (2023) buscaram aumentar a permeabilidade de membranas de OG com a reticulação de etilenodiamina (EDA) e alginato de sódio oxidado (OSA). Neste trabalho, os autores conseguiram projetar uma membrana com fluxo de água 9,17 vezes maior que a membrana com OG puro, sem sacrificar o desempenho de separação dos corantes. Além disso, eles apresentam uma alternativa de recuperação da membrana, em casos de danos mecânicos, com base nas interações entre as bases de Schiff e ligações de hidrogênio presentes nas moléculas de EDA e cadeias de OSA.

Apesar dos diversos agentes reticulantes disponíveis para uso, as diferentes formas de deposição de OG e os bons resultados acima relatados, ainda há desafios no que se refere ao alcance de uma membrana com alta permeância e que seja capaz de manter uma seletividade alta para o composto de interesse.

3.5. Importância da remoção de corantes de soluções aquosas

A escassez de água doce tornou-se uma questão global crítica devido ao rápido crescimento populacional, ao aumento da industrialização em todo o mundo e à expansão da agricultura irrigada (Zhao *et al.*, 2019). Segundo a Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA), o Brasil extrai aproximadamente 93 trilhões de litros de água de suas fontes todos os anos para atender os mais diversos setores e fontes de uso nacionais, como agricultura, abastecimento público, geração de energia e atividades industriais. Em relação a esse consumo, o maior percentual é destinado a irrigação (49,8%) seguido do consumo humano urbano (24,3%) e do setor industrial (9,7%).

A contaminação dos recursos hídricos por poluentes emergentes aumentou consideravelmente nas últimas décadas e tem sido reconhecida como uma preocupação global devido aos seus vários efeitos negativos na saúde humana e no meio ambiente. Os corantes sintéticos estão entre esses contaminantes emergentes que possuem estrutura química e

mecanismos de ação complexos, mesmo em baixas concentrações, tornando-os difíceis de remoção das águas residuais (Januario *et al.*, 2021). Segundo Ayele *et al.* (2021) uma grande quantidade de corantes sintéticos é liberada no meio ambiente através das indústrias têxtil, farmacêutica e química.

Durante o processo de tingimento, o principal problema ambiental associado ao uso de corantes é o seu descarte, pois a eficiência de fixação varia de 60 a 90%. Sendo assim, cerca de 10-15% dos corantes são descartados em águas residuais gerando graves impactos ambientais. Os corantes sintéticos são relativamente fáceis de detectar, mas difíceis de eliminar dos ecossistemas de águas residuais devido à sua estrutura química aromática. Deve-se destacar que a estabilidade relativamente alta dos corantes sintéticos leva a problemas de saúde e ecológicos devido à sua natureza tóxica, mutagênica e carcinogênica (Piaskowski *et al.*, 2018; An *et al.*, 2023).

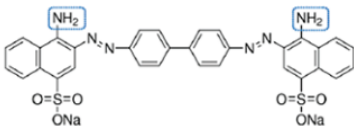
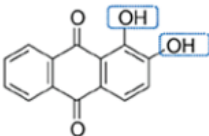
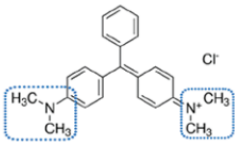
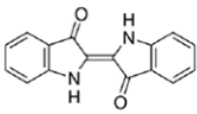
A classificação dos corantes sintéticos é realizada com base em sua estrutura química e presença de grupos cromóforos e auxocromos. Conforme pode ser visualizado no Quadro 2, os corantes sintéticos podem ser: (i) derivados azo, (ii) antraquinônicos, (iii) triarilmetanos e (iv) indigóides. Os corantes azo são caracterizados por um ou mais grupos $-N=N-$ ligados a grupos aromáticos. Os antraquinônicos possuem uma função carbonila ($>C=O$) em sua estrutura. O triarilmetano é caracterizado por ter três grupos fenil em sua estrutura e os indigóides são representados pela estrutura cromófora $>C=C<$ (Piaskowski, *et al.*, 2018; Pinto, 2023). Os grupos cromóforos e auxocromos são responsáveis por aumentar a intensidade da cor do corante. Ademais, grupos ácidos, como sulfônico (SO_3H) ou carboxílico ($COOH$), usados como sais de sódio geralmente são incorporados à estrutura do corante para aumentar sua solubilidade em água (Piaskowski, *et al.*, 2018). No Quadro 2 são apresentados exemplos de cada tipo de corante, junto com suas respectivas estruturas moleculares que justificam suas caracterizações.

Os tratamentos convencionais de águas residuais são selecionados a partir de características dos efluentes e por razões tecnológicas e econômicas. Consistem em uma associação de processos químicos, físicos e biológicos, entretanto apresentam limitações na remoção de corantes pelo fato desses compostos serem estáveis em condições adversas como luz, calor e agentes oxidantes. Nesse sentido, a estabilidade dessas moléculas dificultam a sua degradação e metabolização (Januário *et al.*, 2021).

Dentre os principais processos de tratamento relatados na literatura para remoção de corantes de soluções aquosas pode-se citar: (i) tratamentos biológicos como biodegradação, bioacumulação e bioabsorção; (ii) tratamentos químicos, denominados processos oxidativos avançados (POA), representados pelos métodos de fotocatalise, ozonização, fenton e suas derivações: sono-fenton e foto-fenton; e, por fim, os (iii) tratamentos físico-químicos caracterizados pelos processos de adsorção, coagulação/floculação, precipitação e separação por membranas. Esses processos podem ser operados de forma individual ou integralizada, em que a execução pode ocorrer em sequência ou simultânea.

Quadro 2. Exemplos de corantes divididos de acordo com as suas classificações. Fonte:

Adaptado de Piaskowski, *et al.* (2018)

Corante	Tipo	Estrutura molecular	CIN ¹
Vermelho congo	Azo		 22120
Alizarina	Antraquinona		 58000
Verde malaquita	Triarilmetano		 42000
Índigo	Indigóide		 73000

Segundo An *et al.* (2023) os POA apresentam alta porcentagem de remoção para diversos poluentes, porém exigem alto consumo de energia, alto custo de investimento e produção de subprodutos tóxicos que limitam possíveis aplicações práticas. Dentre as várias tecnologias e processos de tratamento citados, destacam-se as tecnologias de membranas. Isso porque atualmente os processos de separação por membranas estão sendo muito utilizados

¹ Sequência de cinco números que identificam as cores de modo universal.

para dessalinização e tratamento de águas residuais, devido à sua relação custo-benefício, alta eficiência e alta capacidade de resposta em condições dinâmicas (Zhao *et al.*, 2019).

3.5.1 Corante vermelho de congo

O vermelho de congo é um corante do tipo azo, aniônico, direto e sintético, que pode ser aplicado nas indústrias de borracha, plástico, têxtil, papel, impressão e tinturaria (Oladoye *et al.*, 2022). Descoberto em 1883 por Paul Bottinger, na época químico de corantes da Friedrich Bayer Company em Ebersfeld, Alemanha, é considerado o primeiro corante direto descoberto na humanidade. Os corantes diretos são caracterizados por possuírem grupos cromóforos que apresentam derivados azo, estilbeno, oxazina e ftalocianina, incluindo alguns complexos azo de tiazol e cobre. Esses corantes apresentam estrutura e comprimento planos, o que permite maximizar as interações van der Waals, dipolo-dipolo e de hidrogênio, facilitando a sua fixação em fibras de celulose, por exemplo (Reyes-Márquez *et al.*, 2023).

Apesar do corante vermelho de congo apresentar algumas aplicações benéficas, como na detecção de amilóide, uso no projeto de sondas de imagem, visualização in vivo e ligação com proteínas, é um corante aniônico altamente tóxico e carcinogênico. Conforme pode ser visualizado na Figura 7, a estrutura das moléculas do vermelho de congo contém anéis de benzeno, naftaleno e devido à presença da estrutura aromática, as moléculas possuem alta estabilidade óptica, térmica e físico-química (Naseem *et al.*, 2018). A deslocalização dos elétrons através do sistema π e o grupo azo que conferem essa estabilidade à estrutura do corante, é o que dificulta a sua remoção de soluções aquosas (Reyes-Márquez *et al.*, 2023). Logo, o vermelho de congo é completamente prejudicial aos seres humanos e organismos vivos e alternativas de remoção e/ou degradação dessas moléculas de soluções aquosas devem ser estudadas.

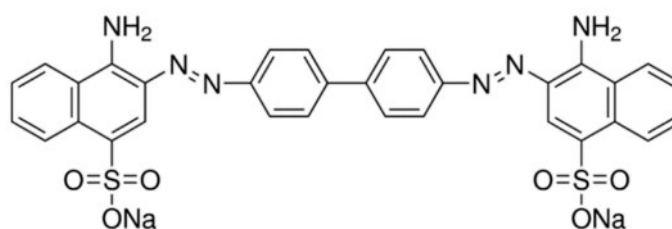


Figura 7 - Estrutura molecular do corante vermelho de congo. Fonte: Siddiqui *et al.* (2023)

3.5.2 Corante violeta cristal

O violeta cristal é um corante catiônico, sintético e pertencente a classe dos triarilmetanos (Ganea *et al.*, 2021). Dentre os corantes triarilmetanos, o violeta cristal é o mais explorado e sua estrutura molecular caracteriza-se por três grupos doadores de elétrons de dimetilamina idênticos conectados a um átomo de carbono aceitador de elétrons com carga parcialmente positiva (Monez *et al.*, 2019), conforme pode ser visualizada sua estrutura molecular na Figura 8.

Este corante pode ser comumente identificado em águas residuais devido à sua ampla utilização na área da saúde como anti-helmíntico, agente antimicrobiano, corante biológico, bacteriostático, além de sua presença como corante nas indústrias têxteis, de detergentes, fertilizantes e instalações de impressão (Ganea *et al.*, 2021). Entretanto, o violeta cristal é classificado como uma substância de perigo biológico devido à sua natureza tóxica, mutagênica e cancerígena. O corante, quando absorvido pelo corpo humano, pode causar irritações na pele e no sistema digestivo. A exposição ao corante pode induzir irritação ocular moderada e sensibilização dolorosa à luz. Em situações mais graves, pode culminar em complicações respiratórias, insuficiências renais e até mesmo em cegueira permanente (Cheruiyot *et al.*, 2019).

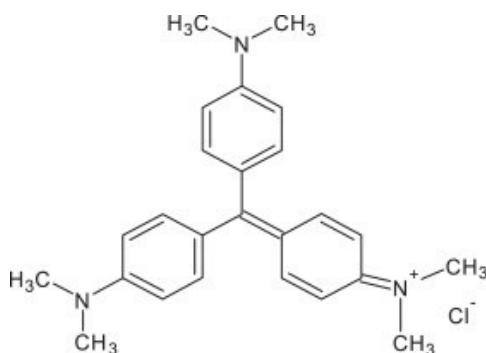


Figura 8. Estrutura molecular do corante violeta cristal. Fonte: Cheruiyot *et al.* (2019)

Os efeitos agudos e crônicos à saúde devido à ingestão ou inalação do violeta cristal ainda podem incluir: blefaroespasmos, irritação do sistema respiratório, náusea, dor abdominal, paralisia, peritonite, perda de peso, ataxia, edema pulmonar, efeitos reprodutivos adversos ou defeitos congênitos e câncer. Concentrações elevadas de violeta cristal em águas residuais têm

o potencial de diminuir ou cessar a capacidade de oxigenação dos corpos d'água, prejudicando o processo de fotossíntese e a atividade biológica na vida aquática. Portanto, é necessário realizar a remoção do cristal violeta das águas residuais (Ganea *et al.*, 2021).

3.5.3 Corante remazol brilliant blue R

O corante remazol brilliant blue R, também identificado como reactive blue 19 ou remazol blue, é um corante reativo sintético derivado da antraquinona, caracterizado por sua semelhança com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (He *et al.*, 2010). Sendo um corante antraquinona, ele exibe propriedades aniônicas e é classificado como organopoluente recalcitrante, pertencendo a uma classe relevante de corantes frequentemente reconhecidos por sua toxicidade. Além disso, o remazol blue apresenta características reativas que conferem solubilidade em água. Devido à sua natureza ácida, o corante também é hidrofílico, proporcionando um potencial prejudicial à saúde humana devido à presença de ácido sulfônico orgânico. O remazol blue também é caracterizado por estruturas químicas derivadas, tornando-o resistente à remoção e/ou degradação por métodos químicos e físicos convencionais (Hanafi *et al.*, 2020). Na Figura 9 é apresentada a estrutura molecular do corante.

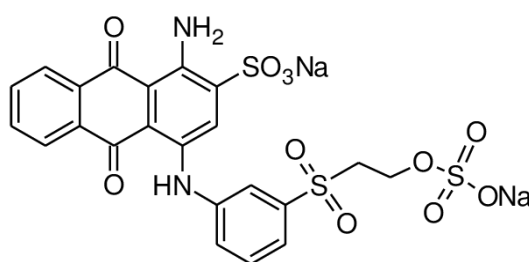


Figura 9. Estrutura molecular do corante remazol brilliant blue R. Fonte: García *et al.* (2017)

Os corantes reativos, como o remazol blue, estabelecem ligações covalentes com materiais inertes, como o algodão, e possuem alta estabilidade de cor. Na área têxtil, esses pigmentos orgânicos desempenham um papel importante na coloração de fibras celulósicas, como viscose, linho e algodão. Sua relevância está em constante crescimento para materiais como poliamida e lã. Além do uso comum na coloração têxtil,

esses corantes também encontram aplicação significativa na identificação de proteínas em técnicas como cromatografia e géis eletroforéticos. Contudo, produtores e manipuladores de corantes reativos são suscetíveis a dermatite de contato, asma ocupacional, conjuntivite e rinite alérgica (Liang *et al.*, 2023).

O remazol blue se dissocia em água para produzir íons negativos. Esses íons são atraídos para a parte positiva das moléculas de água, o que leva a uma dissolução mais pronunciada das moléculas deste corante nas águas residuais. Após uma exposição prolongada a humanos e animais, o Remazol Blue pode ocasionar doenças graves, dada sua natureza cancerígena, mutagênica e tóxica (Yusop *et al.*, 2023a). Além disso, a presença do remazol blue no ambiente pode obstruir a entrada de luz solar nas camadas mais profundas dos corpos d'água, inibindo o desenvolvimento de plantas aquáticas, reduzindo o nível de oxigênio distribuído e diminuindo a população de organismos aquáticos (Yusop *et al.*, 2023b). Sendo assim, a remoção do corante remazol brilliant blue R de águas residuais torna-se imperativa.

Conforme mencionado anteriormente, as moléculas de corantes apresentam massas molares bastante reduzidas, o que inviabiliza sua remoção por meio de processos simples de microfiltração. Nesse contexto, a utilização das fibras ocas de alumina, sem revestimento, não se justificaria para aplicações industriais, pois essas membranas não alcançariam uma elevada remoção desses corantes. Diante desse cenário, a adoção do óxido de grafeno emerge como uma alternativa promissora. Ao empregá-lo como material de revestimento, a estrutura da fibra torna-se mais fechada, possibilitando a obtenção de taxas de remoção substancialmente superiores, tornando-se assim uma opção viável para aplicações industriais.

3.6. Exigências legais pertinentes

As legislações que regulamentam as condições para lançamento de efluentes em corpos hídricos no Brasil são: (i) a Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, na esfera federal, (ii) a Deliberação Normativa Conjunta COPAM-CERH/MG nº 8, de 21 de novembro de 2022, no estado de Minas Gerais e (iii) o Decreto nº 13.481, de 22 de junho de 2012, que dispõe sobre o Programa de Recebimento e Monitoramento de Efluentes Não Domésticos (PREMEND) no município de Uberlândia – MG.

A Resolução CONAMA nº 430/2011 determina as condições, parâmetros, padrões e orientações para o correto despejo de efluentes em corpos de água receptores, que só deve ocorrer após o devido tratamento. A resolução apresenta inúmeras diretrizes que devem ser seguidas, mas, de um modo geral, o efluente a ser despejado não pode, em hipótese alguma, provocar efeitos tóxicos ao corpo receptor, conforme é apontado no artigo 18. Nos Quadros 3 e 4 são apresentadas(os) as(os) condições e padrões de lançamento de efluentes segundo o artigo 16.

A Deliberação Normativa Conjunta COPAM-CERH/MG Nº 8/2022 apresenta a classificação dos corpos de água no estado de Minas Gerais e as condições e padrões de lançamento de efluentes. Segundo o artigo 3º, as águas doces estaduais são classificadas em cinco categorias, de acordo com a qualidade requerida para os seus usos: (i) classe especial, (ii) classe 1, (iii) classe 2, (iv) classe 3 e (v) classe 4. Ademais, é afirmado no parágrafo único deste artigo que as águas de qualidade superior podem ser utilizadas em atividades menos exigentes, contanto que isso não cause prejuízo à qualidade da água e às condições ambientais na área do corpo d'água ou rio abaixo, cumprindo os requisitos legais relevantes.

Quadro 3. Condições de lançamento de efluentes em corpos hídricos. Fonte: CONAMA (2011)

Parâmetros	Condições de lançamento
pH	$5 < \text{pH} < 9$.
Temperatura	Inferior a 40° C.
Materiais sedimentáveis	Até 1 mL/L.
DBO (5 dias, 20°C)	Remoção mínima de 60%.
Regime de lançamento	Vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor.
Materiais flutuantes	Ausência.
Óleos e Graxas	Óleos minerais: até 20 mg/L; Óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L.

Quadro 4. Padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos. Fonte: CONAMA (2011)

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total (Não se aplica para o lançamento em águas salinas)	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	1,0 mg/L CN
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁺⁶
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr ⁺³
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercurio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn
Parâmetros Orgânicos	Valores máximos
Benzeno	1,2 mg/L
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2 cis + 1,2 trans)	1,0 mg/L
Estireno	0,07 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L
fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C ₆ H ₅ OH
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Tolueno	1,2 mg/L
Xileno	1,6 mg/L

As condições de lançamento da Deliberação Normativa Conjunta COPAM-CERH/MG Nº 8/2022 segue a Resolução CONAMA nº 430/2011, com as seguintes modificações:

- DBO 5 dias a 20°C: até 60 mg/L;
- DQO: até 180 mg/L;
- Substâncias tensoativas que reagem com azul de metileno: até 2,0 mg/L;
- Sólidos em suspensão total: até 100 mg/L, sendo 150 mg/L nos casos de lagoas de estabilização.

O Decreto nº 13.481/2012, que regulamenta o Programa de Recebimento e Monitoramento de Efluentes não Domésticos (PREMEND), do município de Uberlândia – MG, estabelece os critérios para o lançamento de efluentes com base nas seguintes normas: ABNT/NBR 9800, ABNT/NBR 9897, ABNT/NBR 9898, ABNT/NBR 13402 e DN COPAM nº 89. Os parâmetros e limites para lançamento de efluentes não domésticos na rede coletora de esgotos varia de acordo com o ramo de atividade das empresas, que são divididas nos seguintes grupos:

- Grupo I: Indústrias de alimentos, bebidas e atividades afins;
- Grupo II: Indústrias químicas, de processamento e atividades afins;
- Grupo III: Postos de combustíveis, Lava jatos, Oficinas e atividades afins;
- Grupo IV: Construção civil, marmorarias, serrarias e atividades afins;
- Grupo V: Hospitais, clínicas, laboratórios, consultórios e atividades afins;
- Grupo VI: Comércio de alimentos, restaurantes, açougues e atividades afins;
- Grupo VII: Indústria metalúrgica e atividades afins;
- Grupo VIII: Outras indústrias não enquadradas nos grupos anteriores.

Em relação à concentração do corante ou intensidade das cores das águas, as legislações anteriores não especificam o limite para lançamento dos efluentes. Entretanto, a Resolução nº 357 do CONAMA, de 17 de março de 2005, em sua redação estabelece o nível de cor natural que os corpos de água devem ter através do parâmetro “cor verdadeira”, em mg Pt/L, desde que não causem efeitos tóxicos ao corpo receptor. Para as águas doces de classe 1,

o parâmetro “cor verdadeira” deverá obedecer ao nível de cor natural do corpo de água, em mg Pt/L, e corantes provenientes de fontes antrópicas devem estar virtualmente ausentes. Para as águas de classes 2 e 3, o limite tolerável de cor é de até 75 mg Pt/L e a presença de corantes antrópicos não é tolerável caso não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e/ou filtração convencionais. Para as águas doces de classe 4 não é informado os limites de tolerância para o parâmetro “cor verdadeira” e a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Material

As baterias de íons de lítio usadas no trabalho são oriundas de *smartphones* celulares, da marca *Samsung*, provenientes do Laboratório de Resíduos Químicos (LRQ), situado no Bloco 5J do Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Além da grafita recuperada das baterias, as seguintes amostras de grafita foram utilizadas para síntese do óxido de grafeno: grafita em pó (Nacional Grafite, Brasil), grafita em pó (Sigma Aldrich, Brasil), grafita em flakes (Sigma Aldrich, Brasil), grafita em pó comercial (Emavi, Brasil). Neste trabalho, os seguintes reagentes foram utilizados para as sínteses e análises: ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%, Isofar, Brasil), nitrato de sódio (NaNO_3 , 85%, Isofar, Brasil), permanganato de potássio (KMnO_4 , PA, Vetec, Brasil), ácido clorídrico (HCl , 98%, Êxodo Científica, Brasil), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%, Dinâmica, Brasil), cloreto de sódio (NaCl , Dinâmica, Brasil), sulfato de sódio (Na_2SO_4 , Dinâmica, Brasil), etilenodiamina ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich, Brasil), cloridrato de dopamina (Referência H8502, $\leq 100\%$, Sigma Aldrich), tris(hidroximetil)-aminometano (PA, Dinâmica Química), corante vermelho de congo (P.M. 696,66, Neon Comercial, Brasil), corante remazol brilliant blue r (P.M. 626,54, Sigma Aldrich, Brasil), corante violeta cristal (P.M. 407,9, Ecibra, Brasil) e sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Alphatec, Brasil). As fibras ocas cerâmicas utilizadas neste trabalho são membranas de microfiltração, compostas de alumina (Al_2O_3), produzidas pelo grupo de pesquisa em Processos de Separação por Membranas, da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e, gentilmente, doadas para os ensaios desse trabalho. Características e detalhes sobre o processo de fabricação das membranas cerâmicas do tipo fibra oca podem ser consultados em Bindes *et al.* (2020) e Terra *et al.* (2016 e 2018).

4.2. Recuperação de grafita e cobre das baterias de íons de lítio

O procedimento de desmantelamento e extração da grafita das baterias foi realizado com base nas metodologias de Lu *et al.* (2013), Chen *et al.* (2019), Urias *et al.* (2021) e Yan *et al.* (2023). Primeiramente, as baterias removidas dos celulares foram imersas em uma

solução aquosa de NaCl 10% (% m/m) por 10 min e depois em uma solução aquosa de Na₂SO₄ 10% (% m/m) por 24 h para garantir o descarregamento das células (Figura 10). Na sequência, as baterias foram secas em estufa a 60°C por 24 h e a voltagem aferida para verificar se ainda havia carga.



Figura 10. Baterias mergulhadas em solução salina. Fonte: O autor

Posteriormente, foi realizada a desmontagem das baterias que já estavam completamente descarregadas. Com o auxílio de um alicate, foi removida primeiramente a embalagem plástica e na sequência, as carcaças metálicas foram rompidas, cuidadosamente. O cátodo e o ânodo embalados com o separador foram retirados da carcaça metálica. Essa etapa foi efetuada com o uso dos seguintes equipamentos individuais: luvas, jalecos e óculos de proteção. A operação foi realizada na capela de exaustão porque as LIBs são compostas por solventes inflamáveis que, em contato com uma faísca gerada no rompimento da carcaça metálica, pode entrar em combustão e causar acidentes. Na Figura 11 é ilustrado as etapas de desmantelamento das baterias.

Na sequência, o material anódico foi encaminhado para secagem em estufa a 60°C por 24 h. Após a secagem, o material grafítico foi removido por raspagem com o auxílio de uma espátula e armazenado para análises posteriores, conforme pode ser visualizado na Figura 12. Como o foco deste estudo é o uso da grafita reciclada na síntese de OG, a lâmina de cobre foi estocada para futuras aplicações.

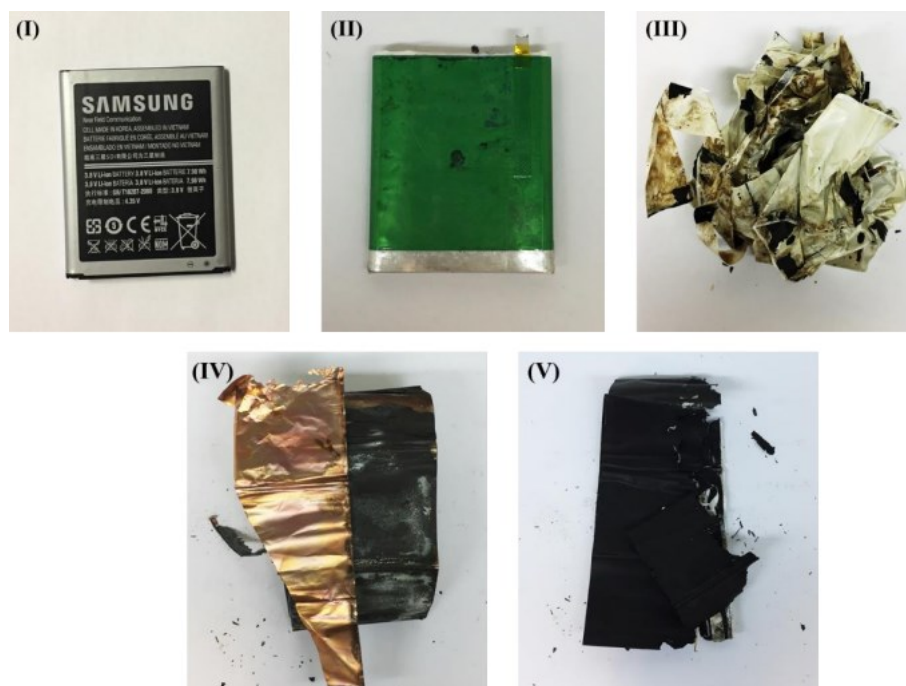


Figura 11. Desmantelamento da bateria: (I) bateria; (II) bateria sem a carcaça externa; (III) lâmina de copolímero (IV) lâmina de cobre e carbono (ânodo); (V) lâmina de alumínio (cátodo). Fonte: Menêzes (2018)

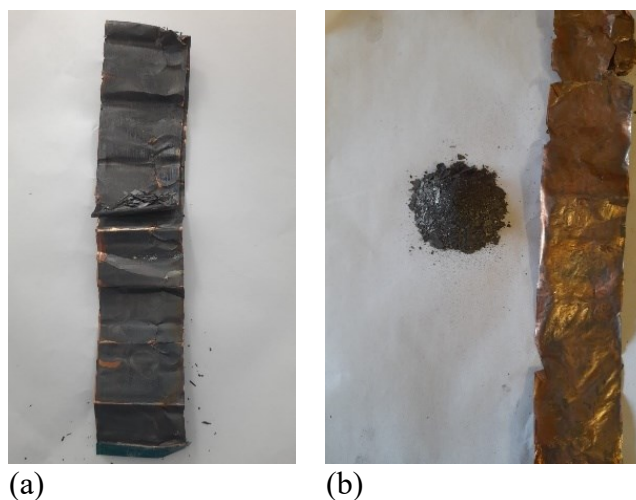


Figura 12. (a) Material anódico representado pela lâmina de cobre revestida com grafita; (b) Grafita extraído da lâmina de cobre. Fonte: O autor.

4.3. Síntese de óxido de grafeno

A síntese do OG foi realizada de acordo com o método de Hummers modificado, conforme apresentado por Guerrero-Conteras e Caballero-Briones (2015) e por Ribeiro *et al.*

(2022). A Tabela 1 apresenta as denominações das diferentes amostras de grafita utilizadas neste trabalho e das respectivas amostras de OG sintetizadas.

Tabela 1. Denominações das grafitas utilizadas e dos óxidos de grafeno produzidos. Fonte: O autor.

Fornecedor e especificação da grafita	Grafita	Óxido de Grafeno
Grafita reciclada de LIBs	GBAT	OGBAT
Grafita em pó, Nacional Grafite, Brasil	GNAC	OGNAC
Grafita em pó, Sigma Aldrich, Brasil	GSIG	OGSIG
Grafita em flakes, Sigma Aldrich, Brasil	GSIGF	OGSIGF
Grafita em pó, Emavi, Brasil.	GEMA	OGEMA

A síntese do OG é apresentada no esquema ilustrativo da Figura 13. Inicia-se misturando 1,0 g de grafita e 0,5 g de NaNO_3 em 23 mL de H_2SO_4 concentrado sob a agitação magnética vigorosa por, aproximadamente, 5 min em um banho de gelo. A temperatura da solução foi controlada em, aproximadamente, 5 °C. Em seguida, 3,0 g de KMnO_4 foram adicionados gradativamente à suspensão. A mistura foi agitada em agitador magnético por 2 h em um banho de gelo para que a temperatura permanecesse na faixa de 5 °C. Nessa etapa, a coloração da solução alterou-se de preto para verde escuro.

Na sequência, a suspensão foi retirada do banho de gelo e aquecida em chapa de aquecimento até a temperatura atingir 35 °C. Nessa temperatura, a suspensão foi mantida sob agitação magnética vigorosa por 30 min. Em seguida, foram adicionados 46 mL de água destilada, vagarosamente, com o cuidado para não deixar a temperatura ultrapassar o valor de 95°C. Após essa etapa houve, novamente, uma mudança de coloração de verde escuro para marrom escuro. A mistura foi mantida sob agitação por 30 min. Por fim, a reação foi então finalizada pela adição de 140 mL de água deionizada e 10,0 mL de H_2O_2 (30 % v/v). Durante essa etapa, a coloração da mistura mudou de marrom escuro para amarelo brilhante.

Para remover os íons remanescentes da síntese, o pó resultante foi lavado 5 vezes com 200 mL de solução diluída de HCl (5% v/v) e recuperado por filtração à vácuo. Em seguida, a solução de OG foi colocada em membranas de acetato de celulose (D9402-100FT, Sigma Aldrich, Brasil) para diálise contra água da torneira até atingir pH próximo à neutralidade. Posteriormente, a suspensão de OG foi sonicada em um banho-sonicador (Sonic

Mill, 1790W e 20 kHz) por 1 h para a etapa de esfoliação. Finalmente, as amostras foram secas a 60 °C por 12 h para análises e preparações posteriores.

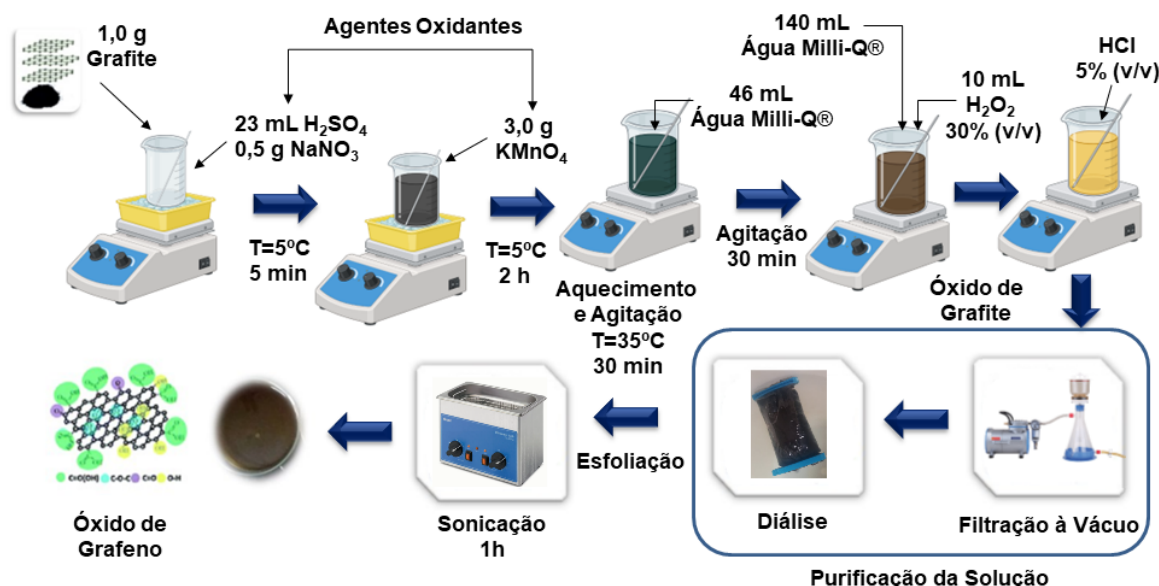


Figura 13. Esquema ilustrativo da síntese de óxido de grafeno. Fonte: Criado com BioRender.com.

4.4. Tratamento das membranas cerâmicas com dopamina

O tratamento da fibra oca com solução de dopamina é realizado com o intuito de aumentar a aderência do OG à membrana. O preparo da solução foi realizado de acordo com a metodologia proposta por Kong *et al.* (2020). Primeiramente foi solubilizado 12,11 g de tris(hidroximetil)-aminometano em, aproximadamente, 60 mL de água ultrapura (Milli-Q®). Na sequência, o pH da solução tampão foi corrigido para 8,5 com ácido clorídrico e foram adicionados 0,18964 g de cloridrato de dopamina. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com água ultrapura (Milli-Q®).

Para garantir a autopolimerização da dopamina, as fibras ocas de alumina foram mergulhadas nessa solução por 4 h e 24h para avaliar a influência do tempo de imersão no revestimento final da fibra. Após esse período, as superfícies foram lavadas com água ultrapura (Milli-Q®) para remover o excesso de dopamina não aderida e possíveis sujidades. A Figura 14 ilustra as fibras mergulhadas na solução de dopamina.



Figura 14. Imersão da fibra oca cerâmica de alumina em solução de dopamina. Fonte: O autor

4.5. Funcionalização de óxido de grafeno com etilenodiamina (EDA)

A funcionalização de OG com EDA foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Zhou *et al.* (2019). Esse procedimento contribui para aumentar a estabilidade e espaçamento entre camadas das folhas de OG, favorecendo a permeância da membrana. Primeiramente, foi preparada uma solução de OG e água ultrapura (Milli-Q ®) na concentração de 0,03 mg/L, mas antes de completar o volume, a solução foi encaminhada para um banho ultrassônico (Ultronic, modelo 1650A) até a completa homogeneização da massa de OG. Na sequência, foi adicionado EDA (5% m/m) na solução e o volume completado com água ultrapura (Milli-Q ®). A solução foi centrifugada (Thermo Scientific, modelo Heraeus Megafuge 8) a 5000 rpm por 30 min para remoção de sólidos grosseiros, sendo que o precipitado foi descartado e o sobrenadante foi encaminhado para a próxima etapa.

4.6. Deposição de óxido de grafeno nas membranas cerâmicas de fibra oca

A etapa de deposição foi realizada pelo método *dip-coating* assistido à vácuo, baseado no trabalho de Ribeiro *et al.* (2022) com algumas adaptações. A deposição foi realizada em um sistema composto pela bomba à vácuo (Prismatec, I22-BCP), uma proveta contendo a suspensão de OG/EDA, kitsatos e mangueiras. Uma das extremidades da fibra foi

vedada com fita teflon e a outra extremidade foi conectada ao sistema de vácuo. A fibra, conectada ao sistema de vácuo, foi então mergulhada na proveta contendo a suspensão de OG/EDA. Inicialmente, a fibra ficou mergulhada 1 min sem vácuo. Na sequência, o vácuo de -100 mmHg foi acionado. Para avaliar a influência do tempo de imersão no revestimento, foram produzidas duas membranas variando o tempo de imersão no vácuo: (OG/EDA-2)D4, com tempo de imersão de 2 min e (OG/EDA-4)D4, com tempo de imersão de 4 min. Para aumentar a aderência do OG na fibra, após essa etapa o vácuo foi mantido por mais 1 min com a fibra no ar. Por fim, a fibra revestida foi secada na estufa (Biomatic) por 1h à 80 °C para evaporar a suspensão residual no substrato e estabilizar a estrutura.

Ademais, para avaliar o efeito da dopamina na performance da membrana, uma outra membrana foi revestida nas mesmas condições de (OG/EDA-4)D4, mas com o tempo de imersão na solução de dopamina de 24h. Essa membrana foi denominada de (OG/EDA-4)D24. Na Figura 15 é apresentado um esquema com as características e condições das membranas avaliadas neste trabalho.

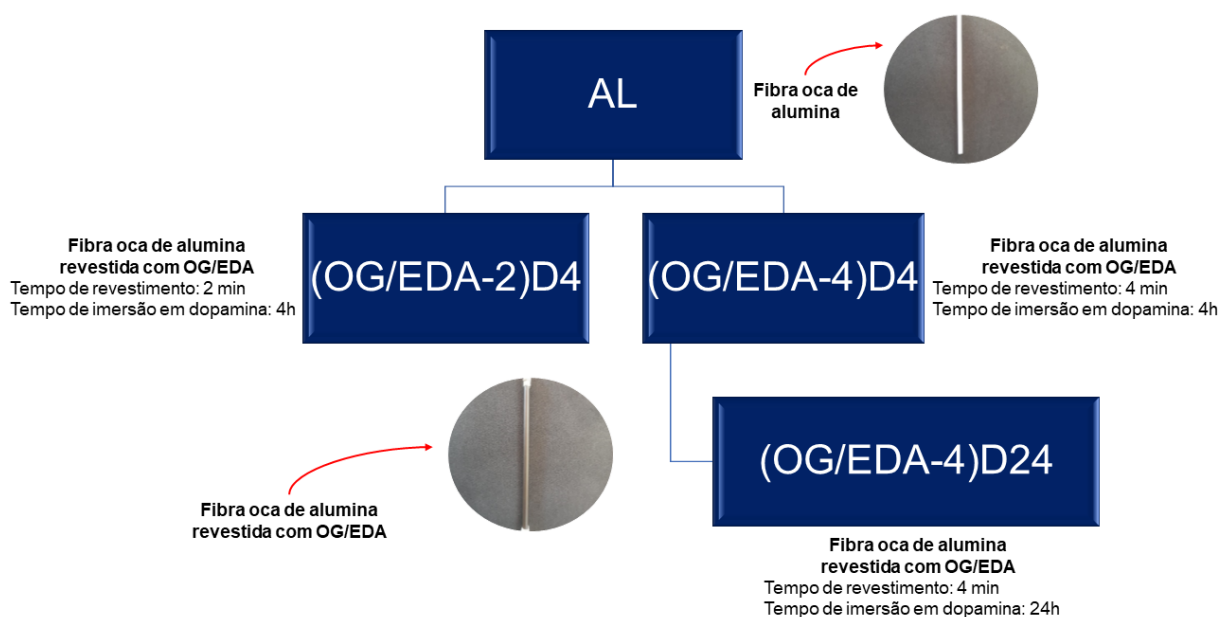


Figura 15. Esquematização das características e condições das membranas avaliadas neste trabalho. Fonte: O autor.

4.7. Ensaios de filtração

Os ensaios de filtração dos corantes e do sal MgSO_4 foram realizadas no sistema ilustrado na Figura 16, operando no modo *dead-end*, seguindo fluxo na membrana de fora para dentro.

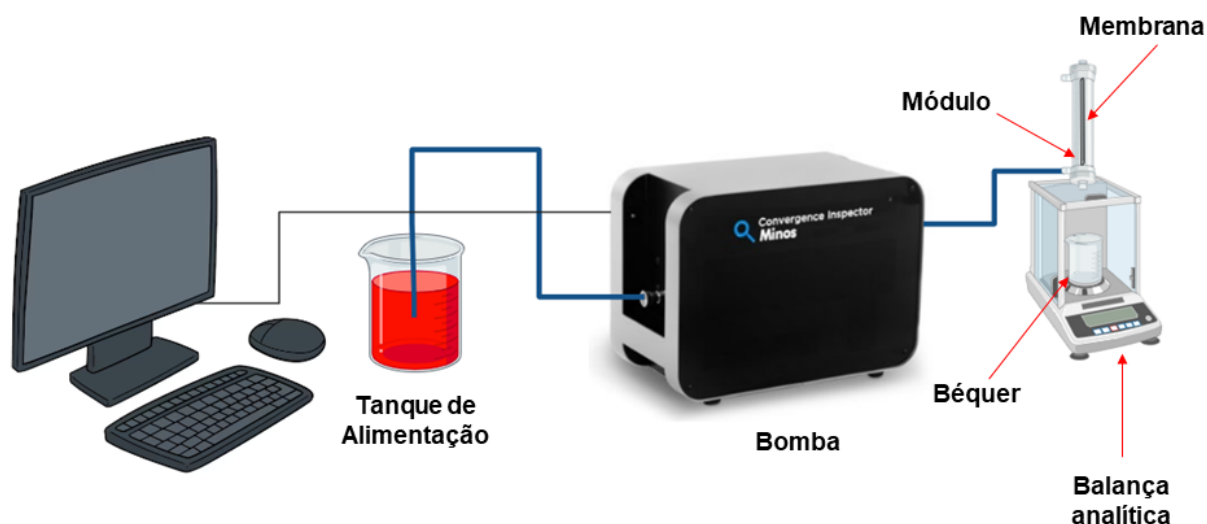


Figura 16. Sistema de permeação e filtração composto por: monitor de registro das informações; tanque de alimentação; bomba acoplada ao equipamento *Convergence Inspector Minos*; módulo de PVC que suporta a fibra e balança de precisão da marca BEL. Fonte: Criado com BioRender.com.

A força motriz responsável pela passagem da alimentação no módulo ocorre pela pressão aplicada, controlada manualmente no sistema do equipamento *Convergence Inspector Minos*, um sistema padrão mundial para estudos com membranas em operações *dead-end*. As soluções aquosas foram preparadas sinteticamente como sendo uma mistura de água ultrapura (Milli-Q®) e corante na concentração de (i) 100 ppm para o corante vermelho de congo; (ii) 5 ppm para o corante violeta cristal e (iii) 15 ppm para o corante remazol blue R. A definição das concentrações de alimentação foi feita de acordo com a solubilidade em água dos corantes e trabalhos publicados na literatura.

Inicialmente, foram realizados ensaios preliminares apenas com o corante vermelho de congo para definir os parâmetros operacionais e estudar os fenômenos que impactam o processo. Estabelecidos os parâmetros ótimos, utilizou-se a membrana que apresentou melhor desempenho para avaliar a remoção dos corantes violeta cristal e remazol blue R. Informações

quanto às características e estruturas dos corantes estudados neste trabalho são apresentadas no Apêndice B.

Com o intuito de investigar a eficácia da tecnologia em relação à remoção dos corantes, o ensaio consistiu de quatro etapas experimentais: (i) ensaio de filtração de água ultrapura na membrana “limpa” para medir a permeabilidade da membrana antes da filtração; (ii) ensaio de filtração com a solução aquosa para medir a eficiência de remoção a partir das concentrações de permeado e alimentação (C_P e C_F), (iii) ensaio de filtração de água ultrapura na membrana “suja” para estimar o somatório das resistências de formação de torta e bloqueio dos poros ($R_C + R_P$); e (iv) ensaio de filtração de água ultrapura na membrana após a remoção da “torta” para avaliar a resistência de formação de torta no sistema (R_C). Para as membranas de OG não foi realizada a etapa (iv).

As concentrações das correntes de alimentação, permeado e concentrado foram aferidas por meio de espectrofotometria UV-VIS. Para isso foram feitas curvas de calibração no espectrofotômetro (PerkinElmer, PDA UV/VIS Lambda 265), disponível na Faculdade de Engenharia Química (FEQUI), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Os comprimentos de onda dos corantes vermelho de congo, violeta cristal e remazol blue R foram estimados por varredura, sendo 496, 586 e 593 cm^{-1} , respectivamente. Para determinar o grau de remoção, utilizou-se a Equação (1):

$$R = \left(1 - \frac{C_P}{C_F}\right) \times 100 \quad (1)$$

Sendo que R é a retenção do corante (%), C_P e C_F são as concentrações das soluções do permeado e alimentação (ppm), respectivamente (Soulaïman *et al.*, 2021). Ademais, a quantificação das cores das soluções de alimentação, permeado e concentrado foram determinadas através de um colorímetro (Konica Minolta Chroma Meter CR-5), disponível na FEQUI-UFU, no espaço de cores $L^*a^*b^*$, onde as medidas foram expressas em termos de luminosidade L^* e os parâmetros de cromaticidade a^* e b^* .

A filtração com a membrana cerâmica de fibra oca composta de alumina Al_2O_3 (AL), sem OG, foi realizada sob baixa pressão, 0,3 bar, e as filtrações com as membranas revestidas com OG foram realizadas na pressão de 6 bar. Os ensaios foram efetuados em temperatura ambiente por 300 min. O fluxo de permeado (J_V) foi calculado pela Equação (2):

$$J_V = \frac{Q}{A_m \times t} \quad (2)$$

em que Q é o volume de permeado (L), A_m é a área efetiva de filtração da membrana (m^2) e t o tempo de permeação (h). A área efetiva de filtração das membranas (A_m) foi de $4,28 \times 10^{-4} m^2$. O fluxo foi registrado em função do tempo de filtração e a corrente de permeado foi coletada para análises de concentração do corante e de cor. As filtrações foram realizadas até atingir a estabilização do fluxo.

Ademais, calculou-se a taxa de recuperação de permeado (%) com base na Equação (3):

$$Recuperação\ de\ permeado = \frac{V_P}{V_F} \times 100 \quad (3)$$

Em que V_P é o volume acumulado de permeado e V_F é o volume inicial de alimentação, que para todas as filtrações foi de 400 mL (Duarte *et al.*, 2023).

Para avaliar a influência do fenômeno adsorção no processo de separação utilizando a membrana de OG, foi feito um teste de adsorção, no mesmo módulo e condições de filtração dos corantes, mas sem pressurização. Sendo assim, as soluções contaminadas com os corantes ficaram em contato com a membrana de OG no módulo de filtração por 300 minutos, sem pressurização, e a leitura das concentrações antes (C_0) e depois (C) do processo foi efetuada no espectrofotômetro UV-Vis (PerkinElmer, PDA UV/VIS Lambda 265).

O ensaio de retenção do sal $MgSO_4$ foi realizado com o intuito de caracterizar a membrana de OG quanto à nanofiltração. Para isso, adotou-se uma pressão de 5 bar e uma solução salina na concentração de 2000 ppm. O experimento foi conduzido no mesmo aparato de filtração dos corantes, ilustrado na Figura 16, e a quantificação das correntes foi realizada em um condutivímetro (modelo DM32, Digimed).

O modelo de resistências em série foi estudado para verificar os mecanismos de entupimento dos poros das membranas. Sendo assim, foi determinado a resistência total (R_T) através das resistências: hidráulica da membrana (R_M) e de incrustação (R_F), representada pelos mecanismos de formação de torta (R_C) e de bloqueio de poros (R_P) (Sun *et al.*, 2018b). A resistência hidráulica da membrana, expressa pela Equação (4), foi estimada pela filtração de água ultrapura (Milli-Q ®) na membrana “limpa”, antes da filtração dos corantes. O somatório das resistências de formação de torta e bloqueio de poros, expresso pela Equação (5), foi calculado através do fluxo de água ultrapura filtrada na membrana “suja”, após a

filtração do corante. A resistência do bloqueio de poros, expressa pela Equação (6), foi estimada individualmente, após a remoção manual da torta da membrana, pelo fluxo de água ultrapura filtrada na membrana “sem torta”.

$$R_M = \frac{\Delta P}{\mu J_{w0}} \quad (4)$$

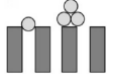
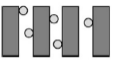
$$R_F = R_P + R_C = \frac{\Delta P}{\mu J_{w1}} \quad (5)$$

$$R_P = \frac{\Delta P}{\mu J_{w2}} \quad (6)$$

onde: ΔP é a pressão através da membrana (Pa); μ é a viscosidade da água a 25 °C (Pa s); J_{w0} é o fluxo de água através da membrana limpa (m s^{-1}); J_{w1} é o fluxo de água através da membrana suja (m s^{-1}); e J_{w2} é o fluxo de água através da membrana após a remoção da torta (m s^{-1}).

O modelo de Hermia foi utilizado para analisar os mecanismos de incrustação na membrana (Hermia, 1985; Chen *et al.*, 2023). A Tabela 2 apresenta as equações para cada situação.

Tabela 2. Mecanismos de incrustação segundo o modelo de Hermia. Fonte: O autor.

n	Nome do modelo	Fenômeno	Equação linearizada
0	Formação de torta		$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + kt$ (7)
1	Bloqueio intermediário		$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + kt$ (8)
1,5	Bloqueio padrão		$\frac{1}{J^{0,5}} = \frac{1}{J_0^{0,5}} + kt$ (9)
2	Bloqueio completo		$\ln J = \ln J_0 - kt$ (10)

Na Tabela 2, J e J_0 são os fluxos de permeado e inicial, respectivamente, k é o coeficiente de transferência de massa e t é o tempo do experimento. Neste trabalho, os ajustes foram realizados com as equações lineares expressas nas Equações de 7 – 10 no *software Origin®*.

4.8. Caracterizações

A grafita reciclada foi caracterizada de acordo com as seguintes técnicas: Difratometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman (RAMAN), Espectrometria por Fluorescência de Raio-X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e Análise Granulométrica. Os OGs sintetizados foram analisados por meio das técnicas: DRX, RAMAN, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Espectrofotometria UV-Vis, TGA, MEV, Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As membranas utilizadas neste trabalho foram caracterizadas por meio da permeância hidráulica, MEV e AFM.

As estruturas cristalinas das amostras de grafita e OGs foram avaliadas através da DRX usando um difratômetro (Shimadzu, modelo XRD -6000), disponível no Departamento de Física Aplicada, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), com radiação monocromática Cu-K ($\lambda = 0,1541$ nm). Pela lei de Bragg (Equação 11) foi estimado o espaçamento d (Ribeiro *et al.*, 2022).

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (11)$$

Em que $\lambda=0,1541$ nm corresponde ao comprimento de onda do feixe de raios-X e os valores de θ (em radianos) referem-se as posições dos picos dos ângulos de difração.

O grau de grafitização (g) foi determinado usando a Equação (12), conforme relatado por Alcaraz *et al.* (2022), onde 0,3354 é o espaçamento interlamelar do cristalito de grafita padrão, 0,3440 é o espaçamento interlamelar do carbono totalmente não grafetizado (nm), e d é o espaçamento entre camadas derivado do DRX.

$$g (\%) = \frac{0,3440 - d}{0,3440 - 0,3354} \times 100 \quad (12)$$

Por meio da equação de Debye-Scherrer (Equação 13) (Aladekomo; Bragg, 1990) é possível determinar a dimensão do cristal (C).

$$C = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (13)$$

Onde β é a largura na metade da altura (em radianos) e obtida através do espectro DRX no software Origin. O número de camadas (n) das amostras de OG foram calculados através da Equação (14) seguindo a metodologia proposta por Singh *et al.* (2023).

$$n = \frac{C}{d} + 1 \quad (14)$$

A técnica de espectroscopia Raman (Shimadzu Scanning Probe Microscope, SPM9600), realizada no Instituto de Física (INFIS) da UFU, foi utilizada para obter informações sobre as características eletrônicas e estruturais das grafitas e dos OGs a partir da razão das intensidades das bandas D e G do espectro (I_D/I_G). Neste trabalho, foi usado um comprimento de onda do laser de 532 nm.

Para verificar a morfologia das grafitas, OGs e das membranas utilizou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV (Tescan, modelo VEGA 3 LMU), disponível no Instituto de Química (IQ) da UFU. Para isso, adotou-se uma tensão de aceleração de 20 kV e uma corrente de 3,0 nA. Para evitar o carregamento das amostras, elas foram revestidas com uma camada de ouro usando um equipamento de pulverização catódica (Quorum, Q150R ES). Para as membranas de OG, mediu-se a espessura das camadas através do software *Image J* (Fiji). Ademais foi realizada também a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), no mesmo equipamento, para identificar os elementos químicos presentes nas amostras de grafita.

A Espectrometria por Fluorescência de Raio-X, disponível na FEQUI-UFU, foi realizada por meio de um espectrômetro (Bruker, S8 Tiger) com o intuito de identificar os elementos químicos ($Z > 12$) presentes nas amostras de grafitas. Os elementos que não foram identificados no espectro foram quantificados no grupo “Outros”, calculados pela diferença dos demais componentes detectados. Para isso, utilizou-se uma máscara de 8 mm de ácido bórico para formar a pastilha de leitura, cujo preparo foi realizado da seguinte forma:

Primeiramente, preencheu-se um recipiente de alumínio com ácido bórico até obter uma espessura adequada, em torno de 6g. Na sequência, adicionou-se a amostra na parte central do ácido bórico e prensou-se o material, resultando em uma pastilha. O ácido bórico serve como uma matriz de enchimento e suporte para a amostra. Por ser composto por elementos leves (hidrogênio, oxigênio e boro), ele não interfere na leitura do FRX.

Para identificar os grupos funcionais presentes na estrutura dos OGs realizou-se as análises de: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectrofotometria UV-Vis. A análise de FTIR (Perkin Elmer), disponível no Laboratório de Fotoquímica e Ciências dos Materiais (LAFOT-CM) da UFU, foi obtida com o intuito de identificar as funções oxigenadas dos OGs. A faixa do número de onda foi de 4000 a 500 cm^{-1} usando o modo de transmitância. A Espectrofotometria UV-Vis, realizada na FEQUI-UFU, foi aferida para obter os espectros de absorbância dos OGs e foi realizada em espectrofotômetro (PerkinElmer, PDA UV/VIS Lambda 265) utilizando uma solução líquida na concentração de 0,1 g/L.

Para avaliar a estabilidade térmica das grafitas e dos OGs realizou-se a análise termogravimétrica TGA (Shimadzu, modelo DTG-60H), disponível no IQ-UFU, na qual o aquecimento foi realizado em atmosfera oxidativa de 23°C até 1000°C.

A microscopia de Força Atômica (AFM) (Shimadzu, SPM 9600), disponível no INFIS-UFU, foi utilizada para visualizar a espessura e a morfologia do OG e das membranas. As amostras de OG foram analisadas a partir de uma solução líquida, com uma concentração de 0,1 g/L, e as membranas a partir do material sólido de origem. Os cálculos de espessura e rugosidade foram aferidos no *software Gwyddion*.

A morfologia das amostras de OG também foi avaliada por meio da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET, modelo Hitachi HT7700), disponível no Laboratório de Citometria de Fluxo e Microscopia Avançada da UFU. As amostras das suspensões líquidas foram gotejadas em filmes finos de suporte de grade (*formvar*), e as imagens foram obtidas no modo de alta resolução (HR) com uma voltagem de 90 kV.

A análise do tamanho das partículas das grafitas foi efetuada utilizando o equipamento *Malvern Mastersizer Microplus*, disponível no Laboratório de Controle Ambiental do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar). Para a análise, foi empregada a técnica de espalhamento de luz laser de baixo

ângulo (LALLS), na qual os ângulos de difração do raio laser são medidos e correlacionados com o diâmetro das partículas, e as medidas foram feitas em triplicata.

Os ensaios de permeância hidráulica foram realizados no sistema ilustrado na Figura 16. Para isso, utilizou-se água ultrapura (Milli-Q[®]) como alimentação e a leitura da massa de água foi feita em triplicata, em diferentes pressões. Posteriormente, calculou-se o fluxo de água considerando a média das leituras para cada pressão. De acordo com o fluxo da Lei de Darcy, a permeância hidráulica (PWP, L h⁻¹ m⁻² kPa⁻¹) é estimada como sendo o coeficiente angular da reta ajustada da regressão linear dos dados de fluxo × pressão, quando o coeficiente linear é igual a 0, podendo ser representada pela Equação (15) (Cardoso, 2023):

$$PWP = \frac{Q}{A_m \times t \times \Delta P} \quad (15)$$

Sendo que Q é o volume de água ultrapura (Milli-Q[®]) permeada (L), A_m é a área efetiva de filtração da membrana (m²), t é o tempo da permeação (h) e ΔP é a pressão transmembrana (kPa).

4.9. Análise estatística

Adotou-se os métodos de análise de variância (ANOVA) e Teste de Tukey para avaliar se os desvios apresentados nas medidas eram estatisticamente significantes. Para isso, considerou-se como hipótese nula as médias sendo iguais com nível de significância de 5% (p ≤ 0,05). Os tratamentos estatísticos foram realizados no *software* Excel. Todas as informações referentes aos quadros ANOVA e teste de Tukey encontram-se disponíveis no Apêndice A.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Características das amostras de grafita

Na Figura 17 é apresentado os padrões DRX para a grafita extraída das baterias de íons de lítio (GBAT) e as outras grafitas obtidas comercialmente.

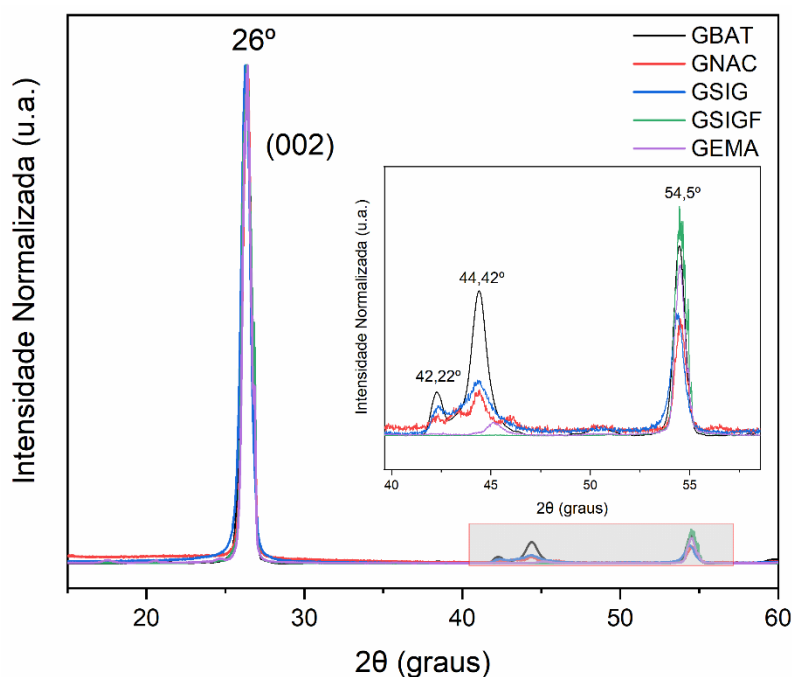


Figura 17. Padrões DRX obtidos para as amostras de grafita. Fonte: O autor.

Observa-se que as grafitas possuem um pico de difração amplo em, aproximadamente, 26° que corresponde à reflexão no plano (002) das camadas aromáticas da grafita hexagonal. Esse comportamento é típico e esperado para amostras de grafita com alto grau de cristalinidade. Quanto mais estreito e alto o pico, melhor é a orientação da camada aromática (Qiu *et al*, 2019). Pela Figura 17, observa-se que o pico da GBAT apresentou o mesmo comportamento das grafitas comerciais, o que indica que o material apresenta reflexões ordenadas bem definidas e trata-se de uma grafita de alta cristalinidade (Badawy, 2016). Além do pico de difração principal, percebe-se a presença de pequenos picos na região

de 42,22°, 44,42° e 54,5° que correspondem ao sistema cristalino hexagonal da grafita (padrão ICSD²).

Percebe-se na Figura 17 que o pico em 44,42° foi mais intenso para a GBAT do que para as outras amostras. Isso ocorre devido a presença de resquícios de íons de lítio, como LiH, que podem estar presente na amostra. Entretanto, como não foi observado picos para o metal de lítio, isso indica que não há detritos do metal na superfície da grafita, que poderiam ter se formado devido a uma sobrecarga das baterias de lítio (Badawy, 2016). A Tabela 3 apresenta os resultados da dimensão do cristal (C), distância interplanar (d) e grau de grafitização (%) obtidos por meio das Equações (11), (12) e (13).

Tabela 3. Relações da dimensão do cristal (C), distância interplanar (d) e grau de grafitização (g) das amostras de grafita. Fonte: O autor.

Amostra	2θ (graus)	C (nm)	d (nm)	g (%)
GBAT	26,34	11,97	0,3384	65,61
GNAC	26,42	13,22	0,3374	76,49
GSIG	26,37	12,05	0,3380	70,30
GSIGF	26,38	12,08	0,3379	70,96
GEMA	26,35	13,12	0,3383	66,33

Segundo Qiu *et al.* (2019), o espaçamento entre camadas da grafita cristalina “padrão” é de 0,3354 nm. A distância interplanar encontrada para a GBAT foi de 0,3384 nm, muito próxima da grafita cristalina “padrão” e das outras grafitas comerciais usadas nesse estudo. Além disso, observa-se que os valores de d são menores que 0,3440 nm, que refere-se ao espaçamento interlamelar de carbonos não grafíticos (Alcaraz *et al.*, 2022). Quanto ao grau de grafitização (g), verifica-se que as amostras GBAT e GEMA apresentaram os menores percentuais, muito provavelmente devido a maior quantidade de impurezas presentes nestes materiais. Os resultados para o tamanho do cristal (C) exibiram uma faixa de variação relativamente estreita, oscilando entre 11,97 e 13,22 nm, indicando uma consistência notável. Resultados semelhantes foram encontrados por Gao *et al.* (2023), Qiu *et al.* (2019), Alcaraz *et al.* (2022) e Li *et al.* (2023a) para diferentes amostras de grafitas.

² Inorganic Crystal Structure Database: banco de dados para completa identificação de estruturas cristalinas inorgânicas, fornecido pela FIZ Karlsruhe GmbH para a comunidade científica e industrial.

A técnica de Espectroscopia Raman foi efetuada com o intuito de obter informações quanto a estrutura microscópica e eletrônica da grafita extraída das LIBs e das demais amostras de grafita. O espectro de espalhamento Raman para estruturas gráficas apresenta três picos característicos: a banda D, a banda G e a banda 2D. Segundo Oliveira *et al.* (2019), o pico G ocorre devido aos modos vibracionais no plano de átomos de carbono sp^2 , presentes em todas as ligações C=C. Este modo é ativo em todos os sítios sp^2 , seja na forma de cadeias alifáticas (abertas ou acíclicas) ou na forma de anéis. Essa banda é característica de todos os materiais carbonáceos com essa hibridização sp^2 e reflete a qualidade da rede gráfica do material. A banda D é resultante de defeitos estruturais no plano de carbono e, assim, pode ser uma evidência da inserção de grupos oxigenados ou da formação de carbonos com hibridização sp^3 . A banda 2D refere-se ao espalhamento de segunda ordem da banda D e é um indicativo do número de camadas do material.

A Figura 18 apresenta os espectros Raman obtidos para a GBAT e as outras grafitas comerciais.

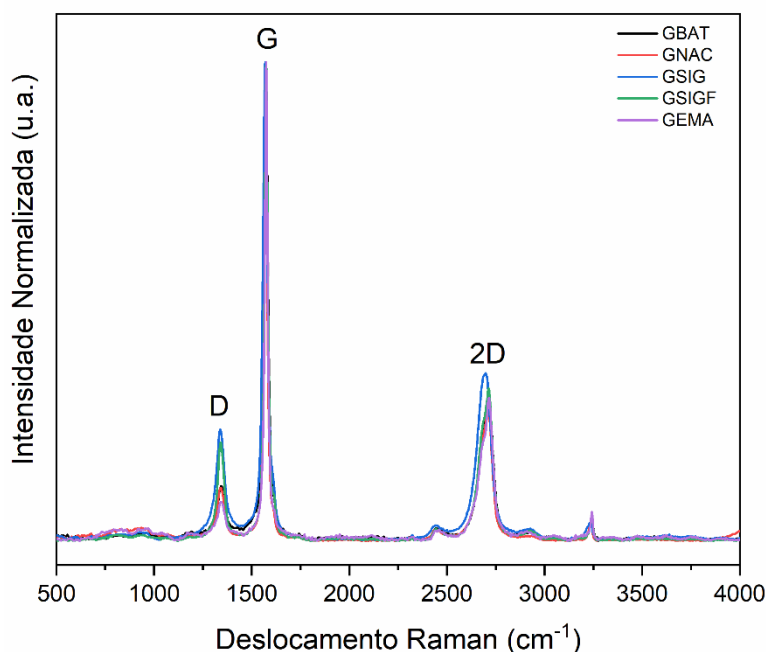


Figura 18. Espectro Raman das grafitas. Fonte: O autor.

Uma informação que pode ser retirada dos espectros Raman é a razão entre as intensidades dessas bandas na relação I_D/I_G . Essa razão é uma ferramenta usada para estimar o nível de desordem do material. Se $I_D/I_G > 1$ indica que há uma interrupção na hibridização sp^2 .

Entretanto, se $I_D/I_G < 1$ significa que o material possui uma boa rede grafítica (Oliveira *et al.*, 2019). Sendo assim, para termos de análise foram estimados os valores do deslocamento Raman e razão entre as intensidades das bandas pelo espectro da Figura 18, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Deslocamento Raman e relação entre as intensidades das grafitas. Fonte: O autor

Amostra	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)			I _D /I _G
	<u>Banda D</u>	<u>Banda G</u>	<u>Banda 2D</u>	
GBAT	1343,32	1574,47	2712,49	0,11
GNAC	1342,79	1571,37	2708,76	0,12
GSIG	1342,26	1569,82	2696,79	0,23
GSIGF	1342,79	1574,47	2712,49	0,21
GEMA	1343,85	1574,47	2713,84	0,08

Ferrari *et al.* (2000) afirmam que o espectro de espalhamento Raman para estruturas grafíticas apresenta dois picos característicos, um próximo de 1580 cm⁻¹ (banda G) e outro próximo de 1350 cm⁻¹ (banda D), de acordo com os valores encontrados nesse estudo apresentados na Tabela 4. Nota-se pela Figura 18 e pela Tabela 4 que o comportamento da GBAT foi muito próximo das grafitas comerciais. Thapaliya *et al.* (2023) estudaram a transformação eletroquímica de CO₂ em grafita e encontraram picos parecidos com esse trabalho, sendo a banda G centrada em 1575 cm⁻¹, a banda 2D em 2692 cm⁻¹ e a banda D em 1347 cm⁻¹. A banda G no trabalho de Thapaliya *et al.* (2023) também apareceu em maior intensidade em comparação com as outras bandas, resultando em um I_D/I_G de 0,3. Mori *et al.* (2018) avaliaram as características de diferentes amostras de grafita e reportaram valores de I_D/I_G variando de 0,03 a 0,17. Kim *et al.* (2013) apresentaram um valor de I_D/I_G para a amostra de grafita igual a 0,04. Os valores da razão I_D/I_G das grafitas comerciais apresentados nesse estudo variaram de 0,08 ~ 0,23 e, conforme teoria discutida anteriormente, uma razão I_D/I_G baixa e inferior a 1 significa que o material possui uma boa rede grafítica. Sendo assim, pode-se afirmar que a GBAT extraída das LIBs possui uma boa rede grafítica, uma vez que o I_D/I_G foi de 0,11 semelhante às grafitas comerciais.

Para avaliar a presença de contaminantes na grafita extraída e nas outras grafitas comerciais realizou-se a Fluorescência de Raios-X (FRX), cujos resultados são expressos na

Tabela 5. O grupo “Outros” representa elementos leves, como Li, F, O, N, C, ou componentes presentes nas amostras em concentrações menores que 0,01% em massa.

Tabela 5. Composição química (% em massa) das grafitas usadas nesse trabalho de acordo com análise de Fluorescência de Raios-X (FRX). Fonte: O autor.

Elemento químico	GBAT	GNAC	GSIG	GSIGF	GEMA
P	0,82 ± 0,03	-	-	-	0,03 ± 0,01
Cu	0,34 ± 0,00	-	-	0,002 ± 0,000	0,02 ± 0,00
Co	0,12 ± 0,00	-	-	-	-
S	0,09 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,00	-	0,06 ± 0,01
Na	0,08 ± 0,03	-	-	-	-
Mn	0,06 ± 0,00	-	-	-	-
Al	0,02 ± 0,01	-	-	0,38 ± 0,03	2,66 ± 0,09
Fe	0,01 ± 0,00	0,004 ± 0,000	0,01 ± 0,00	0,08 ± 0,00	0,64 ± 0,01
Ni	0,007 ± 0,001	-	-	-	-
Zn	0,003 ± 0,001	-	-	-	-
Si	-	-	0,03 ± 0,01	0,41 ± 0,03	4,67 ± 0,11
Ca	-	-	0,02 ± 0,00	0,004 ± 0,001	-
Cl	-	-	-	0,11 ± 0,01	-
K	-	-	-	0,04 ± 0,00	0,90 ± 0,03
Mg	-	-	-	0,02 ± 0,01	0,12 ± 0,02
Cr	-	-	-	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00
Ba	-	-	-	-	0,10 ± 0,01
Ti	-	-	-	-	0,04 ± 0,01
Sc	-	-	-	-	0,005 ± 0,002
Mo	-	-	-	-	0,002 ± 0,000
Outros	98,4577	99,976	99,886	98,9332	90,6991

Segundo os resultados apresentados na Tabela 5, a GBAT e a GEMA são os materiais que apresentaram a maior quantidade de contaminantes, confirmando o grau de grafitização estimado pela análise DRX. Os elementos químicos detectados na GBAT também foram encontrados por Alcaraz *et al.* (2022), que reciclaram material grafitico a partir de diferentes tipos de baterias usadas. Segundo os autores, a presença do alumínio na grafita

reciclada de LIBs está associado ao coletor de corrente catódica, o cobre é oriundo do coletor de corrente do ânodo e o ferro é devido às partículas de revestimento. Outros metais como manganês, níquel e cobalto podem estar associados aos óxidos metálicos de lítio. Entretanto, assim como no estudo de Alcaraz *et al.* (2022), esses componentes foram detectados em pequenas quantidades, não afetando a estrutura grafitica do material, conforme foi confirmado nas análises de DRX e Raman. A GNAC e GSIG foram as que apresentaram menos impurezas e em menores quantidades, o que já era esperado porque tratam-se de materiais grafiticos de alta pureza e, segundo os fabricantes, apresentam teor de carbono acima de 99%. A GSIGF é do mesmo fabricante da GSIG e, segundo ficha técnica do fornecedor, apresenta pureza acima de 98,5%. A GEMA foi a que apresentou maior quantidade de impurezas, o que também já era esperado pois não trata-se de um material para fins de aplicações em sínteses de alta pureza. A GEMA é uma grafita fabricada para ser usada, principalmente, como lubrificante de canaletas, fechaduras, dobradiças e, segundo o fabricante, pode apresentar teor de carbono na faixa de 70 – 100%.

Com o intuito de identificar a presença de compostos mais leves ($Z < 12$), como Li, F, O, N, C, foi realizada a técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) nas amostras de grafita, cujos resultados são apresentados na Figura 19.

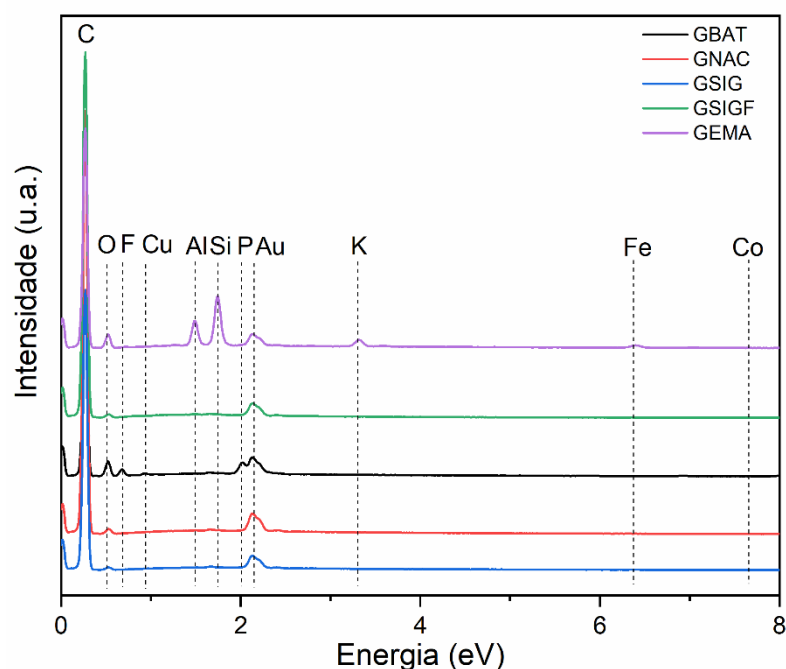
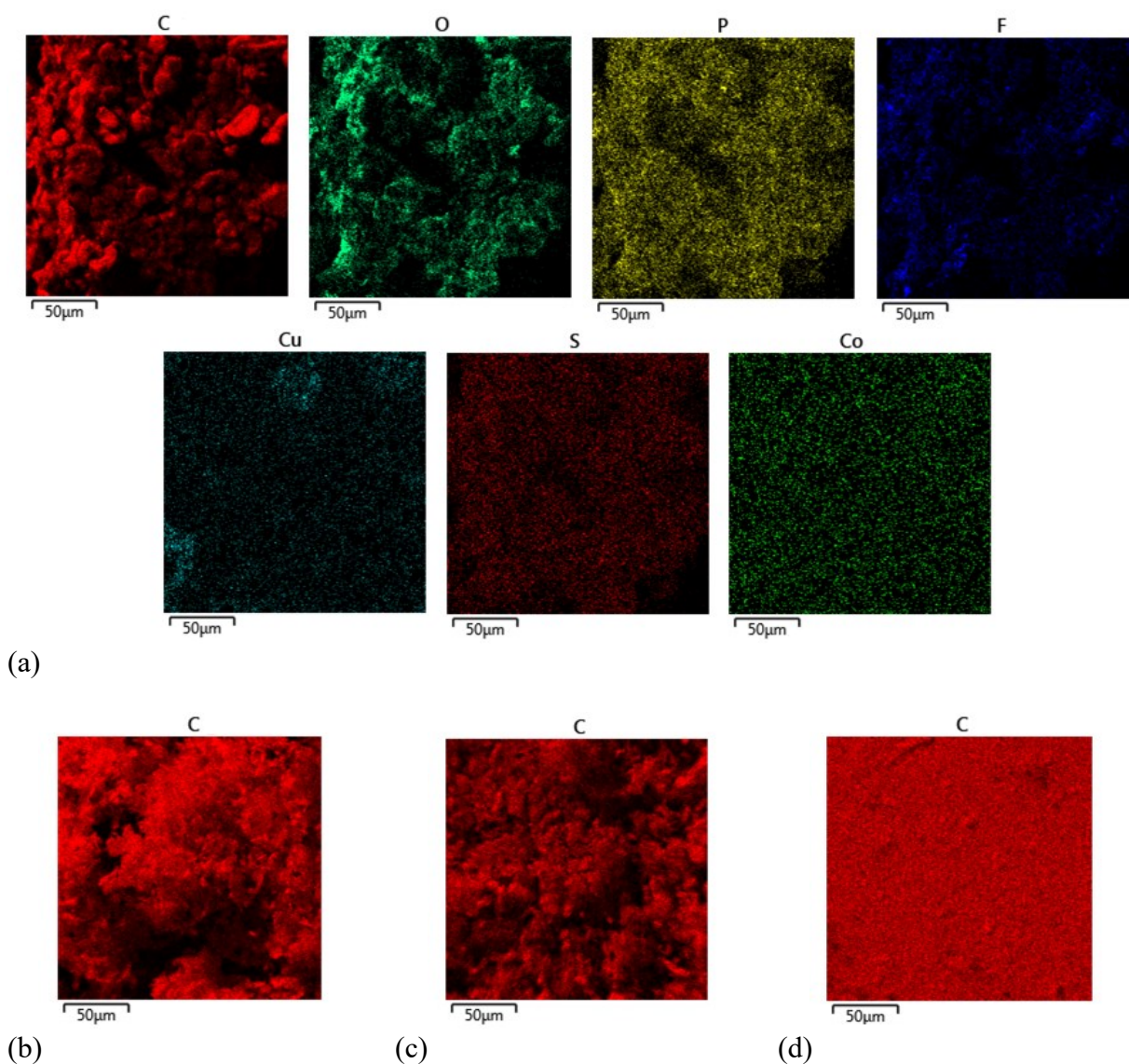
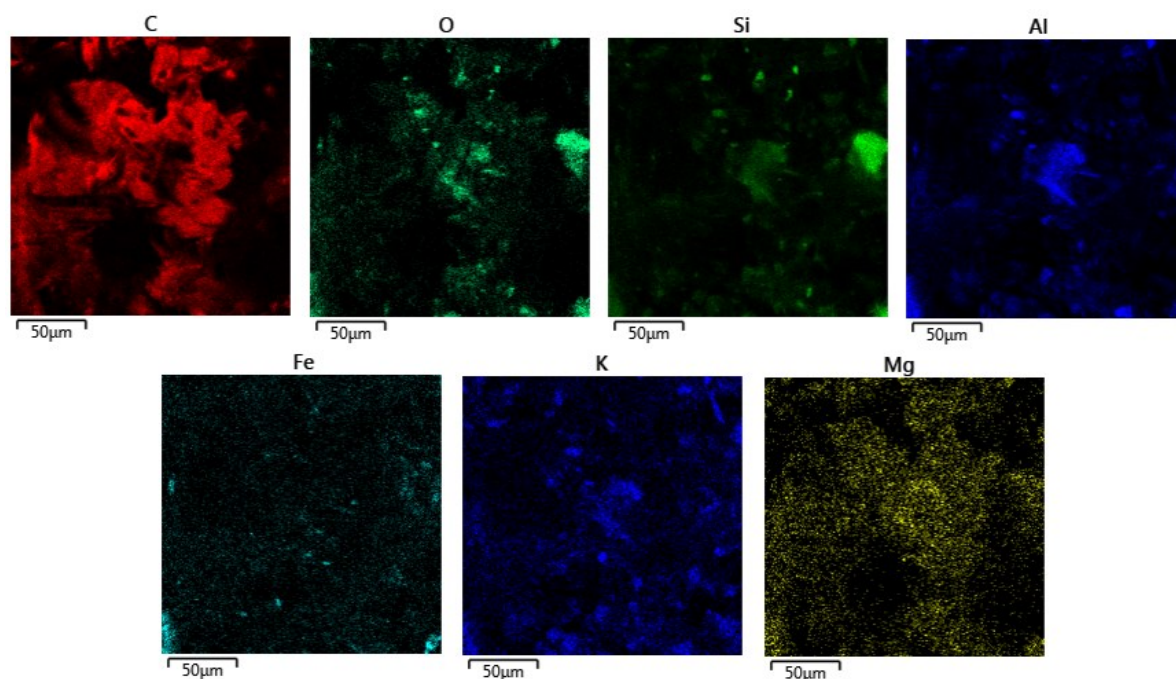


Figura 19. Espectro EDS das amostras de grafita. Fonte: O autor.

De acordo com a Figura 19, a GBAT apresentou um teor de F não identificado na análise de FRX. Segundo Alcaraz *et al.* (2022) é comum a presença de F em materiais grafiticos extraídos de LIBs, uma vez que soluções eletrolíticas à base de solventes fluorados são bastante utilizadas em LIBs devido à sua elevada estabilidade eletroquímica. A intensidade dos teores de C e O obtidos para a GBAT pela EDS nesse estudo estão coerentes com os resultados encontrados por Alcaraz *et al.* (2022), determinados pela mesma técnica analítica. A distribuição espacial dos elementos detectados nas amostras de grafitas é apresentada na Figura 20, mostrando que os contaminantes nas amostras GBAT e GEMA encontram-se distribuídos aos longo da amostra, enquanto as demais amostras apresentam um elevado teor de carbono.

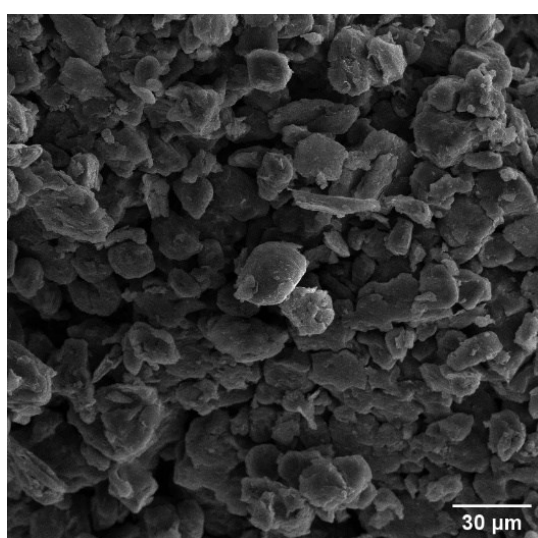




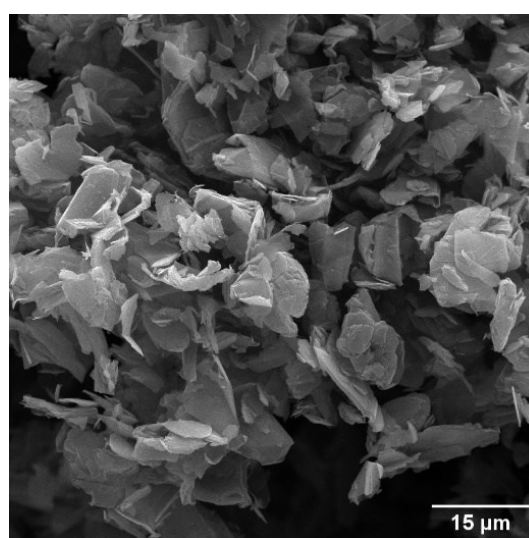
(e)

Figura 20. Mapeamento EDS de (a) GBAT, (b) GNAC, (c) GSIG, (d) GSIGF e (e) GEMA

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi usada para ilustrar a morfologia das grafitas usadas nesse estudo, as quais podem ser visualizadas na Figura 21. Nota-se pela Figura 21 que a morfologia da GBAT extraída das LIBs assemelha-se ao aspecto das GNAC, GSIG e GEMA que encontram-se na forma de pó e apresentam textura irregular, de diferentes tamanhos.



(a)



(b)

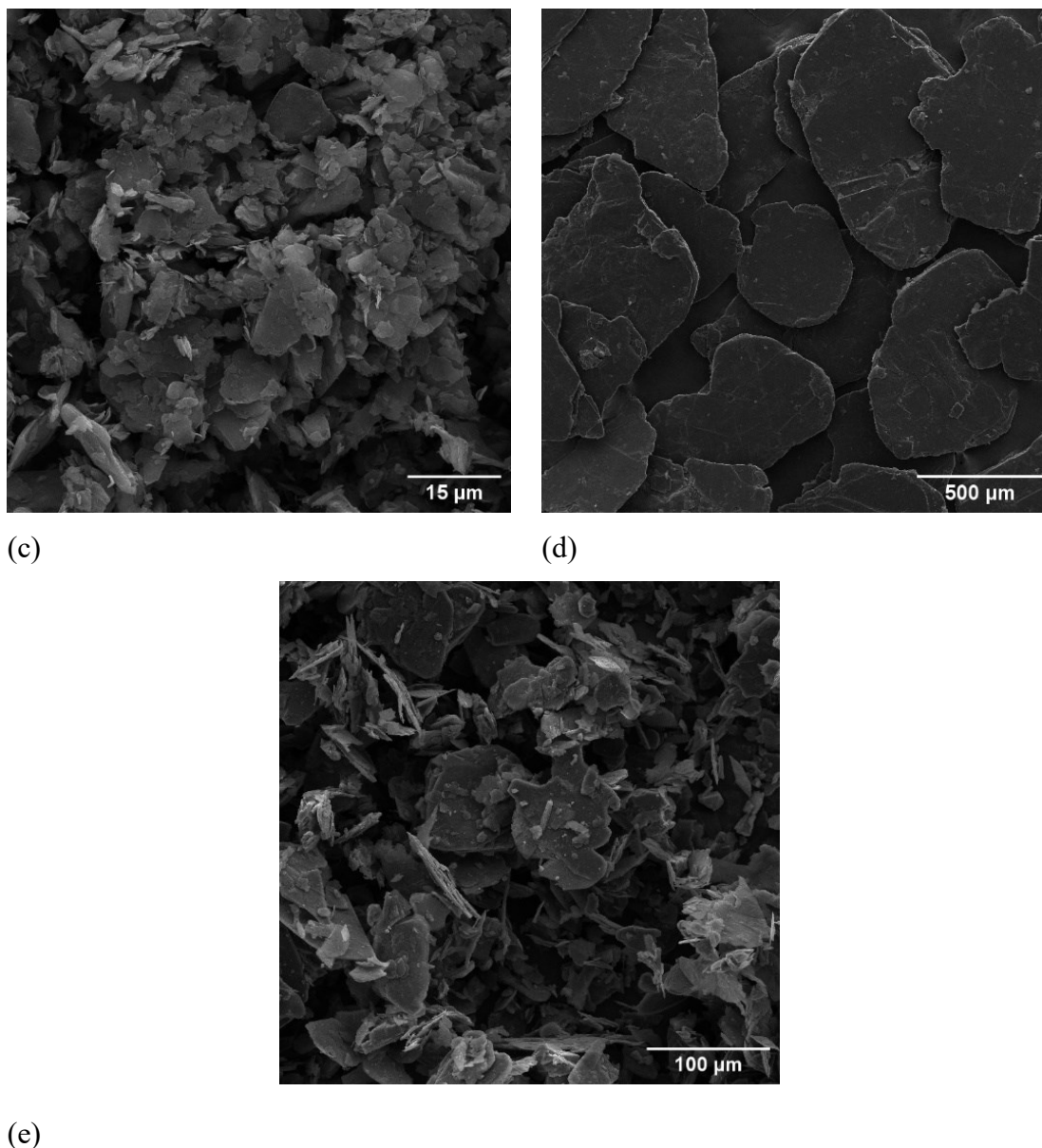


Figura 21. Imagens MEV de (a) GBAT, (b) GNAC, (c) GSIG, (d) GSIGF e (e) GEMA. Fonte: O autor.

A GSIGF apresentada na Figura 21-d apresenta uma morfologia mais uniforme porque trata-se de uma grafita “flake”, a qual difere-se das outras grafitas por ter uma estrutura mais lisa e cristalina. O conhecimento da morfologia da grafita é muito importante porque o tamanho e forma da fonte de carbono determinará o tamanho e forma do OG (Smith *et al.*, 2019). Morfologias similares a GBAT podem ser encontradas na literatura nos trabalhos de Alcaraz *et al.* (2022) e Yu *et al.* (2021a).

Os diâmetros médios volumétricos, $D_{[4,3]}$, de cada amostra de grafita, obtidos através da análise granulométrica, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Diâmetro médio volumétrico das amostras de grafita. Fonte: O autor.

Amostra	D [4,3] (μm)
GBAT	$202,04 \pm 4,09$
GNAC	$84,98 \pm 7,25$
GSIG	$9,40 \pm 0,06$
GSIGF	$443,72 \pm 0,70$
GEMA	$60,71 \pm 0,21$

Pelos dados da Tabela 6 percebe-se que as amostras de grafita apresentam tamanhos distintos, sendo que as maiores e menores grafitas são, respectivamente, GSIGF e GSIG. As distribuições granulométricas e os valores de todas as estatísticas de distribuição obtidas para as amostras são apresentados no Apêndice C.

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada com o intuito de avaliar a estabilidade térmica do material, conforme pode ser visualizado na Figura 22.

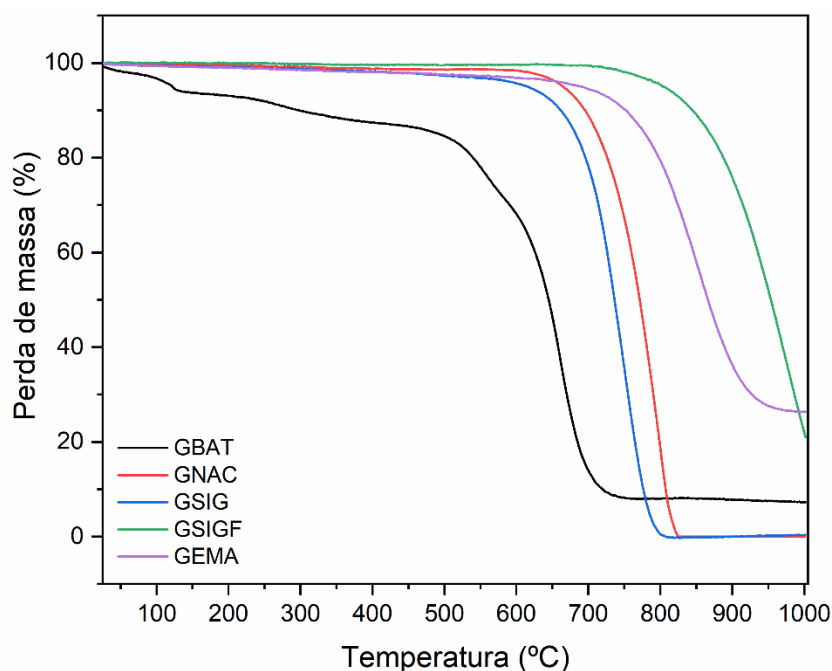


Figura 22. Análise TGA das amostras de grafita. Fonte: O autor.

Analisando a Figura 22 percebe-se que todas as grafitas comerciais apresentaram um comportamento parecido, com perda de massa a partir de 700°C. Além disso, pode-se afirmar que a GSIGF e GEMA são as mais estáveis termicamente, pois as duas amostras começaram a perder massa a partir de 800°C e foram as que menos perderam material na temperatura final

de 1000°C. A GBAT começa a perder peso morosamente desde o início devido a presença de impurezas como O, Cu, Co e F, mas a perda de massa mais significativa tem início à 500°C, de acordo com os estudos de Zhang *et al.* (2018b), Ma *et al.* (2019) e Lee *et al.* (2023).

5.2. Características dos óxidos de grafeno

A análise de DRX foi usada para caracterizar os OG sintetizados, cujos resultados são apresentados na Figura 23. Analisando os dados da Figura 23 e comparando com os espectros da Figura 17, observa-se que após o processo de oxidação houve uma redução do pico referente ao plano (002) em $2\theta=26^\circ$, e surgiu um pico mais intenso na faixa de 10° a 12° , correspondente ao plano de reflexão (001). Isso aconteceu porque à medida em que a oxidação da grafita aumenta, o domínio sp^2 grafítico ($2\theta=26^\circ$) diminui para o domínio da grafita oxidada sp^3 ($2\theta=10-12^\circ$) (Krishnamoorthy *et al.*, 2013).

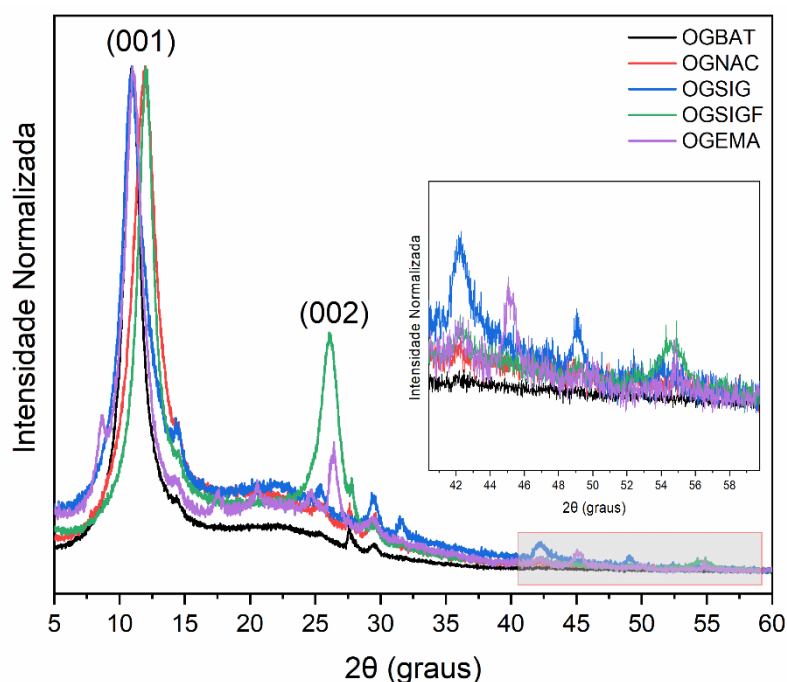


Figura 23. Padrões DRX para os óxidos de grafeno sintetizados. Fonte: O autor.

Ademais, observa-se na Figura 23 que o OGSIGF apresentou um pico mais intenso em $2\theta=26^\circ$ do que os outros OG e, logo, pode-se afirmar que a oxidação desse OG foi menor em relação às outras sínteses. Deve-se lembrar que a morfologia da GSIGF é diferente das

outras grafitas. Conforme pode ser visualizado na Figura 21-d, a GSIGF possui uma estrutura plana na forma de pequenos “flakes”, diferente das demais que se encontram na forma de pó. Isso pode ter influenciado o processo reacional o que resultou em uma oxidação parcial da grafita. Para utilização de grafitas com morfologia do tipo “flakes” sugere-se uma agitação mais efetiva para favorecer o contato da grafita com os agentes oxidantes, no caso H_2SO_4 e NaNO_3 . Alam *et al.* (2017) realizaram a síntese de um OG usando grafita “flake” e o mesmo método desse trabalho e obtiveram um comportamento DRX semelhante ao do OGSIGF. Yu *et al.* (2022) utilizaram grafita “flake” para produzir OG a partir de uma síntese eletroquímica e conseguiram melhorar o grau de oxidação, entretanto o pico característico do domínio grafítico sp^2 ainda se manteve, mas em uma intensidade menor. Em contrapartida, para o OGBAT o pico em $2\theta=26^\circ$ praticamente desapareceu confirmando a oxidação e validando a utilidade da grafita extraída de LIBs para síntese de OG.

Ademais, observa-se na Figura 23 que o pico referente aos íons de lítio da GBAT, em $44,42^\circ$, desapareceu após o processo de oxidação. Isso ocorreu porque durante as etapas de síntese e purificação do OG utilizou-se os ácidos fortes H_2SO_4 e HCl , que lixiviam os íons de lítio. Badawy (2016) também sintetizou OG a partir de resíduos de grafita recuperadas de LIBs, entretanto o autor submeteu o material reciclado a um processo de lixiviação com HCl antes de efetuar a síntese. Após a reação de oxidação, o pico referente aos íons de lítio também desapareceu, indicando que os resquícios do metal foram removidos. Sendo assim, infere-se que o uso da grafita reciclada como fonte de matéria-prima para a produção de OG não requer a realização de um processo de lixiviação, uma vez que o H_2SO_4 e HCl , usados durante os processos de síntese e purificação do OG, exercem a função de agentes lixiviantes dos íons presentes na amostra de grafita. A Tabela 7 apresenta os resultados da dimensão do cristal (C), distância interplanar (d) e o número de camadas (n) que foram obtidos por meio das Leis de Bragg e Scherrer a partir dos difratogramas das amostras de OG.

Analizando os dados apresentados na Tabela 7 e comparando com a Tabela 3 observa-se que houve um aumento da distância interplanar entre as camadas de OG e uma diminuição do tamanho do cristalito. Isso acontece porque à medida em que o tempo de oxidação aumenta, o O_2 é fixado entre as nano folhas do material, destruindo as interações $\pi - \pi$, provocando o aumento do espaçamento d e a redução do tamanho do cristalito C. Nesse contexto, durante a etapa de oxidação acontece a fixação dos radicais oxigenados e isso provoca a expansão da distância interplanar e redução do tamanho do cristal (Shivananda *et al.*, 2023; Alam *et al.*, 2017). A distância interplanar é um importante parâmetro para controlar a seletividade e permeabilidade de membranas de OG. O valor típico da distância interplanar

entre folhas de OG seca é de aproximadamente 0,8 nm, o que é adequado para a separação de muitas moléculas orgânicas e inorgânicas (Qian *et al.*, 2019). No entanto, o inchaço da membrana deve ser considerado e alguns agentes reticulantes são sugeridos na literatura para controlar a estabilidade da membrana e distância interplanar das nanofolhas de OG (Zheng *et al.*, 2020).

Tabela 7. Relação da dimensão do cristal (C), distância interplanar (d) e número de camadas das amostras de OG. Fonte: O autor.

Amostra	2θ (graus)	C (nm)	d (nm)	Número de camadas (n)
OGBAT	10,98	4,94	0,8056	7
OGNAC	11,94	3,84	0,7412	6
OGSIG	11,00	4,54	0,8041	7
OGSIGF	12,02	6,03	0,7363	9
OGEMA	11,04	5,70	0,8015	8

Na Tabela 7 é possível verificar o número de camadas de OG que foi estimada pela Equação (14). Observa-se que houve uma pequena variação, na faixa de 6 – 9, provavelmente devido à natureza das grafitas. Isso porque o tempo de esfoliação para todos os OG foram iguais e sabe-se que essa etapa é a responsável por separar as folhas e deixá-las empilhadas em uma estrutura laminada (Smith *et al.*, 2019). Entretanto, conforme visualizado nas análises MEV e granulométrica, as partículas de grafita apresentam formas, tamanhos distintos e Smith *et al.* (2019) afirmam em seu trabalho que o tamanho e forma da fonte de carbono determinarão o tamanho e forma do OG, sendo que o diâmetro médio do pó de grafita usado na síntese determinará a dimensão das folhas de OG resultantes. Logo, era esperado que os números de camadas não seriam exatamente iguais, mesmo seguindo a mesma metodologia para todas as grafitas. A Figura 24 apresenta os espectros Raman para os OGs sintetizados. Comparando os resultados da Figura 24 com a Figura 18 percebe-se que houve uma alteração na estrutura das grafitas após a oxidação, uma vez que a intensidade da banda D ficou maior que a banda G. Ademais, o comportamento do OGBAT foi similar aos espectros dos demais OG, indicando que houve a oxidação da GBAT.

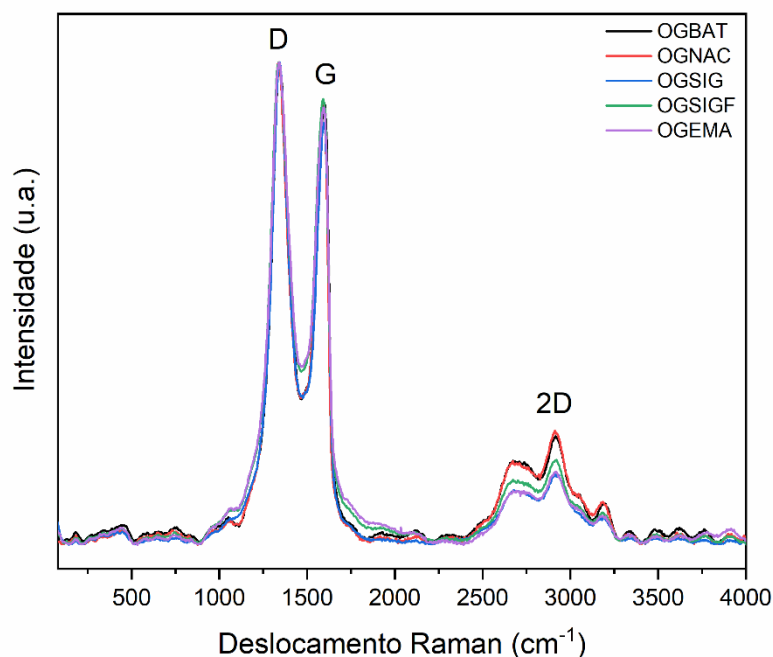


Figura 24. Espectro Raman dos OG sintetizados. Fonte: O autor.

A Tabela 8 apresenta os valores do deslocamento Raman e a razão entre as intensidades das bandas (I_D/I_G) para as amostras de OG sintetizadas.

Tabela 8. Deslocamento Raman e relação entre as intensidades dos OG. Fonte: O autor.

Amostra	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)			I_D/I_G
	<u>Banda D</u>	<u>Banda G</u>	<u>Banda 2D</u>	
OGBAT	1339,62	1598,37	2919,52	1,09
OGNAC	1336,97	1592,82	2914,34	1,09
OGSIG	1343,30	1595,60	2919,56	1,14
OGSIGF	1338,53	1592,00	2915,20	1,08
OGEMA	1339,06	1593,03	2916,95	1,10

Analisando a Tabela 8 verifica-se que a razão I_D/I_G foi maior que 1, diferente dos dados apresentados na Tabela 3 onde os valores de I_D/I_G foram inferiores a 0,3. Isso se deve a oxidação do material, que causou uma interrupção na hibridização do plano sp^2 devido a inserção de grupos oxigenados ou formação de carbonos com hibridização sp^3 . Os valores de I_D/I_G foram muito próximos para todos os óxidos de grafeno, logo acredita-se que as sínteses apresentaram um grau de oxidação semelhante. Outro fato interessante que pode notar-se nas Figuras 24 e 18 é que a banda 2D, após a oxidação, tornou-se menos simétrica. Segundo

Ribeiro *et al.* (2022), a banda 2D da amostra de OG é menos simétrica do que a banda 2D da grafita pura, pois a oxidação causa uma quebra na ordem de empilhamento da grafita pura. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura por Smith *et al.* (2019), Hou *et al.* (2020) e Liu *et al.* (2023).

Para investigar os grupos funcionais fixados durante a etapa de oxidação, foram realizadas as análises de Espectrofotometria UV-Vis e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) nas amostras de OG sintetizadas. A Figura 25 apresenta o espectro normalizado UV-Vis das amostras de OG.

Pela Figura 25 nota-se que a absorção das amostras de OG cai exponencialmente a partir de 300 cm^{-1} . Nesse contexto, percebe-se um pico pronunciado na região de 228 cm^{-1} , que refere-se as transições $\pi-\pi^*$ da ligação aromática $\text{C}=\text{C}$ da estrutura gráfitica do material, e um pico de baixa intensidade em, aproximadamente, 300 cm^{-1} referente as transições $n-\pi^*$ do carbono oxidado $\text{C}=\text{O}$. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura por Hou *et al.* (2020) e Yadav *et al.* (2019).

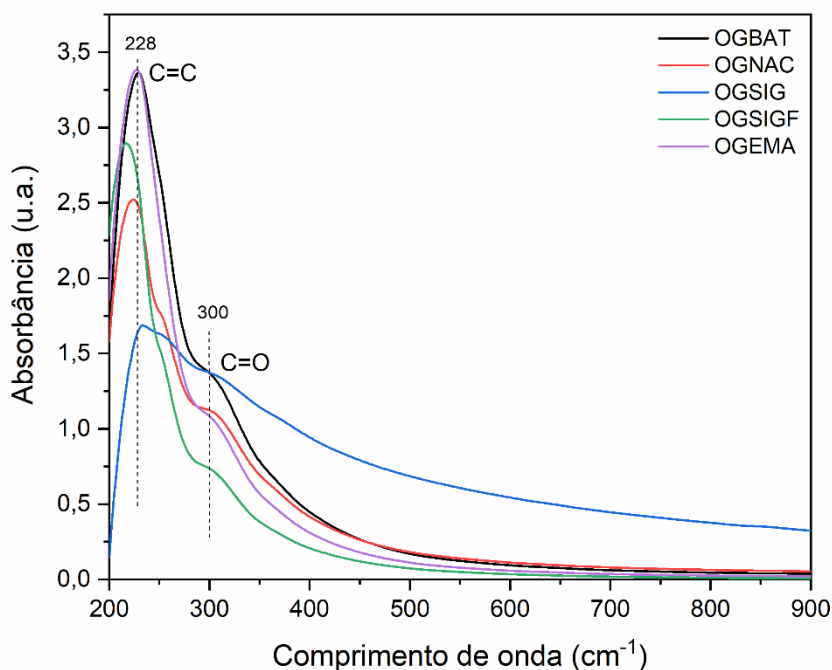


Figura 25. Espectro UV-Vis das amostras de OG. Fonte: O autor.

O espectro na região do infravermelho das amostras de OG é apresentado na Figura 26 em um comprimento de onda de $700\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$. Pela Figura 26 foi possível identificar os principais grupos funcionais presentes na estrutura de um OG, inclusive os grupamentos carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e aromático ($\text{C}=\text{C}$), que foram identificados também na análise de

espectrofotometria UV-Vis. Os outros grupos identificados, que indicam que houve a oxidação da grafita, foram: hidroxila (OH), carboxila (C-OH), alcóxi (C-O) e epóxila (C-O-C) (Mohammed *et al.*, 2019). Analisando a Figura 26 percebe-se que todos apresentaram a ligação -OH (~ 3200) que refere-se a resíduos de água não evaporada adsorvida na superfície do OG. O grupamento C=C (~ 1570) indica que mesmo com a oxidação do material, manteve-se a estrutura gráfitica. A presença das funções C=O (~ 1728), C-OH (~ 1389), C-O (~ 1189) e C-O-C (~ 1049) indicam que a grafita foi oxidada, pois tratam-se dos grupos funcionais presentes na borda das folhas de OG. O pico em cerca de 983 cm^{-1} é referente à ligação =C-H e os ruídos na faixa de $1902 - 2375$ é referente a leitura do prisma do equipamento de leitura que é composto por diamante. A presença desses grupos oxigenados é de fundamental importância para as futuras aplicações do OG. Isso porque essas funções oxigenadas presentes na superfície conferem propriedades eletrolíticas para a funcionalização do OG. Sendo assim, a funcionalização desse material acontece por meio desses grupos, logo quanto mais oxidante, melhor é o OG (Dreyer *et al.*, 2010).

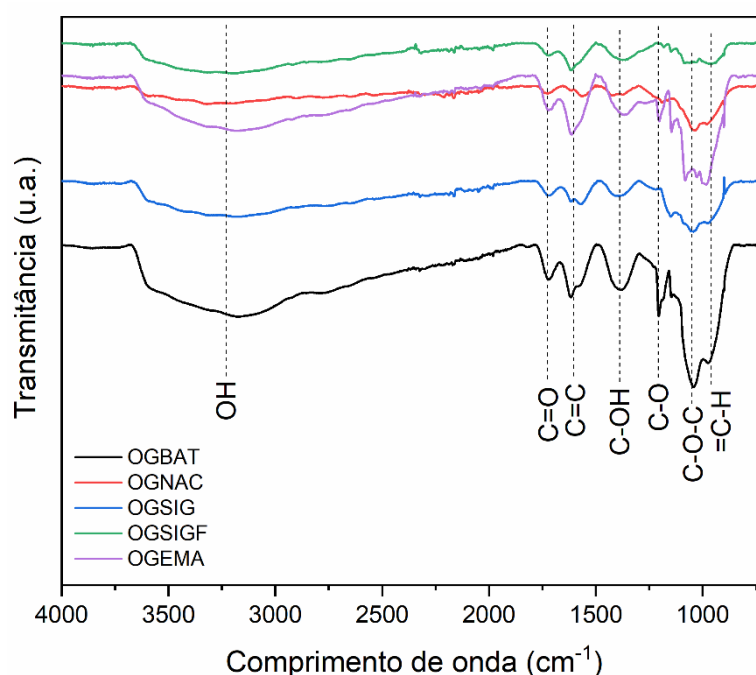


Figura 26. Espectro no infravermelho das amostras de OG. Fonte: O autor.

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos OG sintetizados. Os resultados são apresentados na Figura 27. Analisando as curvas da Figura 27 percebe-se que há três estágios de perda de massa: (i) antes

de 100°C referente à evaporação de resquícios de água presentes nas folhas de OG; (ii) na faixa de 200°C – 250°C oriunda da degradação térmica dos radicais instáveis contendo oxigênio (carboxila, hidroxila e epoxila); e (iii) na faixa de 450°C – 550°C associada a decomposição completa dos grupos estáveis ocasionada pela combustão final da estrutura carbônica (Chen *et al.*, 2015; Yadav *et al.*, 2019; Alkhouzaam *et al.*, 2020). Observa-se que o OGBAT, OGNAC e OGSIG apresentaram um comportamento semelhante em relação a perda de massa à medida em que acontece o aumento da temperatura. Entretanto, o OGSIGF e OGEMA apresentaram estabilidades térmicas distintas. Alkhouzaam *et al.* (2020) afirmam em seu trabalho que a análise térmica do OG está relacionada com o seu grau de oxidação. Nesse sentido, os autores afirmam que quanto maior o teor de oxigênio da amostra, menor será a estabilidade dela à altas temperaturas.

Pela análise dos resultados da espectroscopia Raman infere-se que o grau de oxidação das amostras é semelhante, uma vez que não houve uma diferença grande entre os valores de I_D/I_G . Entretanto, o OGEMA e o OGSIGF apresentaram uma estabilidade maior a altas temperaturas do que as outras amostras. Assim, acredita-se que dentre os cinco OGs sintetizados, o OGEMA e o OGSIGF sejam os menos oxidados porque o OGSIGF perdeu massa muito lentamente com o incremento da temperatura e, no caso do OGEMA, apenas 25% de sua massa foi degradada a altas temperaturas, sem perda de massa a partir de 600°C.

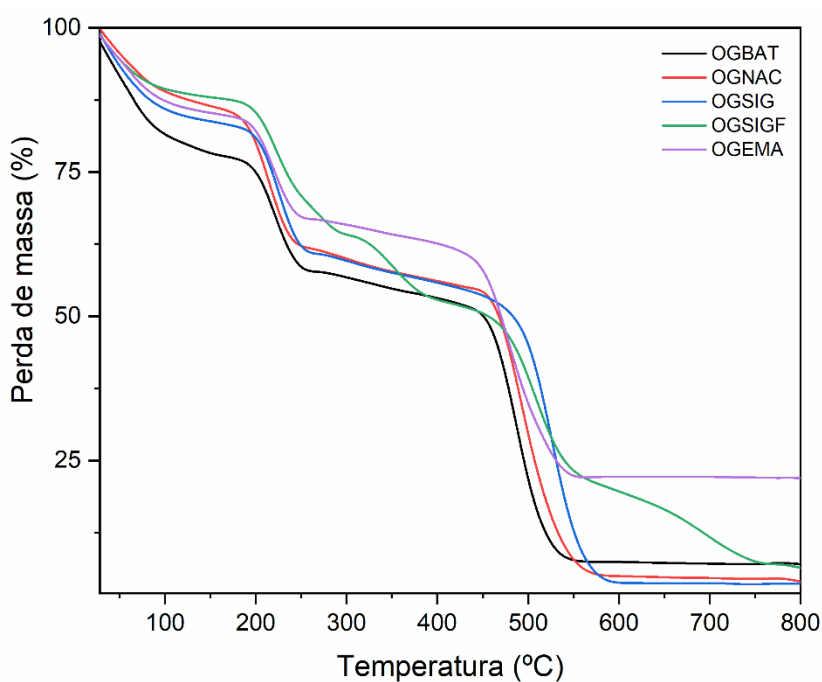
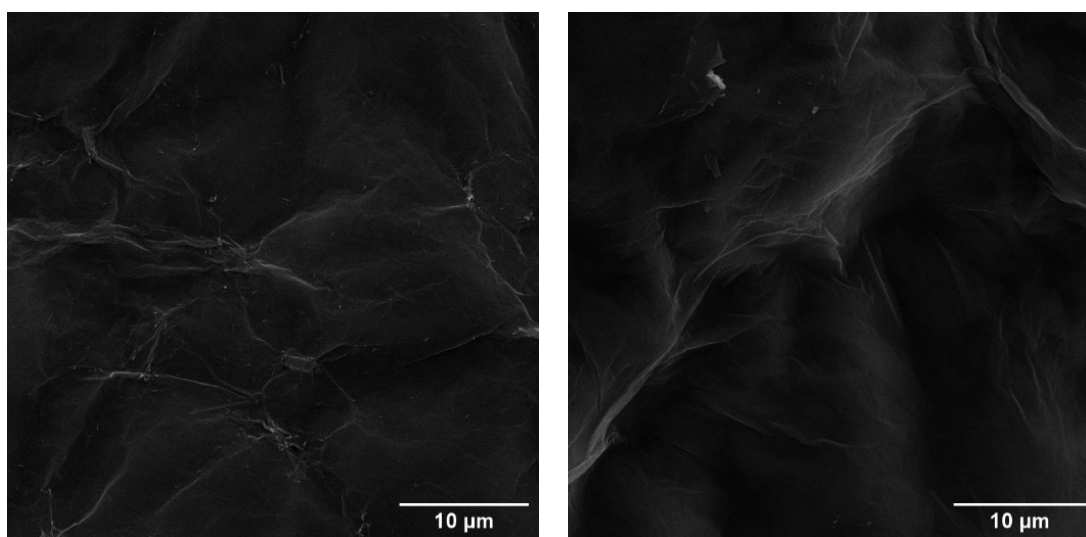


Figura 27. Análise Termogravimétrica dos OGs. Fonte: O autor.

De fato, analisando os dados da Figura 23 é possível perceber que o OGSIGF e o OGEMA foram os únicos materiais que apresentaram pico em $2\theta=26^\circ$, evidenciando o maior domínio grafítico sp^2 em relação as outras amostras. Além disso, esse comportamento do OGEMA e OGSIGF também pode estar relacionado a natureza das grafitas originais, uma vez que a GEMA e a GSIGF também apresentaram uma alta estabilidade a altas temperaturas, conforme foi discutido e apresentado anteriormente na Figura 22.

Pela TGA é possível concluir que o OG é instável a altas temperaturas. Isso limita bastante o uso desse material em aplicações que exigem temperaturas maiores. Uma solução para resolver essa problemática é realizar a redução parcial do material, resultando na produção do óxido de grafeno reduzido (OGr). O uso do OGr é uma alternativa para aplicações que exigem altas temperaturas, pois conforme pode ser visualizado na Figura 27, um leve aquecimento já faz com que o OG se decomponha, perdendo uma grande quantidade de grupos funcionais. O uso e aplicações do OGr vem sendo muito discutido na literatura (Bychko *et al.*, 2022).

Para avaliar a morfologia dos OGs foram realizadas as micrografias MEV, AFM e MET que são apresentadas nas Figuras 28, 29 e 30, respectivamente. Analisando as imagens MEV referente as estruturas dos OGs, apresentadas na Figura 28, percebe-se que todas as amostras sintetizadas apresentaram regiões com dobras e texturas irregulares, o que era esperado pois tratam-se de perfis característicos de materiais compostos pelos grupos funcionais hidroxilas e epóxis, oriundos da reação de oxidação da grafita (Kim *et al.*, 2015; Schniepp *et al.*, 2006).



(a)

(b)

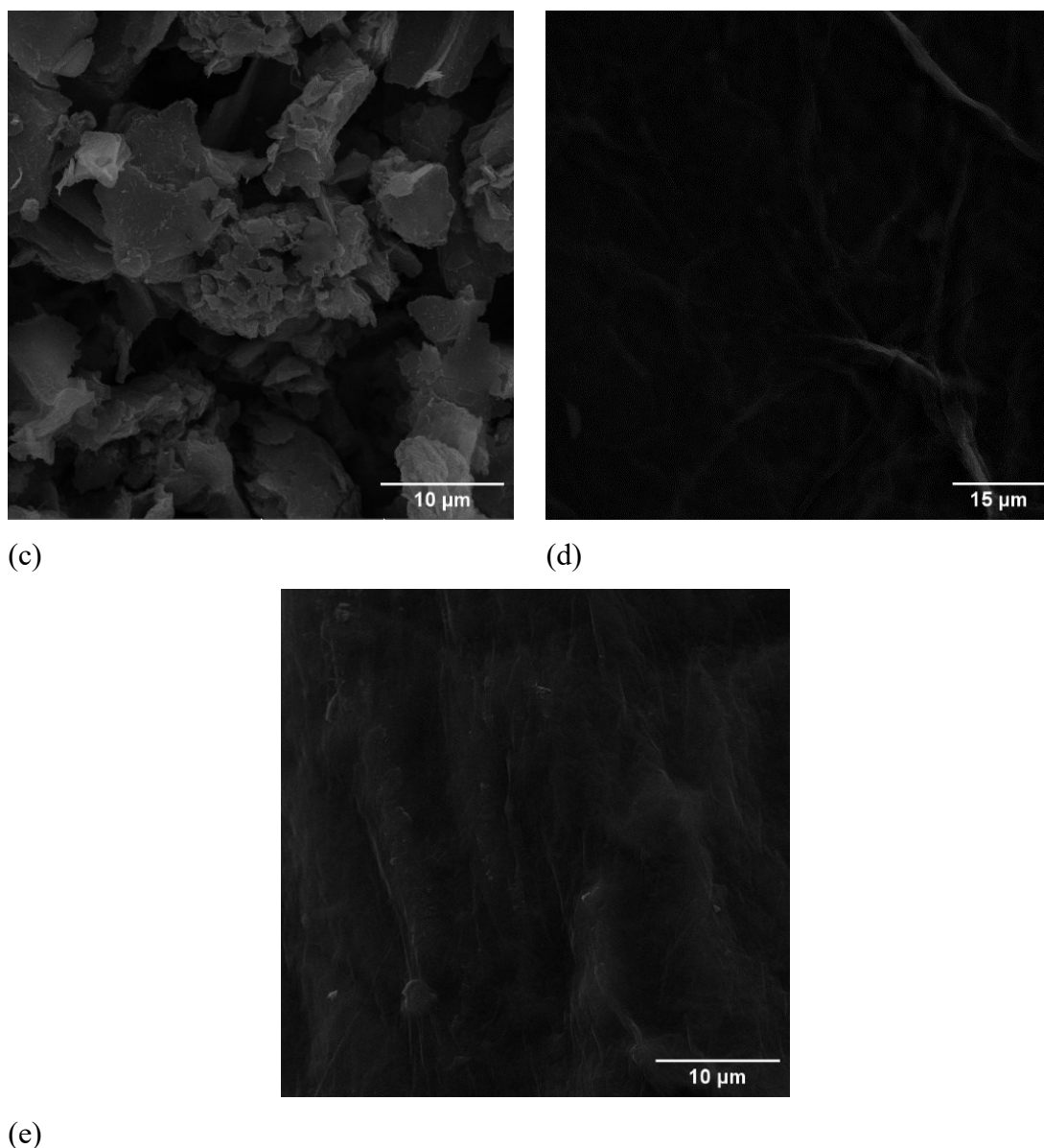


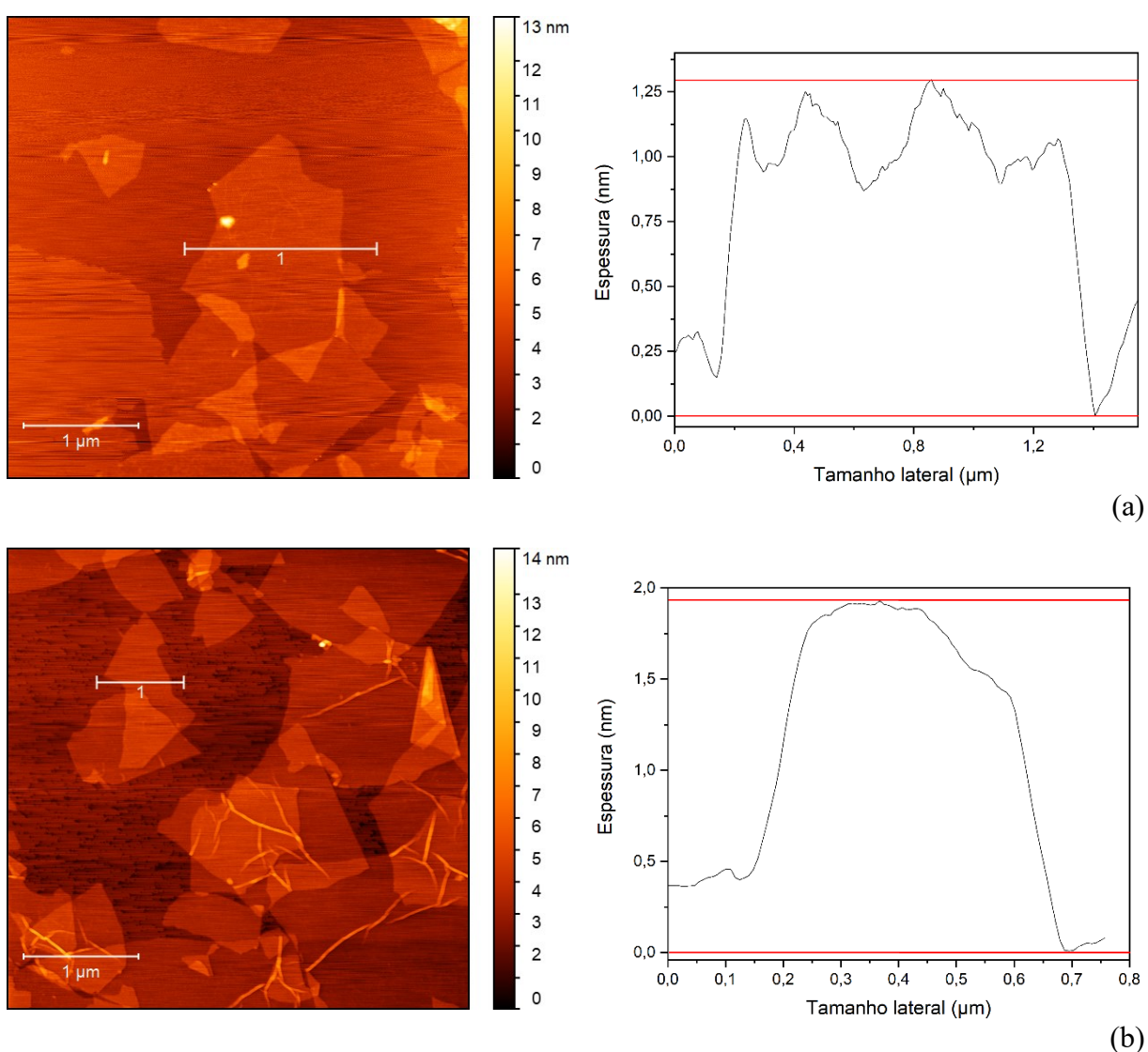
Figura 28. Imagens MEV das amostras sintetizados, sendo: (a) OGBAT; (b) OGNAC, (c) OGSIG, (d) OGSIGF e (e) OGEMA. Fonte: O autor.

Além disso, nota-se que os OGBAT, OGNAC, OGSIGF e OGEMA apresentaram folhas amarrotadas, com aspecto de filme, similares as morfologias apresentadas por Ribeiro *et al.* (2022) e Hou *et al.* (2020). Já o OGSIG apresentou tendência à aglomeração, com folhas de tamanhos variados e com aspecto de placas laminares empilhadas. Resultados semelhantes ao OGSIG são apresentados por Zhou *et al.* (2019), Li *et al.* (2013) e Rahman *et al.* (2018).

Estimou-se a espessura das folhas de OG pela microscopia AFM apresentada na Figura 29. As medidas foram estimadas no *software Gwyddion*, onde traçou-se uma linha vertical sobre as folhas, com aspecto transparente, e através do perfil de espessura x tamanho

lateral das folhas determinou-se a espessura das amostras. Os resultados são apresentados na Tabela 9.

Analisando a Figura 29 é possível inferir que os OGBAT, OGNAC, OGSIGF e OGEMA apresentaram morfologias típicas de nano folhas de OG, com aspecto transparente e contraste brilhante (Pérez *et al.*, 2019; Kowiorski *et al.*, 2023). Entretanto, houve uma dificuldade para encontrar folhas individuais do OGSIG e a imagem AFM apresentou um contraste mais escuro, indicando que as lâminas de OG dessa amostra tenderam a aglomeração.



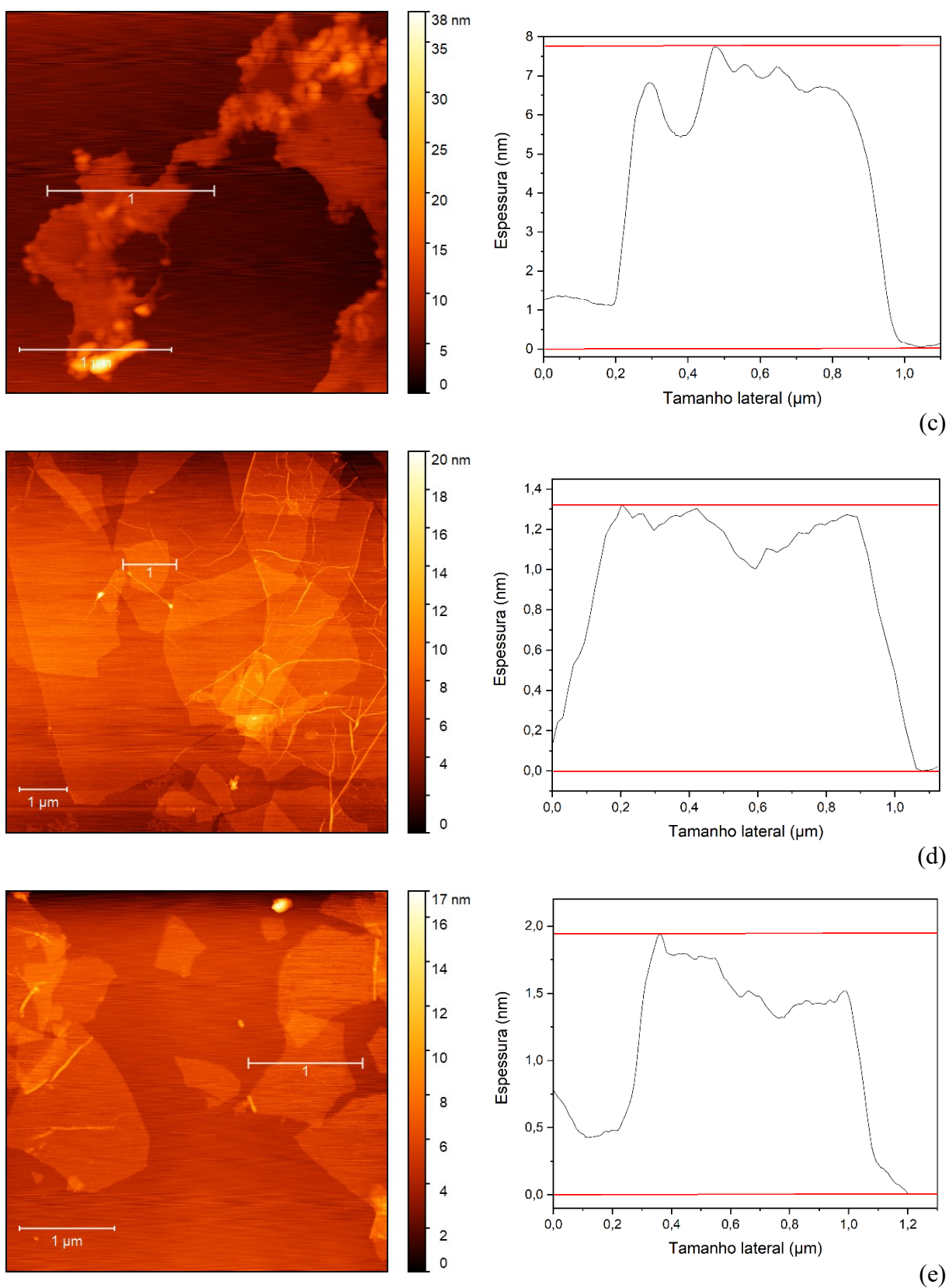


Figura 29. Topografia AFM das amostras sintetizadas, sendo: (a) OGBAT; (b) OGNAC, (c) OGSIG, (d) OGSIGF e (e) OGEMA. Fonte: O autor.

Em relação aos dados apresentados na Tabela 9, observa-se que os valores de espessura variaram de 1,294 – 1,956 nm para as amostras OGBAT, OGNAC, OGSIGF e OGEMA. Mohammed (2022) afirma em sua revisão que nano folhas típicas de OG são caracterizadas por flocos finos com espessura de cerca de 1 nm e tamanho lateral na escala micron, coerente com os resultados encontrados neste trabalho. Entretanto, a amostra OGSIG apresentou uma espessura maior, de 7,74 nm, confirmando a hipótese que as folhas dessa amostra aglomeraram-se durante o processo. Logo, acredita-se que essa espessura de 7,74 nm não seja de uma folha individual do OGSIG, mas sim de um aglomerado de folhas empilhadas umas sobre as outras.

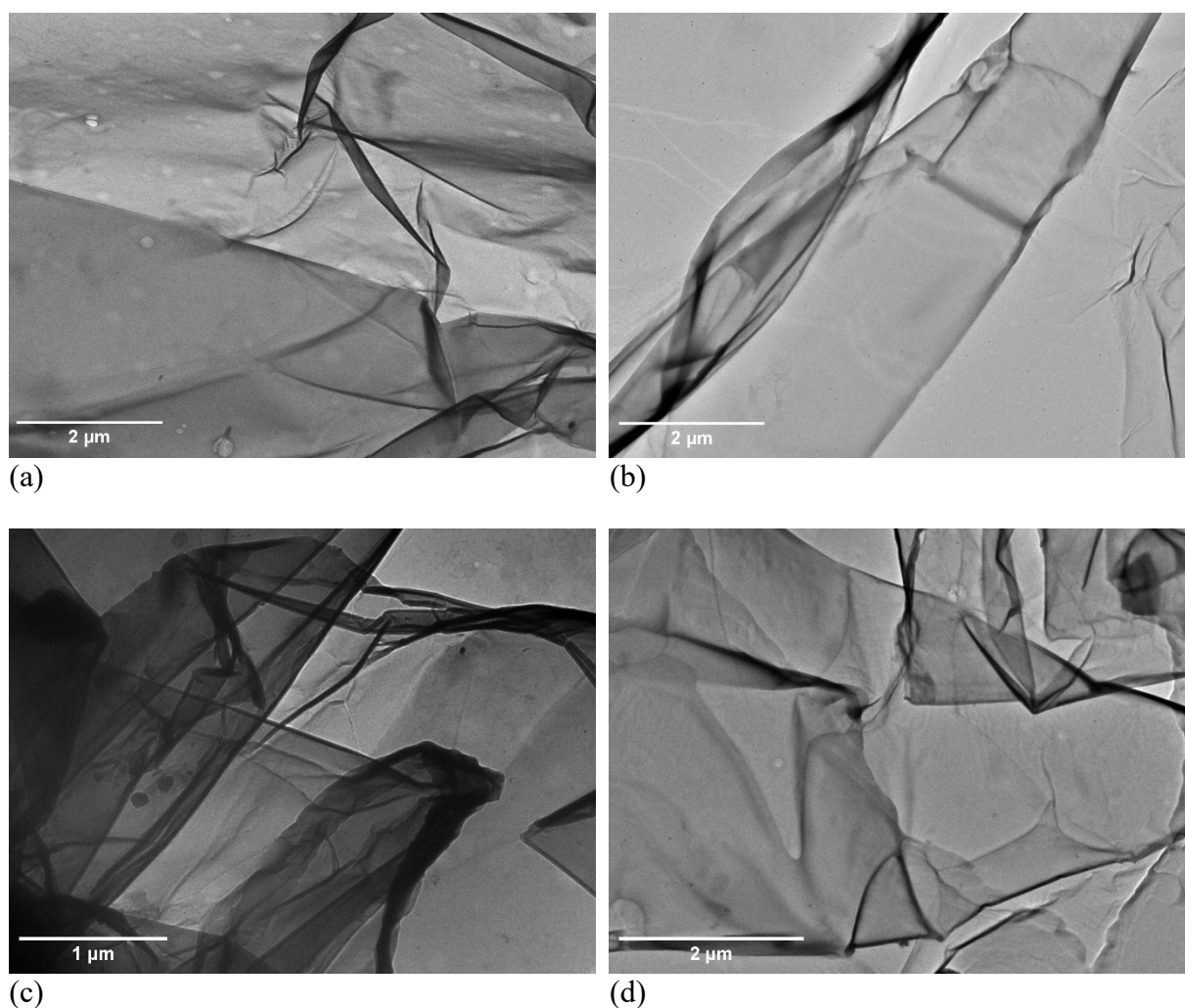
De fato, na Figura 29-c é possível visualizar aglomerados de folhas nas regiões de contraste mais escuro e brilhante, indicando a presença de multicamadas no OGSIG, fato que também foi observado na imagem 28-c, na análise MEV. Além disso, conforme já foi citado anteriormente, sabe-se que o tamanho e forma da grafita de origem interfere no tamanho e forma do OG. O OGSIG foi sintetizado com a grafita mais fina de todas, conforme pode ser verificado na Tabela 6, logo isso pode ter contribuído para esses aspectos identificados nas análises MEV e AFM, uma vez que as folhas resultantes foram tão finas que aglomeraram-se umas às outras.

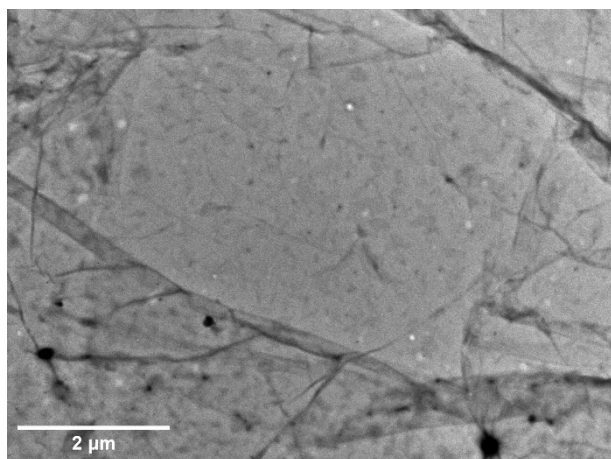
Ribeiro *et al.* (2022) sintetizaram um OG para aplicação em membranas de fibra oca de espinélio e as folhas do material apresentaram espessura de 1,719 nm. Long *et al.* (2022) produziram membranas de OG para remoção de corantes e as folhas de OG apresentaram espessura de cerca de 1 nm. Yu *et al.* (2023) também utilizaram OG como material de revestimento em membranas para separação de corantes e obtiveram folhas de 1 nm. Sendo assim, verifica-se que o aspecto das folhas do OGBAT está coerente com dados relatados na literatura e com os OGs comerciais OGNAC, OGSIGF e OGEMA.

Tabela 9. Espessuras (nm) das nano folhas de óxido de grafeno. Fonte: O autor.

Amostra	Espessura (nm)
OGBAT	1,294
OGNAC	1,922
OGSIG	7,740
OGSIGF	1,322
OGEMA	1,956

Na Figura 30 são apresentadas as estruturas dos OGs através da micrografia MET de alta resolução (MET-HR). Verifica-se que as morfologias descritas pelos OGBAT, OGNAC, OGSIGF e OGEMA exibem algumas camadas finas e transparentes, diferentemente da morfologia do OGSIG, que apresentou folhas opacas e densas. Segundo Sun *et al.* (2018a), essas discrepâncias podem ser atribuídas ao grau de empilhamento das folhas de óxido de grafeno, corroborando a hipótese formulada nas análises MEV e AFM que as folhas do OGSIG tenderam a aglomeração. Conforme destacado por Alkhouzamm *et al.* (2020), a intensidade do empilhamento das folhas está diretamente relacionada à aparência de folhas densas e opacas, como observado no OGSIG. No entanto, folhas com aspecto mais enrugado e transparente, como as dos OGBAT, OGNAC, OGSIGF e OGEMA, estão associadas à presença de grupos funcionais de oxigênio, indicando um maior nível de oxidação e menor empilhamento.





(e)

Figura 30. Micrografias MET-HR de (a) OGBAT, (b) OGNAC, (c) OGSIG, (d) OGSIGF e (e) OGEMA. Fonte: O autor.

5.3. Aplicações do óxido de grafeno

Conforme apresentado na seção 5.2, o OGBAT apresentou todas as características esperadas de um OG de qualidade. Portanto, aplicou-se o OGBAT como material de revestimento em fibras oca cerâmicas para remoção de corantes de soluções aquosas.

5.3.1 Características estruturais e morfológicas das membranas

Para avaliar a morfologia das fibras ocas de alumina e OG, realizou-se a análise de MEV, conforme pode ser visualizado nas Figuras 31, 32, 33 e 34. Na Figura 31 - a, percebe-se que a fibra oca de alumina (AL) apresenta uma distribuição assimétrica de tamanho de poros, com microcanais ao longo da seção circular (Figura 31 - c) da membrana e uma camada mais densa na superfície externa da fibra (sessão esponjosa). Após o revestimento, nota-se nas Figuras 32, 33 e 34 que a camada de OG deixou os poros da superfície menos aparentes, passando de uma superfície rugosa (Figura 31 - d) para uma superfície mais lisa (Figuras 32, 33 e 34 - b).

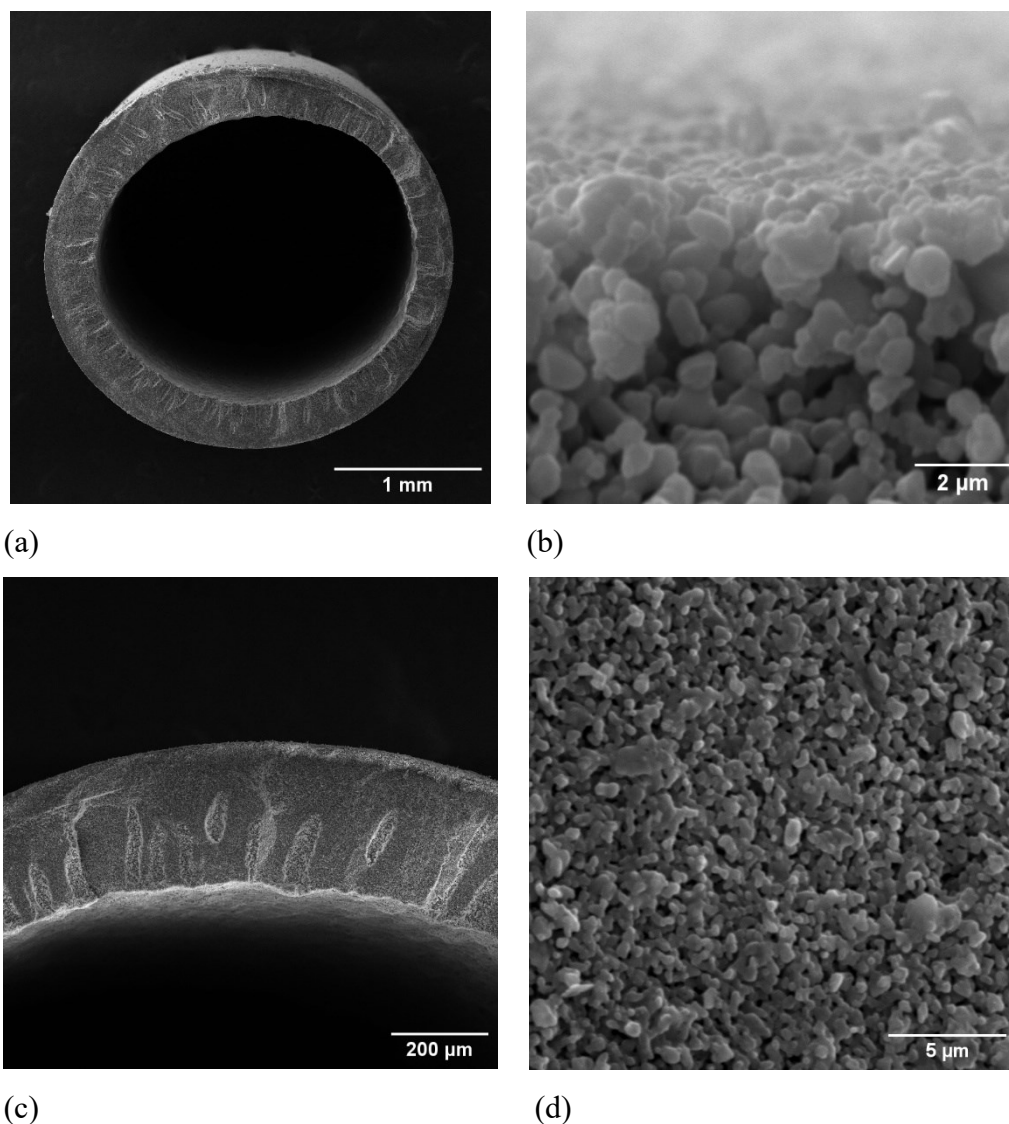


Figura 31. Imagens MEV de AL (a), (b) e (c) frontal e (d) transversal. Fonte: O autor

As microscopias eletrônicas de varredura da seção transversal das membranas (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24 apresentaram camadas de OG com espessuras de $0,15 \pm 0,01$, $0,24 \pm 0,01$ e $0,22 \pm 0,02$ μm, respectivamente. Kong *et al.* (2020) fabricaram membranas de OG a partir de substratos planos de fluoreto de polivinilideno (PVDF) com tamanho de poro de 0,22 μm. Neste trabalho, eles partiram de uma solução de OG de 2,5 mg/L, não utilizaram EDA, e obtiveram camadas de OG com espessura de 0,05 – 0,09 μm. Li *et al.* (2021) também utilizaram fibras ocas cerâmicas como substrato para deposição de OG, entretanto partiram de dispersões de OG de 0,1 g/L com EDA (4% em massa) e tempo de sucção de 3 min. Os autores obtiveram membranas com espessuras entre 0,22 e 0,24 μm, coerente com os resultados encontrados nesse estudo.

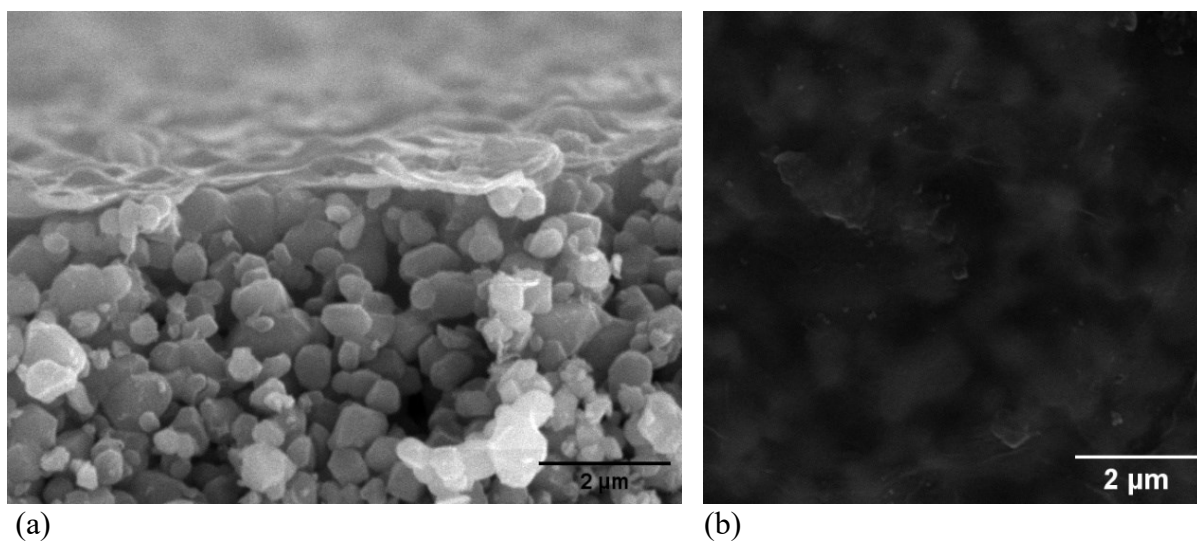


Figura 32. Imagens MEV de (OG/EDA-2)D4 (a) frontal e (b) transversal. Fonte: O autor.

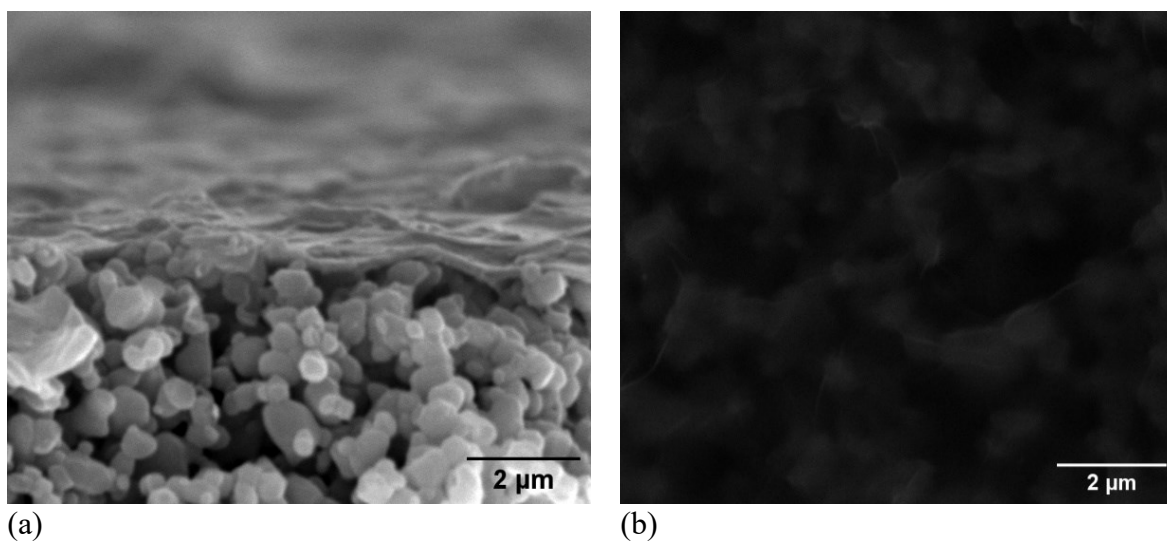


Figura 33. Imagens MEV de (OG/EDA-4)D4 (a) frontal e (b) transversal. Fonte: O autor.

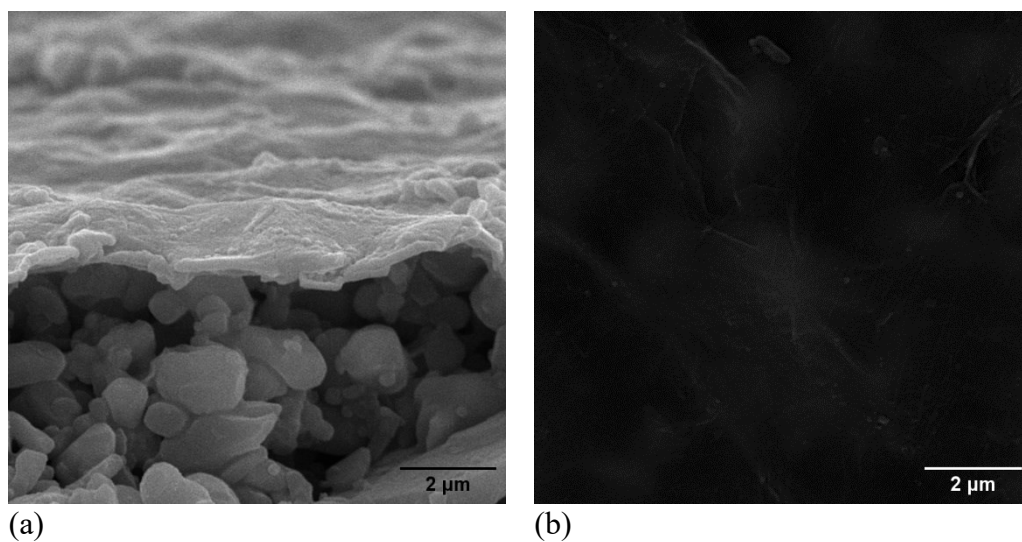


Figura 34. Imagens MEV de (OG/EDA-4)D24 (a) frontal e (b) transversal. Fonte: O autor

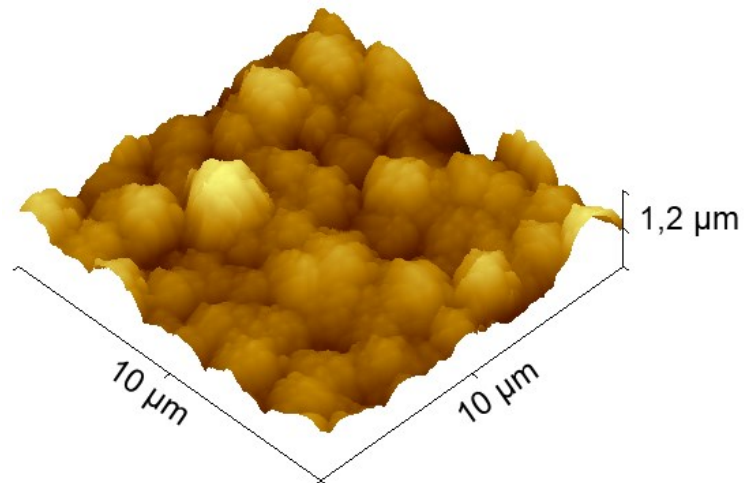
Para avaliar se os valores encontrados para as espessuras apresentam alguma diferença significativa, utilizou-se os métodos de análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey para $p \leq 0,05$ (Quadro de ANOVA no apêndice A). O valor-p obtido através da ANOVA foi igual a 0,0004. Como esse valor é menor que 0,05, a hipótese nula foi recusada, concluindo-se que as médias avaliadas são estatisticamente diferentes. Entretanto, para avaliar quais médias diferem-se entre si adotou-se o teste de Tukey (Quadro do teste de Tukey no apêndice A), cujos resultados da diferença entre as médias para cada grupo são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Diferença entre as médias de espessura para cada par de membrana considerando uma diferença mínima significativa (dms) de 0,036. Fonte: O autor.

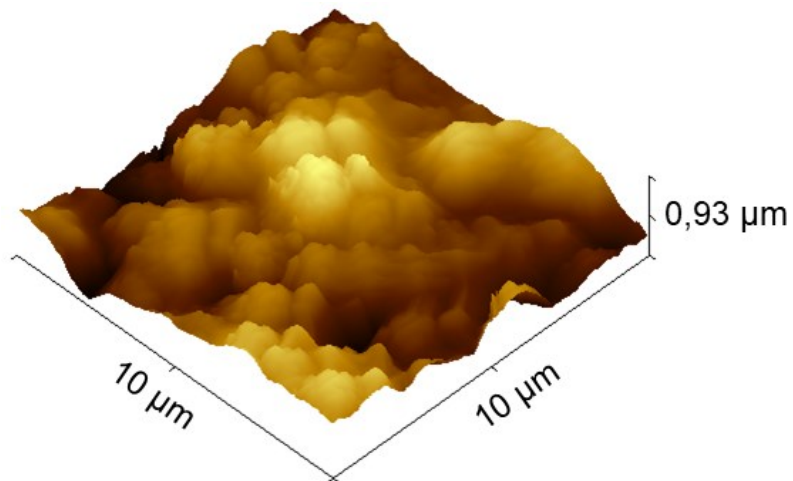
<i>dms</i> = 0,036	Diferença absoluta entre as médias
(OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D4	0,095
(OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D24	0,075
(OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24	0,020

Analisando os dados da Tabela 10 percebe-se que o tempo de revestimento influencia a formação da camada de OG, uma vez que as diferenças entre as médias de (OG/EDA-2)D4 com as membranas (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24 foram superiores a diferença mínima significativa de 0,036. Entretanto, o tempo de imersão das fibras na solução de dopamina não afeta a formação da camada de OG, uma vez que a diferença entre as médias de (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24, ambas revestidas no mesmo tempo de 4 min, foi inferior a diferença mínima significativa. Sendo assim, infere-se que, dentre as variáveis avaliadas, apenas o tempo de revestimento afeta a espessura da camada de OG.

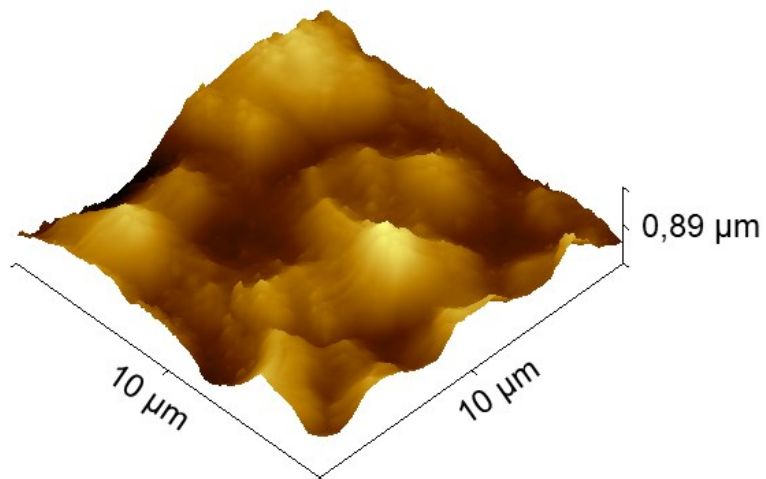
As imagens de microscopia de força atômica das superfícies externas das fibras ocas de alumina sem e com OG estão apresentadas na Figura 35. Os valores de rugosidade obtidos através das topografias AFM para as membranas AL, (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24 foram: $121,30 \pm 3,63$, $100,30 \pm 8,67$, $83,38 \pm 2,25$ e $77,32 \pm 6,77$ nm, respectivamente.



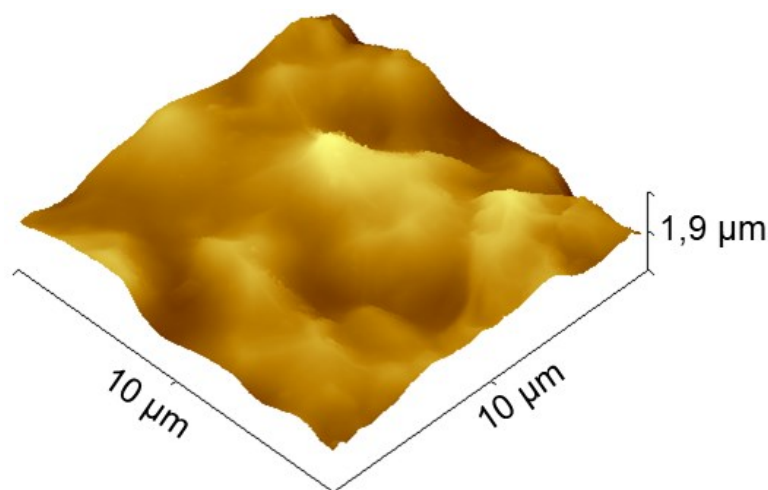
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 35. Topografia AFM de (a) AL, (b) (OG/EDA-2)D4, (c) (OG/EDA-4)D4 e (d) (OG/EDA-4)D24. Fonte: O autor.

Analisando estatisticamente os resultados de rugosidade das quatro membranas através da ANOVA, percebe-se que há uma diferença significativa entre as médias porque o valor-p determinado foi de $7,07 \times 10^{-5}$, menor que 0,05. Entretanto, para avaliar quais médias diferem-se entre si realizou-se o teste de Tukey, cujos resultados da diferença entre as médias para cada grupo são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Diferença entre as médias de rugosidade para cada par de membrana considerando uma diferença mínima significativa (dms) de 15,43. Fonte: O autor.

<i>dms</i> = <u>15,43</u>	Diferença absoluta entre as médias
AL e (OG/EDA-2)D4	21
AL e (OG/EDA-4)D4	37,92
AL e (OG/EDA-4)D24	43,98
(OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D4	16,92
(OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D24	22,98
(OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24	6,06

Analisando a Tabela 11 percebe-se que a diferença absoluta entre as médias de cada par é superior a dms de 15,43, indicando que as médias diferem-se entre si, com exceção do par (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24, cuja diferença entre as médias foi inferior a dms. Logo, pode-se concluir que a deposição de OG diminui a rugosidade média da superfície

externa do substrato e o tempo de imersão na solução de dopamina não interfere na rugosidade das membranas de OG. Analisando (OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D4, infere-se que quanto maior o tempo de sucção no vácuo durante o revestimento, maior será a espessura da camada de OG e menos rugosa será a membrana. Na Tabela 12 são comparados os valores de rugosidade obtidos neste trabalho com dados registrados na literatura.

Chen *et al.* (2018a) produziram fibras ocas de alumina e obtiveram uma membrana com rugosidade de 94,41 nm, um pouco menor que a rugosidade encontrada neste estudo de $121,30 \pm 3,63$ nm. A origem dessa discrepância provavelmente está na morfologia da fibra que é alterada principalmente de acordo com a composição da suspensão cerâmica, parâmetros de extrusão e temperatura de sinterização. Entretanto, Terra *et al.* (2016) produziram fibras ocas de alumina com rugosidade de 125,72 nm, muito próximo do valor encontrado neste trabalho.

Ribeiro *et al.* (2022) utilizaram fibras ocas de espinélio revestidas com OG para realizar permeância de hidrogênio e também observaram uma redução da rugosidade da superfície externa do substrato após o revestimento com OG. Cardoso (2023) utilizou membranas de OG/EDA para reter fármacos de soluções aquosas. A autora utilizou uma fibra oca de alumina produzida pela mesma metodologia deste trabalho e obteve uma rugosidade de 118,6 nm, muito próxima do valor encontrado neste estudo de $121,30 \pm 3,63$ nm. Ademais, a autora trabalhou com diferentes concentrações de OG e observou que a medida em que se aumenta a concentração, a camada de OG aumenta e, conseqüentemente, a rugosidade da superfície externa do substrato diminui; fato também observado neste estudo.

Na contextura das membranas, a rugosidade da superfície exerce influência nas interações entre a superfície e os constituintes da corrente de alimentação. Isso ocorre devido ao impacto da aspereza na área superficial, no transporte através da membrana, na hidrofiliabilidade e nas interações de caráter ácido-base (Johnson *et al.*, 2019). A rugosidade superficial desempenha um papel crucial na caracterização das membranas, pois está intrinsecamente ligada ao desgaste do material e à incrustação. Superfícies mais lisas geralmente apresentam menor propensão ao acúmulo de depósitos, uma vez que oferecem uma área reduzida para a deposição de incrustações (Hashino *et al.*, 2011; Johnson *et al.*, 2019; Park *et al.*, 2005).

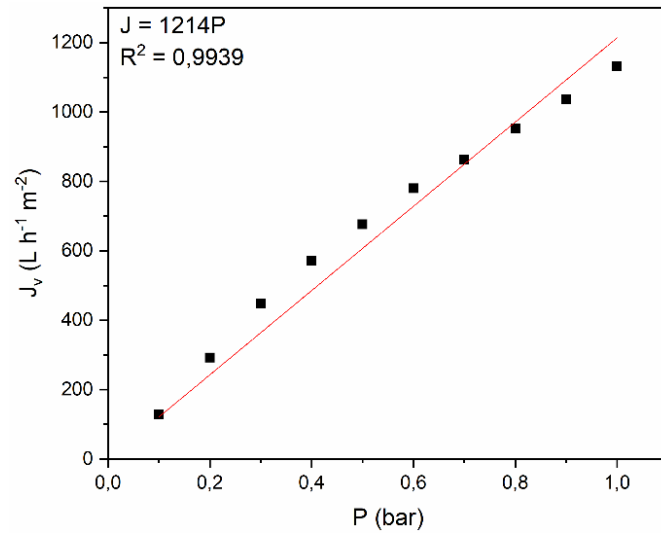
Tabela 12. Comparação dos valores de rugosidades das membranas com dados da literatura.
Fonte: O autor.

Referência	Substrato	Concentração de OG (g/L)	Rugosidade (nm)
Chen <i>et al.</i> (2018a)	Fibra oca de alumina	-	94,41
Ribeiro <i>et al.</i> (2022)	Fibra oca de espinélio	-	180
Cardoso (2023)	Fibra oca de alumina	-	118,6
Terra <i>et al.</i> (2016)	Fibra oca de alumina	-	125,72
Este trabalho	Fibra oca de alumina	-	121,30 ± 3,63
Ribeiro <i>et al.</i> (2022)	Fibra oca de espinélio	1	76,06
Cardoso (2023)	Fibra oca de alumina	0,025	96,43
Cardoso (2023)	Fibra oca de alumina	0,050	79,90
Cardoso (2023)	Fibra oca de alumina	0,075	42,32
		0,03 (OG/EDA-2)D4	100,30 ± 8,67
Este trabalho	Fibra oca de alumina	0,03 (OG/EDA-4)D4	83,38 ± 2,25
		0,03 (OG/EDA-4)D24	77,32 ± 6,77

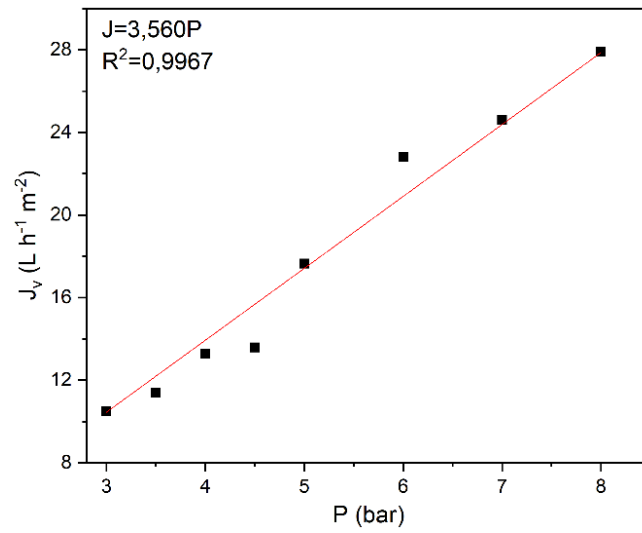
A permeância hidráulica (PWP) foi medida com o intuito de estimar a permeabilidade de água pelas membranas. Os resultados estão expressos na Figura 36 e na Tabela 14. Para todas as membranas utilizadas neste trabalho percebe-se um ajuste linear satisfatório do fluxo em função da pressão de acordo com a lei de Darcy.

A permeância de água pela fibra oca de alumina sem revestimento com OG foi avaliada em um intervalo de pressão de 0,1 a 1 bar, estando de acordo com a característica de microfiltração destas fibras, com poros de aproximadamente 0,2 µm na camada esponjosa (Bindes *et al.*, 2020). A literatura apresenta diferentes valores para permeância de água em fibras ocas de alumina, conforme apresentado na Tabela 14, a depender da morfologia da membrana. O valor de permeância de água da fibra utilizada neste trabalho está de acordo com o valor reportado por Terra *et al.* (2016 e 2018) e Bindes *et al.* (2020) para fibras oca de alumina com características morfológicas semelhantes.

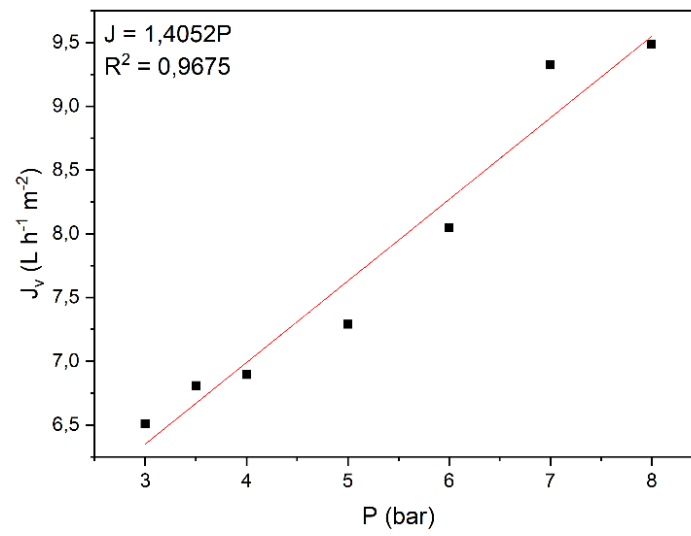
Conforme resultados apresentados na Figura 36 e Tabela 14, após o processo de revestimento com OG há uma queda na permeância de água das fibras, indicando que o OG promoveu uma resistência ao fluxo de água nas membranas. No entanto, esse comportamento já era esperado e está coerente com os resultados encontrados na literatura, conforme apresentado na Tabela 14.



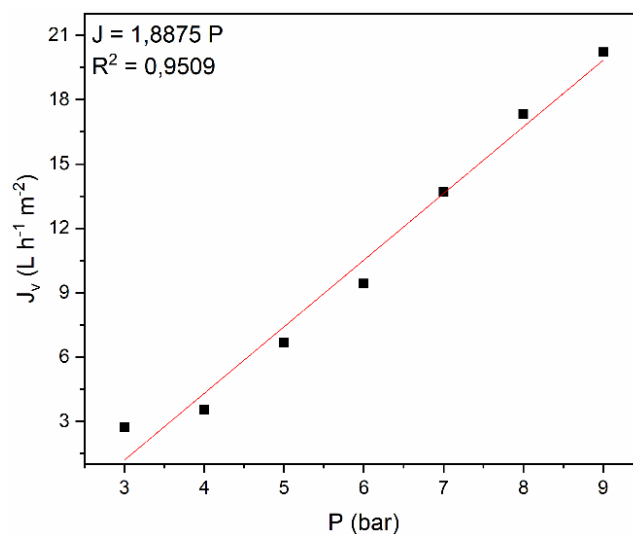
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 36. Ajuste linear para determinação das permeâncias hidráulicas de (a) AL, (b) (OG/EDA-2)D4, (c) (OG/EDA-4)D4 e (d) (OG/EDA-4)D24. Fonte: O autor.

Para avaliar se as permeâncias hidráulicas das membranas (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24, registradas na Tabela 14, são estatisticamente diferentes utilizou-se os testes de hipóteses: ANOVA e Tukey para $p \leq 0,05$. O valor-p obtido através da ANOVA foi igual a $3,16 \times 10^{-5}$, inferior a 0,05. Sendo assim, a hipótese nula foi recusada, concluindo-se que as médias avaliadas são estatisticamente diferentes. Sendo assim, adotou-se o teste de Tukey para avaliar quais médias diferem-se entre si, conforme pode ser visualizado na Tabela 13.

Tabela 13. Diferença entre as médias de permeância hidráulica para cada par de membrana considerando uma diferença mínima significativa (dms) de 0,005. Fonte: O autor.

$dms = 0,005$	Diferença absoluta entre as médias
(OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D4	0,022
(OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D24	0,017
(OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24	0,004

Com base nos dados apresentados na Tabela 13, é possível inferir que as membranas (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24 demonstram uma semelhança estatística, uma vez que a discrepância entre as médias dos valores de PWP é inferior a dms de 0,005. Consequentemente, conclui-se que a variação no tempo de imersão na solução de dopamina, entre 4 e 24 horas, não exerce influência no processo de revestimento, resultando na não alteração significativa da permeabilidade da membrana.

Por outro lado, observou-se que o tempo de revestimento impacta a permeância hidráulica. Isso é evidenciado pela diferença significativa entre as médias das membranas revestidas em 2 e 4 minutos, superior ao valor da dms. Este resultado sugere uma influência substancial do tempo de revestimento na permeabilidade das membranas.

Tabela 14. Comparação dos resultados de permeância hidráulica (PWP) com dados da literatura. Fonte: O autor.

Referência	Substrato	Concentração de OG (g/L)	PWP (L h ⁻¹ m ⁻² kPa ⁻¹)
Terra <i>et al.</i> (2016)	Fibra oca de alumina	-	21,4 - 63,9
Lee <i>et al.</i> (2015)	Fibra oca de alumina	-	54,4 – 86,00
Terra <i>et al.</i> (2019)	Fibra oca de alumina	-	12,58
Bindes <i>et al.</i> (2020)	Fibra oca de alumina	-	9,22
Este trabalho	Fibra oca de alumina	-	12,14 ± 0,06
Zhang <i>et al.</i> (2019)	Membrana plana PVDF	0,01	0,038
Zhang <i>et al.</i> (2021)	Membrana tubular de alumina	0,001 – 0,005	0,021
Kong <i>et al.</i> (2020)	Membrana plana PVDF	0,0025	0,033
		0,03 (OG/EDA-2)D4	0,0356 ± 0,0002
Este trabalho	Fibra oca de alumina	0,03 (OG/EDA-4)D4	0,0141 ± 0,0001
		0,03 (OG/EDA-4)D24	0,0189 ± 0,0035

5.3.2 Avaliação da performance das membranas na remoção de corantes

5.3.2.1 Filtração da solução aquosa contaminada com corante vermelho de congo

Na Tabela 15 são apresentados os resultados de colorimetria das correntes de alimentação, permeado e concentrado das filtrações realizadas com todas as membranas preparadas neste estudo. As quantificações das cores das correntes foram expressas em termos dos parâmetros de luminosidade (L*) e cromaticidade (a* e b*). A luminosidade está relacionada ao quanto uma cor é clara ou escura, sendo que quanto mais clara é a cor, mais próximo de 100% é o valor de L*. Já os parâmetros de cromaticidade a* e b* referem-se às direções das cores, sendo que +a* representa o sentido do vermelho e +b* o sentido do amarelo (Dias *et al.*, 2023).

Analisando os dados da Tabela 15, percebe-se que houve uma pequena remoção do corante vermelho de congo por AL, uma vez que a luminosidade aumentou de $81,59 \pm 0,01$, na corrente de alimentação, para $83,25 \pm 0,06$, no permeado. Essa hipótese é reforçada pelos parâmetros de cromaticidade a^* e b^* , uma vez que houve uma queda nos valores de $33,34 \pm 0,02$ e $20,32 \pm 0,01$ na alimentação, respectivamente, para $30,64 \pm 0,03$ e $17,79 \pm 0,03$, no permeado. Esses valores dos parâmetros de cromaticidade indicam que a corrente de permeado está um pouco mais clara que a corrente de alimentação.

Tabela 15. Análise de colorimetria para AL, (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24. Fonte: O autor.

Membrana	Corrente	L*	a*	b*
AL	Alimentação	$81,59 \pm 0,01$	$33,34 \pm 0,02$	$20,32 \pm 0,01$
	Permeado	$83,25 \pm 0,06$	$30,64 \pm 0,03$	$17,79 \pm 0,03$
	Concentrado	$81,44 \pm 0,04$	$33,67 \pm 0,01$	$20,52 \pm 0,01$
(OG/EDA-2)D4	Alimentação	$81,96 \pm 0,01$	$32,37 \pm 0,01$	$19,88 \pm 0,01$
	Permeado	$93,23 \pm 0,03$	$12,69 \pm 0,02$	$6,15 \pm 0,02$
	Concentrado	$82,14 \pm 0,01$	$32,30 \pm 0,02$	$19,78 \pm 0,00$
(OG/EDA-4)D4	Alimentação	$82,10 \pm 0,02$	$32,90 \pm 0,03$	$20,24 \pm 0,04$
	Permeado	$99,86 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$
	Concentrado	$82,57 \pm 0,02$	$32,17 \pm 0,02$	$19,72 \pm 0,02$
(OG/EDA-4)D24	Alimentação	$81,53 \pm 0,29$	$32,82 \pm 0,03$	$20,52 \pm 0,13$
	Permeado	$99,62 \pm 0,04$	$0,55 \pm 0,00$	$0,33 \pm 0,01$
	Concentrado	$80,90 \pm 2,02$	$26,82 \pm 1,31$	$16,90 \pm 0,39$

No caso de (OG/EDA-2)D4, infere-se que o grau de remoção foi bem maior que no caso de AL, uma vez que houve um aumento considerável no valor de luminosidade (L^*) entre a alimentação e o permeado, de $81,96 \pm 0,01$ para $93,23 \pm 0,03$, respectivamente. Esse aumento indica que a corrente de permeado está muito menos vermelha que a alimentação, conforme pode ser verificado também pela queda do parâmetro de cromaticidade a^* que caiu de $32,37 \pm 0,01$ para $12,69 \pm 0,02$. O aumento da taxa de remoção do corante vermelho de congo é graças a contribuição da camada de OG presente em (OG/EDA-2)D4. As membranas (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24 apresentaram as maiores porcentagens de remoção do corante, sendo que o permeado apresentou luminosidade próxima à da água (100%) e os parâmetros a^* e b^* do permeado são substancialmente menores que da alimentação.

Na Figura 37 é ilustrado o aspecto visual das amostras de alimentação, permeado e concentrado para cada uma das filtrações.

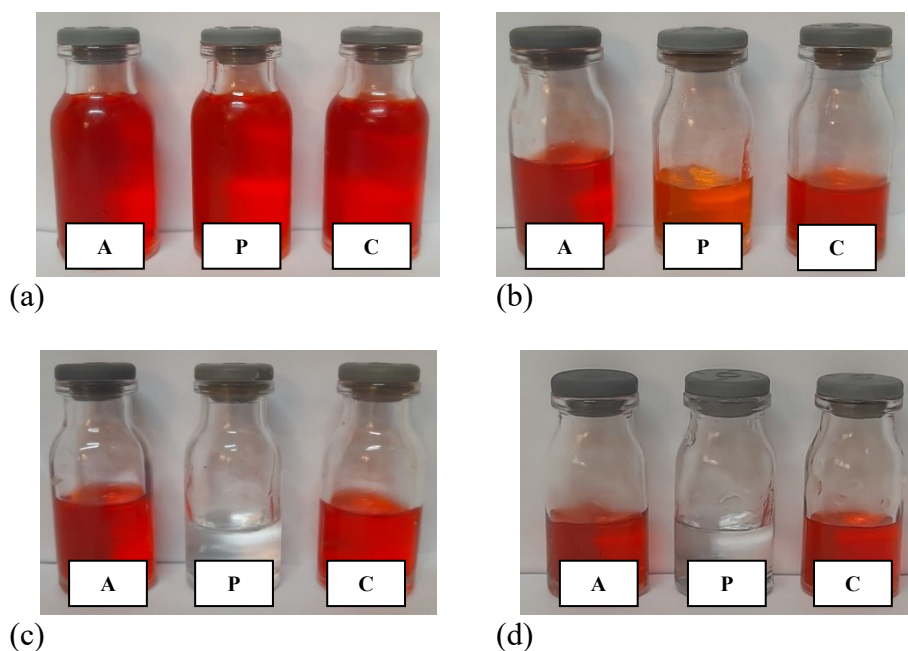


Figura 37. Aspecto visual das correntes de alimentação (A), permeado (P) e concentrado (C), respectivamente, para (a) AL, (b) (OG/EDA-2)D4, (c) (OG/EDA-4)D4 e (d) (OG/EDA-4)D24. Concentração de alimentação do corante vermelho de congo de 100 ppm. Fonte: O autor.

Na Figura 38 é apresentada a porcentagem de remoção (%) do corante vermelho de congo para cada uma das membranas.

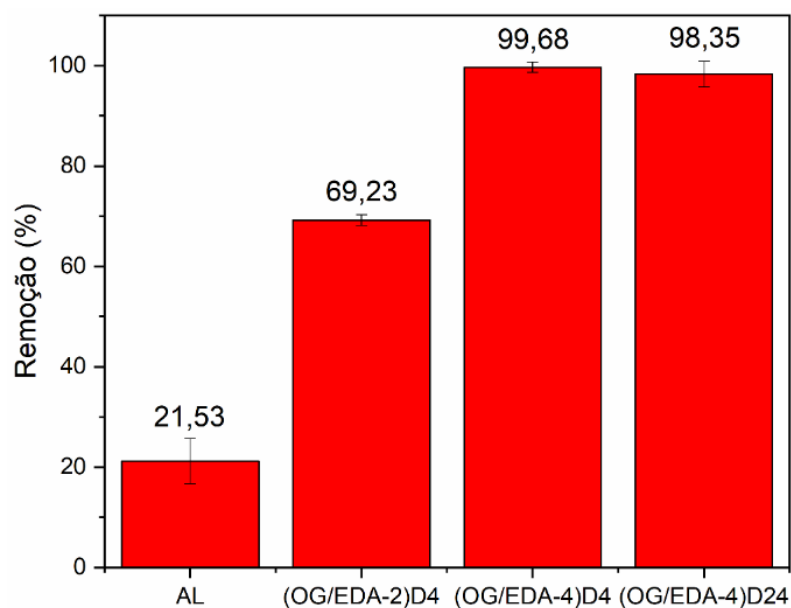


Figura 38. Porcentagem de remoção (%) do corante vermelho de congo para cada uma das membranas. Concentração inicial do corante vermelho de congo de 100 ppm. ΔP de filtração: 0,3 bar para AL e 6 bar para as membranas OG/EDA. Tempo de filtração: 300 min. Fonte: O autor.

Pela Tabela 16 verifica-se que os resultados encontrados para (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24 são similares aos dados registrados na literatura para remoção do corante vermelho de congo por membranas de nanofiltração compósitas de OG.

Tabela 16. Comparação da porcentagem de remoção de (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24 com membranas de OG relatadas na literatura. Fonte: O autor.

Referência	Substrato	Agente Reticulante	Classificação	Remoção (%)
Chen <i>et al.</i> (2022)	PES	PDA e H ₂ O ₂	Nanofiltração	> 88,3
Long <i>et al.</i> (2022)	Acetato de Celulose	CHZ	Nanofiltração	> 99
Zhang <i>et al.</i> (2019a)	PVDF	S-OG	Nanofiltração	99,9
Yu <i>et al.</i> (2023)	PVDF	EDA e OSA	Nanofiltração	> 99
Yu <i>et al.</i> (2021b)	PVDF	SA e íons de cálcio	Nanofiltração	>99
Yang <i>et al.</i> (2023)	Acetato de Celulose	gC ₃ N ₄	Nanofiltração	> 69,1
Wang <i>et al.</i> (2022)	PES	MPNs e Poliamida	Nanofiltração	100
Este trabalho	Alumina	EDA	-	98,35 - 99,68

Segundo Long *et al.* (2022), essa alta rejeição do corante vermelho de congo deve-se ao fenômeno de peneiração molecular na membrana. As moléculas desse corante apresentam dimensões em torno de $1,34 \times 1,07$ nm, cujas largura e altura são superiores ao espaçamento entre as camadas do OG, o que faz com que essas moléculas fiquem retidas pela membrana, conforme pode ser visualizado na Figura 39. Portanto, devido ao tamanho significativo de suas moléculas, estas são prontamente bloqueadas pelo espaçamento entre as camadas do OG. Além disso, por ser classificado como um corante aniônico, as moléculas do vermelho congo exibem uma carga semelhante à da membrana, uma vez que em meio aquoso, o OG assume uma carga negativa devido à desprotonação dos grupos carboxila. Dessa forma, é válido ressaltar que o fenômeno de adsorção não desempenha um papel relevante no processo de separação, sendo o peneiramento molecular o principal mecanismo operante.

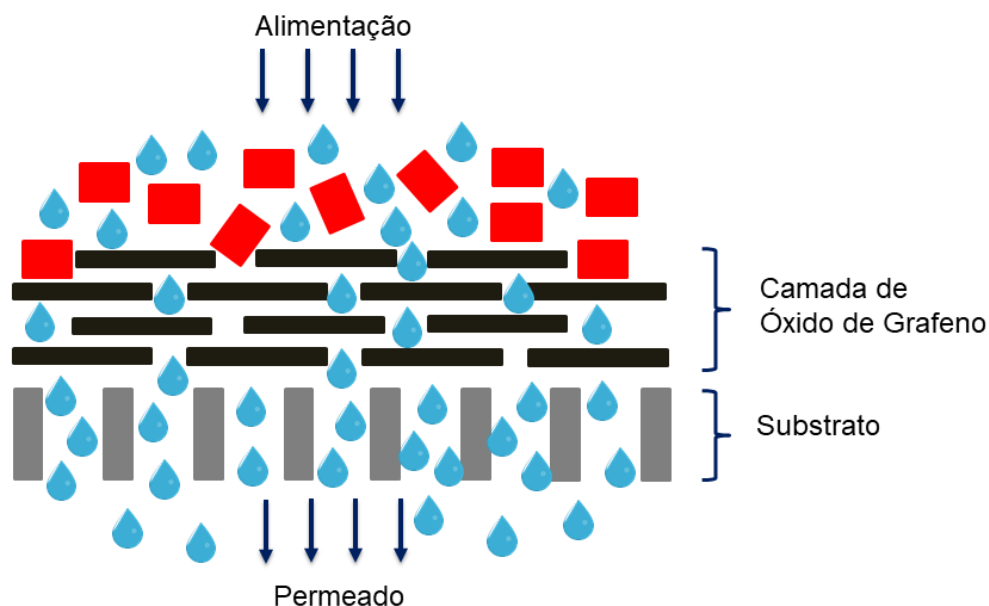


Figura 39. Esquema ilustrativo do processo de filtração do corante vermelho de congo. Fonte: O autor.

Na Figura 40 é apresentado o decaimento do fluxo de permeado normalizado (J/J_0) em relação ao tempo para AL e para as membranas revestidas com OG/EDA para filtrações da solução contaminada com o corante vermelho de congo na concentração de 100 ppm.

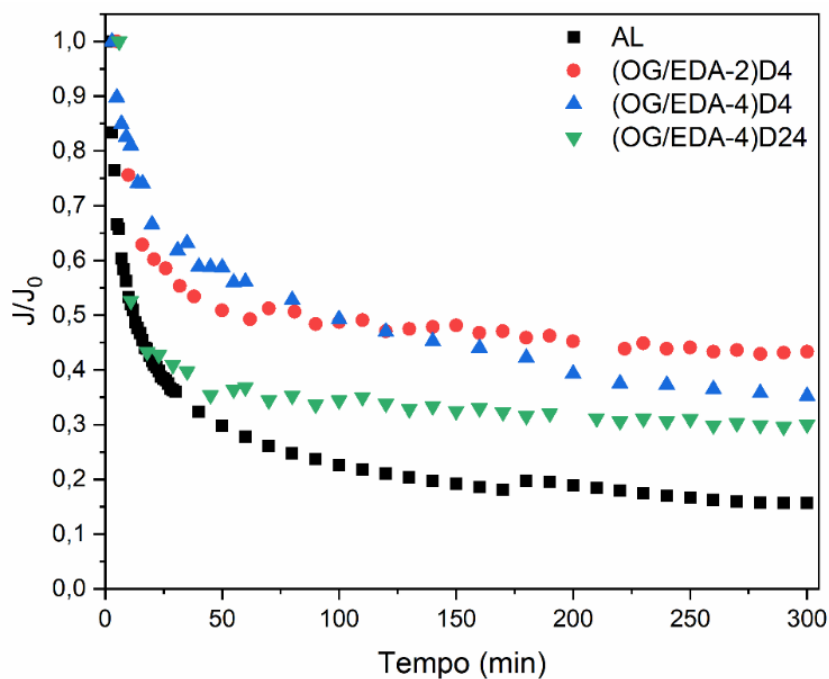


Figura 40. Decaimento do fluxo de permeado de AL, na pressão de 0,3 bar, e das membranas revestidas (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24, na pressão de 6 bar. Concentração do corante vermelho de congo: 100 ppm. Fonte: O autor.

Analisando a Figura 40 observa-se que o decaimento do fluxo de permeado ao longo do tempo de filtração ocorre até atingir o estado estacionário e isso acontece porque, à medida em que o processo ocorre, as partículas de corante são retidas e acumuladas no meio filtrante, causando um entupimento dos poros da membrana. Essa alta concentração de moléculas retidas na membrana reduz a velocidade do fluxo.

O fluxo de permeado estabilizado para AL foi de $47,83 \pm 1,54 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Após o processo de revestimento há uma queda considerável no fluxo do processo pelo fato da camada de OG aumentar a resistência ao fluxo, conforme pode ser visualizado na Tabela 18, em que a resistência total (R_T) das membranas revestidas com OG é superior a resistência da fibra oca pura de alumina, o que provoca essa queda nos fluxos de permeado. A camada de OG afetou também a recuperação de permeado, uma vez que após 300 minutos de filtração foi possível recuperar apenas 1,23%, 1,21% e 1,00% de permeado com as membranas (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24, respectivamente, cerca de 20x menos do que a recuperação alcançada com a fibra AL (23,16%) no mesmo tempo de filtração. Entretanto, essas quedas no fluxo e recuperação de permeado já eram esperadas, uma vez que AL trata-se de uma fibra de microfiltração e, após o revestimento, as membranas resultantes (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24 tornam-se mais fechadas aproximando-se do comportamento de membranas de ultra e nanofiltração. Sendo assim, para alcançar recuperações de permeado mais elevadas com as membranas de OG recomenda-se adotar mais de uma fibra no processo de separação.

Ademais, pode-se aferir que as membranas de OG, apesar de terem sido projetadas em diferentes condições, apresentam um comportamento similar em relação aos mecanismos de incrustação, uma vez que os fluxos estabilizados das três membranas foram muito próximas, sendo que (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24 atingiram o estado estacionário em $2,45 \pm 0,01$, $2,34 \pm 0,03$ e $1,87 \pm 0,01 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 18. Analisando estatisticamente as médias dos fluxos de (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24, evidencia-se que os fluxos estabilizados, apesar de serem valores próximos, são distintos estatisticamente. Isso porque o valor-p obtido na ANOVA foi de $5,03 \times 10^{-8}$, inferior a significância de 0,05, e a diferença entre as médias de cada par de membrana, conforme Tabela 17, é superior a dms de 0,0005, estimada pelo Teste de Tukey. Portanto, é possível afirmar que o processo de incrustação nas três membranas é semelhante, no entanto, nota-se uma leve intensificação no entupimento das membranas revestidas em 4 minutos, atribuível à ligeira redução dos fluxos estabilizados de (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24 em comparação com o fluxo de (OG/EDA-2)D4.

Tabela 17. Diferença entre as médias dos fluxos para cada par de membrana de OG considerando uma diferença mínima significativa (dms) de 0,0005. Fonte: O autor.

<i>dms</i> = 0,0005	Diferença absoluta entre as médias
(OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D4	0,108
(OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D24	0,574
(OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24	0,466

A Tabela 18 apresenta os fluxos estabilizados de cada membrana e as resistências hidráulicas calculadas com base nas Equações de 4 – 6.

Tabela 18. Fluxos em estado estacionário e resistências hidráulicas - Resistência da membrana (R_M), resistência à incrustação (R_F), representada pelas resistências de formação de torta (R_C) e de bloqueio dos poros (R_P), e resistência total (R_T). Fonte: O autor.

Membrana	Fluxo ($L\ h^{-1}\ m^{-2}$)	Resistências ($10^{15}\ m^2\ m^{-3}$)			
		R_M	R_F		R_T
			R_C	R_P	
AL	$47,83 \pm 1,54$	0,0002	0,0032	0,0012	0,00457
(OG/EDA-2)D4	$2,45 \pm 0,01$	0,09		0,87	0,96
(OG/EDA-4)D4	$2,34 \pm 0,03$	0,26		1,19	1,45
(OG/EDA-4)D24	$1,87 \pm 0,01$	0,09		1,28	1,37

De acordo com a Tabela 18, a resistência que possui maior contribuição para a filtração com AL é a de incrustação (R_F), representando cerca de 95,6% da resistência total. Esse comportamento se reproduziu para as membranas de OG em que a incrustação representou cerca de 90,6%, 82,1% e 93,4% da resistência total de (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24, respectivamente.

Para identificar quais mecanismos contribuem mais para as incrustações nas membranas adotou-se o modelo de Hermia, cujos valores do coeficiente de correlação (R^2) dos ajustes lineares são apresentados na Tabela 19. O objetivo dessa análise foi avaliar, a partir do coeficiente de correlação R^2 , qual mecanismo explica melhor o tipo de incrustação nas membranas.

Os resultados da Tabela 19 indicam que o modelo que mais se ajustou aos dados experimentais, de todas as fibras, foi o de formação de torta. Vela *et al.* (2008) verificaram em seu estudo que os modelos de formação de torta e bloqueio intermediário ajustam melhor os

dados quando se tratam de fluxos em membranas cerâmicas de microfiltração, coerente com o resultado encontrado com AL. Além disso, Hermia (1985) afirma que ao realizar a alimentação perpendicularmente à superfície da membrana, as partículas em suspensão vão se acumulando, gerando uma “torta” de filtração e uma queda no fluxo do processo, coerente com os resultados encontrados neste estudo já que todos os ensaios foram operados no modo *dead-end*. Os ajustes lineares de cada modelo são apresentados no Apêndice D.

Tabela 19. Coeficientes de correlação (R^2) dos ajustes lineares segundo o modelo matemático de Hermia. Fonte: O autor.

Modelo	Membrana			
	AL	(OG/EDA-2)D4	(OG/EDA-4)D4	(OG/EDA-4)D24
Formação de Torta	<u>0,9793</u>	<u>0,7875</u>	<u>0,9830</u>	<u>0,8215</u>
Bloqueio Intermediário	0,9259	0,6957	0,9420	0,7455
Bloqueio padrão	0,8740	0,6419	0,9076	0,7010
Bloqueio completo	0,8006	0,5842	0,8639	0,6530

Na Figura 41 é apresentado a relação do percentual de remoção e fluxo de permeado estabilizado das membranas de OG.

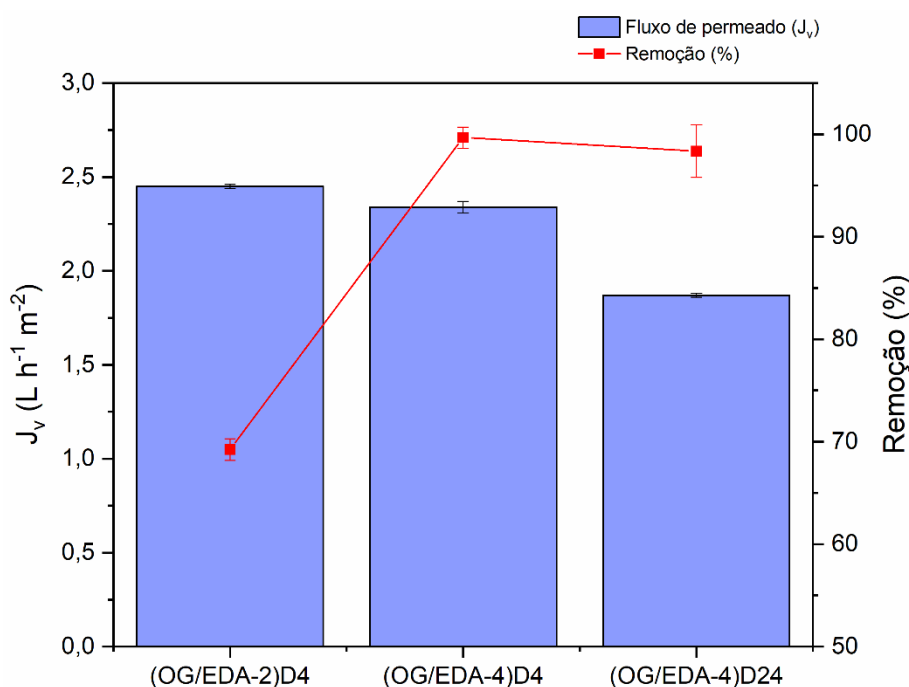


Figura 41. Comparação dos dados de fluxo de permeado e remoção (%) entre as membranas (OG/EDA-2)D4, (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24. Fonte: O autor.

Analisando os dados da Figura 41 percebe-se que, dentre as membranas de OG, a membrana (OG/EDA-2)D4 apresentou o menor percentual de remoção. Isso ocorreu porque um tempo reduzido de revestimento no vácuo não é capaz de formar uma camada homogênea de OG no substrato. Isso implica que algumas regiões da fibra produzida ficaram com ausência ou pouca quantidade de OG/EDA, por onde passaram as moléculas de corante e resultou na remoção de $69,23 \pm 1,05\%$. Esse comportamento não se repetiu em (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24 porque o tempo de revestimento de OG no vácuo foi maior, de 4 min.

Quanto à influência do tempo de imersão do substrato na solução de dopamina, a análise dos dados de caracterização das fibras (OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24 não revelou diferenças substanciais nas propriedades estruturais das membranas, como a espessura da camada de OG, rugosidade e permeância hidráulica. Diante desse cenário, a escolha de um período de imersão de 24 horas não se justifica, visto que a membrana (OG/EDA-4)D4, fabricada com apenas 4 horas de imersão na solução de dopamina, apresentou desempenho comparável à (OG/EDA-4)D24, que passou 24 horas no processo de imersão. Portanto, a opção pela membrana (OG/EDA-4)D4 foi adotada para a avaliação da remoção de outros corantes.

5.3.2.2 Filtração da solução aquosa contaminada com corantes de classificações distintas.

A Figura 42 apresenta os dados de fluxo de permeado (J_v) e porcentagem de remoção (%) para os corantes: vermelho de congo (azo, aniônico), violeta cristal (triarilmetano, catiônico) e remazol blue (antraquinona, aniônico). As filtrações foram realizadas com (OG/EDA-4)D4.

Analisando os dados da Figura 42 percebe-se que a membrana (OG/EDA-4)D4 também apresentou um comportamento satisfatório para os corantes violeta cristal e remazol blue, resultando em percentuais de remoção de $98,80 \pm 0,04\%$ e $90,89 \pm 2,02\%$, respectivamente. Long *et al.* (2022) também avaliaram a remoção dos corantes vermelhos de congo e violeta cristal através de uma membrana de OG modificado por carboidrazida. Neste estudo, os autores também obtiveram percentuais de remoção próximo a 100% para ambos os corantes.

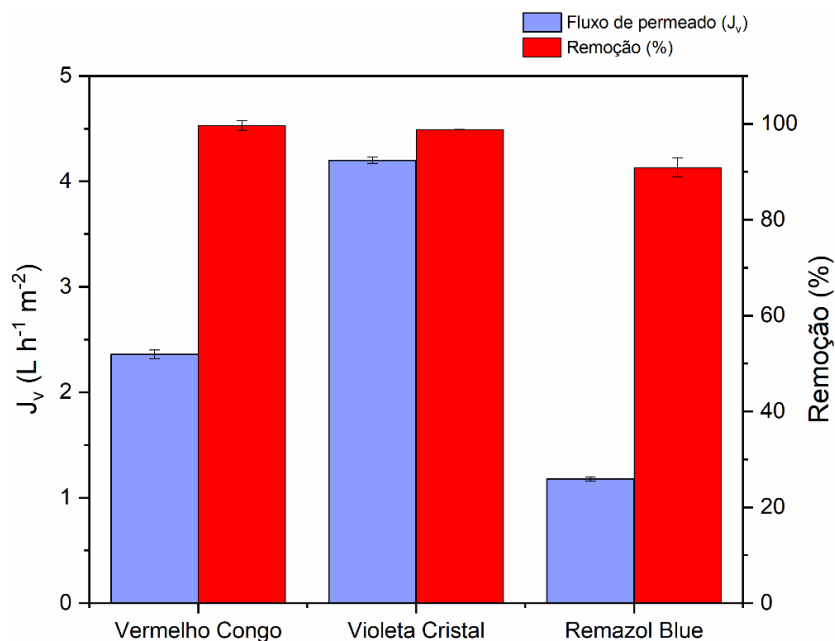


Figura 42. Relação de fluxo de permeado e remoção dos corantes vermelho de congo, violeta cristal e remazol blue através da membrana (OG/EDA-4)D4. Concentração inicial do corante vermelho de congo de 100 ppm. Concentração inicial do corante violeta cristal de 5 ppm. Concentração inicial do corante remazol blue de 15 ppm. ΔP de filtração: 6 bar. Tempo de filtração: 300 min. Fonte: O autor.

Apesar do violeta cristal apresentar uma massa molar muito inferior ao corante vermelho de congo, os autores explicam que a sua remoção acontece, principalmente, devido ao formato triangular das suas moléculas, que são mais difíceis de passar pelos canais do OG.

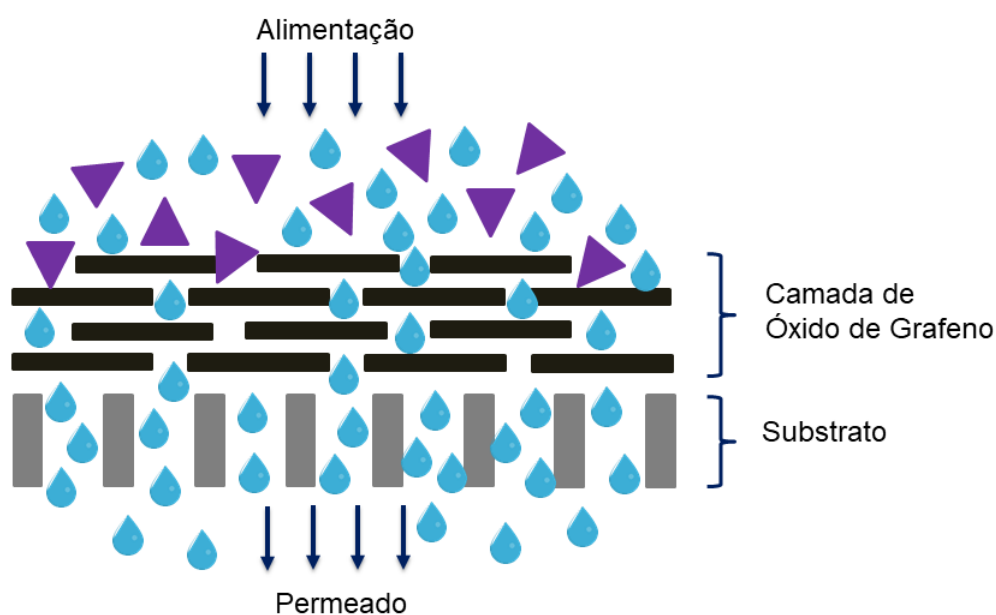


Figura 43. Esquema ilustrativo do processo de filtração do corante violeta cristal. Fonte: O autor.

Além disso, a dimensão dessas moléculas é de $2 \times 2 \times 2$ nm, muito maior que o espaçamento entre camadas da membrana de OG, fazendo com que as moléculas sejam bloqueadas com facilidade, conforme pode ser visualizado na Figura 43.

Outra razão para a alta taxa de remoção ao corante violeta cristal deve-se à carga negativa existente nas membranas de OG em água, devido à desprotonação dos grupos carboxila. Assim, como o violeta cristal é um corante catiônico, suas moléculas carregadas positivamente são atraídas pela membrana através de interações eletrostáticas (Long *et al.*, 2022).

O corante remazol blue é um corante aniônico, assim como o vermelho de congo, e apresentou uma taxa de remoção um pouco menor, de $90,89 \pm 2,02\%$. Isso aconteceu porque, assim como o corante vermelho de congo, a sua remoção acontece através de peneiramento molecular, mas a sua massa molar é inferior à do vermelho de congo, o que explica essa leve queda no percentual de remoção. A Figura 42 ilustra o processo de separação do corante remazol blue.

Os valores de fluxo de permeado para os corantes vermelho de congo, violeta cristal e remazol blue foram, respectivamente, $2,36 \pm 0,04$, $4,2 \pm 0,03$ e $1,18 \pm 0,02$ L h⁻¹ m⁻². Em termos de fluxo, observa-se diferenças entre os valores, indicando que a taxa de incrustação não foi equivalente para todos os processos. Isso aconteceu devido as diferentes concentrações de alimentação adotadas para cada solução de corante.

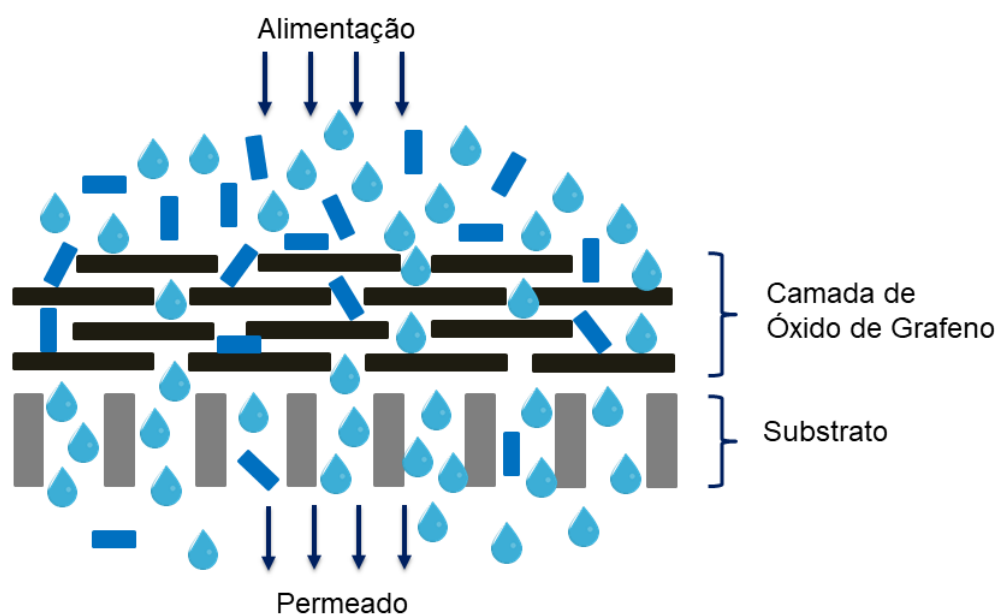


Figura 44. Esquema ilustrativo do processo de filtração do corante remazol blue. Fonte: O autor.

A solução contaminada com corante violeta cristal apresentou o maior fluxo de permeado, no entanto a sua concentração de alimentação foi a menor de todas (5 ppm). Logo, menos partículas ficaram aderidas nas camadas de OG, resultando em um menor entupimento dos poros da membrana. A filtração do corante remazol blue resultou no menor fluxo de permeado, de $1,18 \pm 0,02 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Isso porque, assim como o corante vermelho de congo, esse corante possui cargas negativas e a sua separação ocorre por peneiramento molecular. No entanto, por possuir uma massa molar menor, suas moléculas passaram pelas camadas de OG obstruindo a rota de transporte da água, mesmo estando em uma concentração de alimentação menor que a solução de vermelho de congo (Long *et al.*, 2022). Sendo assim, acredita-se que partículas do corante remazol blue ficaram aprisionadas entre as camadas de OG e entre os poros do substrato de alumina, o que resultou em uma maior incrustação e, consequentemente, um menor percentual de remoção.

5.3.3 Contribuição da adsorção no processo de separação

Para avaliar a contribuição do fenômeno adsorção na remoção dos corantes pela (OG/EDA-4)D4, o módulo com a membrana ficou em contato com as três matrizes nas mesmas condições dos ensaios de filtração, mas sem pressurização. A Tabela 20 apresenta as concentrações das soluções antes (C_0) e depois (C) do processo de adsorção, além da porcentagem de remoção (%).

Tabela 20. Porcentagem de remoção (%) e concentrações das soluções antes (C_0) e depois (C) do processo de adsorção. Fonte: O autor.

Corante	C_0 (ppm)	C (ppm)	Remoção (%)
Vermelho Congo	$100,39 \pm 1,37$	$99,26 \pm 0,80$	$1,12 \pm 0,55$
Violeta Cristal	$5,43 \pm 0,07$	$4,55 \pm 0,23$	$16,10 \pm 3,25$
Remazol Blue R	$15,23 \pm 0,01$	$15,12 \pm 0,02$	$0,67 \pm 0,14$

Os dados da Tabela 20 indicam que, entre os três corantes avaliados, apenas o violeta cristal apresenta uma contribuição perceptível do fenômeno de adsorção em seu processo de remoção. De fato, o corante violeta cristal é classificado como catiônico, caracterizado por possuir carga positiva. Conforme mencionado anteriormente, as membranas de OG em meio aquoso exibem uma carga negativa resultante da desprotonação dos grupos carboxila. Nesse

cenário, as moléculas do corante, carregadas positivamente, são atraídas pela membrana carregada negativamente, como evidenciado por Long *et al.* (2022). No entanto, tal atração não se verifica no caso dos corantes vermelho congo e remazol blue R, uma vez que, ao contrário do violeta cristal, esses corantes são aniônicos, compartilhando, assim, a mesma carga da membrana de OG. Apesar de evidenciar sua participação no processo de remoção, conforme indicado pela porcentagem de remoção na Tabela 20, é perceptível que a adsorção não desempenha um papel preponderante na separação do corante violeta cristal, dado que a retenção foi apenas de $16,10 \pm 3,25\%$. Dessa forma, conclui-se que o fenômeno que exerce a maior influência na separação dos três corantes é o peneiramento molecular.

5.3.4 Avaliação da performance da membrana (OG/EDA-4)D4 na retenção do sal MgSO_4

Na Figura 45 é ilustrado o decaimento do fluxo de permeado ao longo do tempo de filtração da solução contaminada com sulfato de magnésio (MgSO_4). O experimento foi conduzido utilizando a membrana (OG/EDA-4)D4 sob uma pressão de 5 bar e com a solução salina em uma concentração de 2000 ppm.

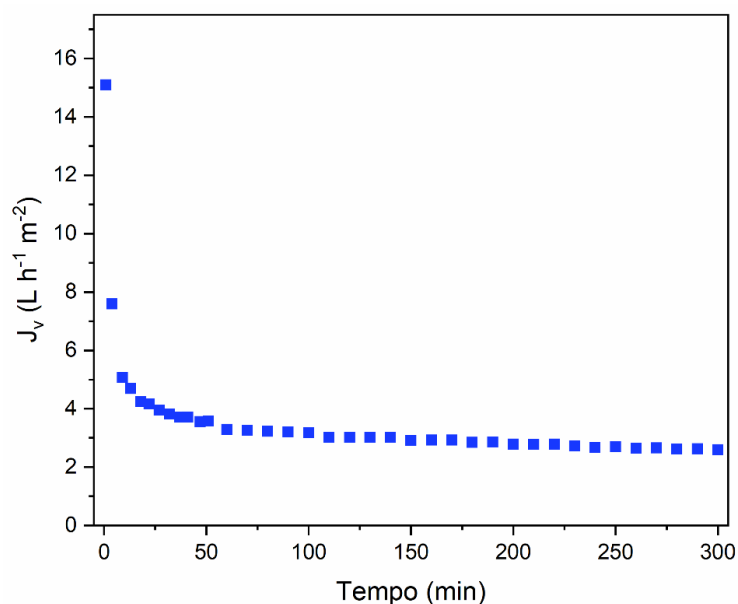


Figura 45. Decaimento do fluxo de permeado ao longo do tempo de filtração da solução de sulfato de magnésio (MgSO_4) com a membrana (OG/EDA-4)D4. Concentração: 2000 ppm. $\Delta P=5$ bar. Fonte: O autor.

O ensaio foi realizado com o intuito de caracterizar a membrana quanto à nanofiltração. O fluxo estabilizado de permeado foi de $2,64 \pm 0,03 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e a taxa de retenção do MgSO_4 foi de $20,19 \pm 0,91\%$. Os resultados referentes à retenção de MgSO_4 por membranas de óxido de grafeno estão apresentados na Tabela 21, conforme registros encontrados na literatura.

Tabela 21. Retenção (%) de MgSO_4 com membranas de OG relatadas na literatura. Fonte: O autor.

Referência	Substrato	Agente reticulante	Retenção (%)
Deng <i>et al.</i> (2021)	PES	GOH	36,8
Zhan <i>et al.</i> (2023)	PVP	PA	10
Zhang <i>et al.</i> (2022)	PVP	Gr	32,6
Zhang <i>et al.</i> (2019)	PVDF	-	20
Chen <i>et al.</i> (2018b)	Nylon	-	41,82
Este trabalho	Alumina	EDA	20,19

A compreensão da rejeição de sais pelas membranas de nanofiltração pode ser explicada utilizando a teoria da exclusão de Donnan e o conceito de impedimento estérico. Nesse contexto, a membrana, que realiza a troca de íons, bloqueia a passagem de espécies carregadas com carga semelhante à dos íons fixos presentes em sua estrutura, sendo esse fenômeno denominado exclusão de Donnan (Deng *et al.*, 2021). No caso do MgSO_4 , a sua retenção é baixa em membranas de OG porque os íons Mg^{2+} de carga dupla são adsorvidos pela camada de OG e protegem parcialmente as interações repulsivas entre a superfície da membrana e os íons SO_4^{2-} . Além disso, o raio de hidratação iônica do Mg^{2+} (0,43 nm) e do SO_4^{2-} (0,38 nm) é muito inferior ao espaçamento entre as camadas do OG, o que permite a passagem desses íons pelos canais (Deng *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2022; Zhan *et al.*, 2023). Analisando os dados da Tabela 21, percebe-se que a retenção de MgSO_4 em membranas de OG pode variar de 10 ~ 41,82%, coerente com o resultado alcançado pela membrana (OG/EDA-4)D4, de $20,19 \pm 0,91\%$.

5.3.5 Estudo de reutilização da membrana (OG/EDA-4)D4

A Figura 46 exibe o decréscimo do fluxo de permeado ao longo do tempo para cada ciclo de filtração. O teste de reutilização foi conduzido com o objetivo de avaliar a capacidade de reaproveitamento da membrana (OG/EDA-4)D4 em múltiplos ciclos. Para tal propósito, a solução aquosa contaminada com corante vermelho de congo (100 ppm) foi adotada, e em cada ciclo, a superfície da membrana foi submetida a lavagens consecutivas com álcool isopropílico e água ultrapura (Milli-Q®).

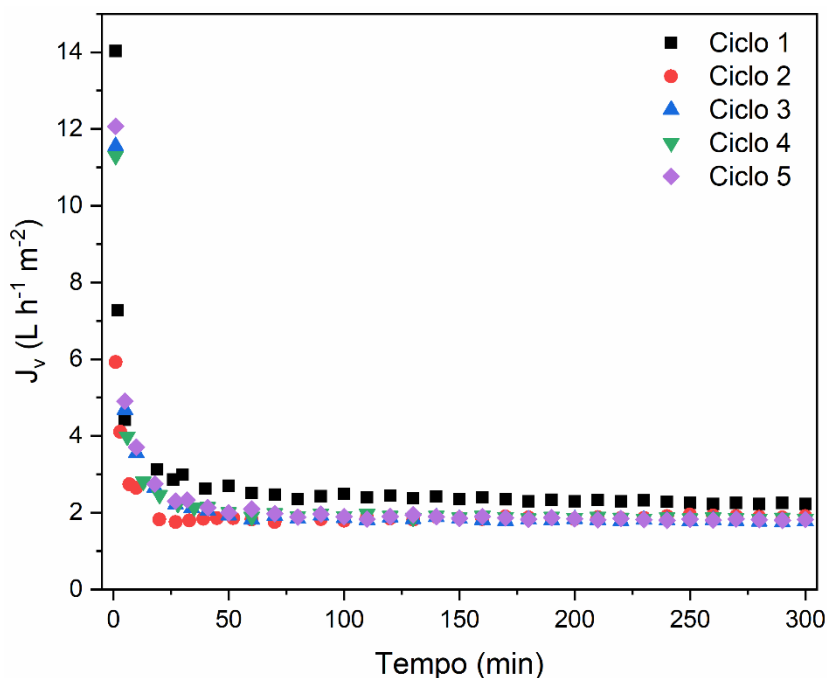


Figura 46. Decaimento do fluxo de permeado ao longo de cada ciclo de filtração com a membrana (OG/EDA-4)D4. Concentração da solução contaminada com corante vermelho de congo: 100 ppm. $\Delta P = 6$ bar. Fonte: O autor

Pela Figura 46 percebe-se que as lavagens com água e álcool isopropílico foram eficientes, uma vez que o fluxo inicial foi reestabelecido a cada lavagem. Além disso, evidencia-se que a estrutura da camada de OG não foi danificada pela lavagem, pois percebe-se na Figura 46 uma reprodutibilidade do decaimento do fluxo em cada ciclo. Essa suposição é corroborada pela porcentagem de remoção (%) do corante vermelho de congo em cada ciclo, apresentada na Figura 46 em conjunto com os fluxos estabilizados de permeado.

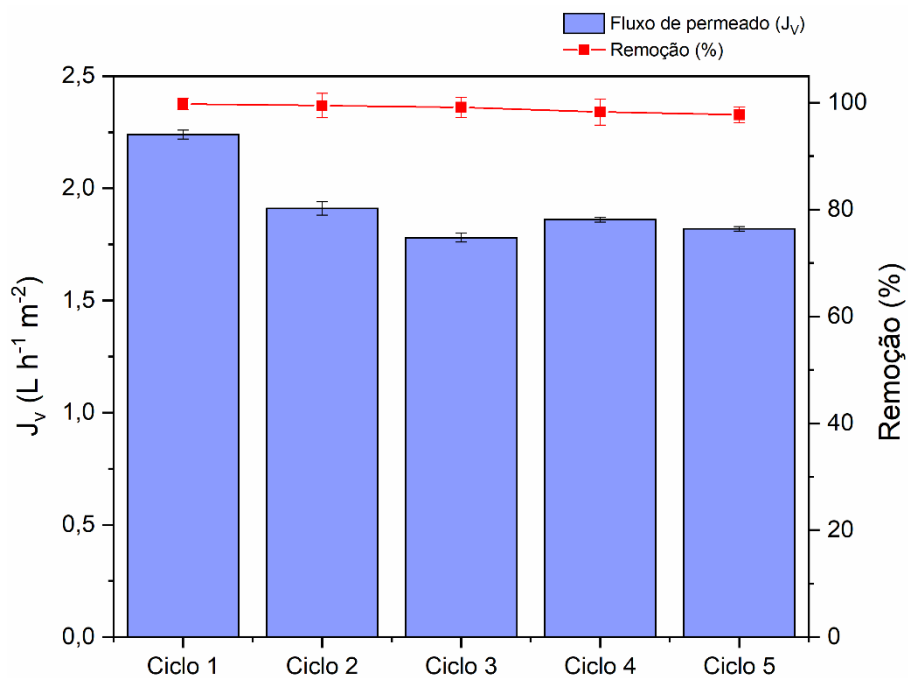


Figura 47. Porcentagem de remoção (%) do corante vermelho de congo e fluxo estabilizado para cada ciclo de filtração com a membrana (OG/EDA-4)D4. Concentração da solução contaminada com corante vermelho de congo: 100 ppm. $\Delta P = 6$ bar.

Analisando a Figura 47 percebe-se que a remoção do corante diminuiu ligeiramente com o aumento do número de ciclos, entretanto manteve-se acima de 97% após 5 filtrações, demonstrando boa estabilidade de adesão do OG no substrato de alumina. Ademais é possível inferir que a queda do fluxo ao longo dos ciclos foi bastante reduzida, partindo de $2,24 \pm 0,02 L h^{-1} m^{-2}$ no primeiro ciclo para $1,82 \pm 0,01 L h^{-1} m^{-2}$ no último ciclo. Isso reforça a eficácia da limpeza e, consequentemente, a capacidade da membrana de ser reutilizada em múltiplos ciclos.

5.3.6 Avaliação da estabilidade da membrana (OG/EDA-4)D4 em soluções ácidas e alcalinas

A membrana (OG/EDA-4)D4 foi mergulhada em soluções ácidas e básicas para avaliar sua estabilidade em diferentes pH, conforme pode ser visualizado na Figura 48. Os resultados demonstram que a membrana apresenta uma alta estabilidade em ambientes ácidos e alcalinos, uma vez que não houve danos e nem descamações após imersão por 75 dias. Isso aconteceu porque o EDA atua como um agente de reticulação, conectando as nanofolhas e

aumentando as forças de interações intercamadas do OG. Ademais, ao reticular o OG com EDA há um esgotamento de parte dos grupos funcionais contendo oxigênio, o que faz com que a hidratação dos grupos hidrofílicos seja inibida (Long *et al.*, 2022).



Figura 48. Teste de estabilidade a longo prazo da membrana (OG/EDA-4)D4 em soluções ácidas e alcalinas. Fonte: O autor.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do que foi discutido neste trabalho, pode-se inferir que a grafita reciclada de LIBs apresentou características próximas de um grafita ideal. Os resultados de DRX e RAMAN comprovaram a estrutura grafitica do material por meio da identificação do pico $2\theta=26,3^\circ$, característico do domínio grafitico sp^2 , e das bandas D, G e 2D. Por meio da análise FRX e EDS, observou-se que o material extraído contém resquícios de metais, como P, Cu, Co, S, Na, Mn, Al, Fe, Ni e Zn, mas todos em pequena quantidade. As imagens MEV mostraram que o material extraído apresenta morfologia similar às grafitas comerciais, com partículas de tamanhos irregulares, que foram quantificadas pela análise granulométrica. Na análise TGA foi possível avaliar a estabilidade térmica de cada uma das amostras de grafita, indicando que a GBAT possui uma menor estabilidade devido a presença de impurezas como O, Cu, Co e F.

Além disso, o uso desse material como fonte de matéria-prima para a produção de OG é uma alternativa de economia circular sustentável, uma vez que o OGBAT sintetizado apresentou todas as características de um OG de qualidade. As análises de FT-IR e UV-Vis comprovaram a oxidação por meio da identificação de funções oxigenadas, a saber: C=O, C-OH, C=C, C-O e C-O-C. Além disso, a análise de DRX comprovou a existência do domínio grafitico sp^3 pelo surgimento do pico $2\theta=10,95^\circ$ e diminuição do pico característico do domínio sp^2 nas amostras de OG. A análise RAMAN comprovou a oxidação pelo aumento da intensidade da banda D. A perda de massa dos OG ocorreu nas faixas de 100°C , 200°C - 250°C e 450°C - 550°C e as microscopias MEV e MET identificaram que as amostras de OG sintetizadas apresentam regiões com dobras e texturas irregulares, características do material. Através da AFM foi possível visualizar as nano folhas de OG, as quais apresentam espessuras na faixa de 1 nm, coerente com dados reportados na literatura.

Em relação a aplicação do OGBAT em membranas cerâmicas para remoção de corantes, o material mostrou-se promissor uma vez que houve um aumento do percentual de remoção do corante vermelho de congo de $21,53 \pm 4,51\%$, com a membrana pura, para $99,68 \pm 1,03\%$ com a membrana (OG/EDA-4)D4. Além disso, como a membrana (OG/EDA-4)D4 apresentou o melhor desempenho na remoção do corante vermelho de congo, utilizou-se ela na remoção dos corantes violeta cristal e remazol blue R, cujos percentuais de remoções foram $98,80 \pm 0,04\%$ e $90,89 \pm 2,02\%$, respectivamente. Para justificar uma aplicação

industrial, foi feito um estudo de reutilização e estabilidade da membrana (OG/EDA-4)D4, a qual apresentou um excelente desempenho. Os resultados obtidos neste estudo validam o uso da grafita reciclada de LIBs como fonte de matéria-prima para produção de OG, o qual pode ser aplicado como material de revestimento em membranas para processos de separação.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Testar a capacidade de remoção da membrana (OG/EDA-4)D4 com outros corantes;
- Estudar a performance da membrana (OG/EDA-4)D4 em soluções contendo misturas de corantes;
- Realizar um estudo em relação a influência do agente reticulante EDA na performance da membrana, avaliando o efeito da agitação e diferentes proporções de OG:EDA com o intuito de aumentar o fluxo;
- Estudar novos materiais como agentes reticulantes;
- Aplicar a membrana de OG/EDA no tratamento de efluentes reais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aba, Nem Farah Diana et al. Graphene oxide membranes on ceramic hollow fibers – Microstructural stability and nanofiltration performance. **Journal Of Membrane Science**, v. 484, p. 87-94, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.001>.

Abdalla et al. Innovative lithium-ion battery recycling: Sustainable process for recovery of critical materials from lithium-ion batteries. **Journal of Energy Storage**, v. 67, p. 1 -22, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107551>.

Aladekomo, J. B.; Bragg, R. H. Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 X-ray diffraction line profiles. **Carbon**, v. 28, n. 6, p. 897–906, 1990. DOI: <https://doi.org/10.1016/0008-6223%2890%2990338-Y>.

Alcaraz, L. et al. Obtaining and Characterization of Highly Crystalline Recycled Graphites from Different Types of Spent Batteries. **Materials**, v. 15, p. 1 – 17, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15093246>.

Alam, S. N. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*, v. 6, p. 1 – 18, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>.

Alkhouzaam, A. et al. Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method. **Ceramics International**, v. 46, n. 15, p. 23997–24007, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.177>.

An, Ye-Chen *et al.* A critical review on graphene oxide membrane for industrial wastewater treatment. **Environmental Research**, v. 223, p. 115409, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115409>

ANA – Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. Usos da água. Disponível em: <https://www.gov.br/ana/pt-br/assuntos/gestao-das-aguas/usos-da-agua>. Acessado em 30 de setembro de 2023.

Arzani, F. A. Análise experimental e modelagem da permeação de hidrogênio em membranas de paládio e de paládio-prata. 2018. 110 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1179>.

Ayele, Abate et al. Phycoremediation of Synthetic Dyes: an effective and eco-friendly algal technology for the dye abatement. **Journal Of Chemistry**, v. 2021, p. 1-14, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1155/2021/9923643>.

Badawy, Sayed M. *et al.* Synthesis of High-Quality Graphene Oxide From Spent Mobile Phone Batteries. **American Institute Of Chemical Engineers: Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 0, n. 0, p. 1-7, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.12362>.

Betancur, A. F. et al. A general strategy for direct synthesis of reduced graphene oxide by chemical exfoliation of grafita. **Materials Chemistry and Physics**, Vol. 218, Pag 51-61, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2018.07.019>.

Bensheng Li, Caibin Wu, Jindong Xu, Die Hu, Tao Zhang, Xin Fang, Jiaqi Tong. One-pot redox synthesis of graphene from waste graphite of spent lithium ion batteries with peracetic acid assistance. **Materials Chemistry and Physics**, volume 241, p. 1 – 7, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122397>.

Bindes, M. M. M. *et al.* Asymmetric Al₂O₃ and PES/Al₂O₃ hollow fiber membranes for green tea extract clarification. **Journal Of Food Engineering**, v. 277, p. 109889, jul. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.109889>.

Bychko, I. et al. Differences in the structure and functionalities of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from graphite with various degrees of graphitization. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 164, p. 1 – 18, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110614>.

Brasil. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA N° 430, DE 13 DE MAIO DE 2011, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 16 de Maio de 2011.

Brasil. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA N° 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005, Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, Complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Diário Oficial da União, Brasília, 18 de Março de 2005.

Cardoso, A. M. de J. M. Membranas compósitas de óxido de grafeno depositadas em fibras ocas cerâmicas para purificação de efluentes contaminados com fármacos. 2023. 84 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2023. DOI: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.68>.

Cançado, L. G. et al. General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 16, p. 1–4, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2196057>.

Cançado, L. G. et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl201432g>.

Chee, D. N. A., et al. The influence of alumina particle size on the properties and performance of alumina hollow fiber as support membrane for protein separation. **Separation And Purification Technology**, v. 250, p. 117147, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117147>.

Chen, X et al. Separation and recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries: Simultaneous recovery of Li and Co in a single step. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 690-697, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.072>.

Chen, Liang-Hsun et al. Nanostructure depositions on alumina hollow fiber membranes for enhanced wetting resistance during membrane distillation. **Journal Of Membrane Science**, v. 564, p. 227-236, 2018a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.011>.

Chen, Long *et al.* High performance graphene oxide nanofiltration membrane prepared by electrospraying for wastewater purification. **Carbon**, v. 130, p. 487-494, 2018b. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.062>.

Chen, J. et al. High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process. **Carbon**, v. 81, n. 1, p. 826–834, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2014.10.033>.

Chen, Xiaoyi et al. Engineering hierarchical nanochannels in graphene oxide membranes by etching and polydopamine intercalation for highly efficient dye recovery. **Chemical Engineering Journal**, v. 433, p. 133593, abr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133593>.

Chen, Yunxuan *et al.* A strategy to alleviate membrane fouling by optimizing the structure of the cake layer formed by flocs deposited directly on the membrane in the ultrafiltration

process through coagulation and nanoscale Fe₃O₄/Fe₃O₄@SiO₂ load. **Journal Of Membrane Science**, v. 680, p. 121729, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121729>.

Cheruiyot, Gilbert K. *et al.* Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Scientific African**, v. 5, p. 1-11, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00116>.

Davis, S. D. A. *et al.* Exploring Carbon's Allotropy: A Pupil-Led Synthesis of Fullerenes from Graphite. **Journal of Chemical Education**, v. 92, p. 1263 – 1265, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/ed500709f>.

Deng, Huihui *et al.* Preparation of high-performance nanocomposite membranes with hydroxylated graphene and graphene oxide. **Journal Of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101945, abr. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101945>.

Dias, W. A. *et al.* Remoção de corante vermelho de congo com membrana cerâmica do tipo fibra oca. In: **Anais do Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia**. Diamantina (MG), Online, 2023. Disponível em: <https://www.even3.com.br/anais/cobicet2023/637724-REMOCAO-DE-CORANTE-VERMELHO-DE-CONGO-COM-MEMBRANA-CERAMICA-DO-TIPO-FIBRA-OCA>. Acesso em: 30/09/2023.

Duarte, Franciele Plotasio *et al.* Vinasse processing by electrodialysis combined with nanofiltration: emphasis on process optimization and environmental sustainability. **Water Science & Technology**, v. 88, n. 10, p. 2677-2693, 2023. IWA Publishing. [http://dx.doi.org/10.2166/wst.2023.355](https://doi.org/10.2166/wst.2023.355).

Dreyer, D. R. *et al.* The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1039/B917103G>.

Ferrari, A.C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095 – 14107, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.

Ferreira, E. P. Produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca utilizando pentóxido de nióbio. 2018. 105 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. DOI: [http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1175](https://doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1175).

Ferreira, E. da S. B., et al. Membranas de fibra oca de diversos materiais e suas aplicações, **Research, Society and Development**, v. 10, n. 1, p. e55910111206, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i1.11206>.

Ganea, Iolanda-Veronica *et al.* Effective Removal of Crystal Violet Dye Using Neoteric Magnetic Nanostructures Based on Functionalized Poly(Benzofuran-co-Arylacetic Acid): investigation of the adsorption behaviour and reusability. **Nanomaterials**, v. 11, n. 3, p. 679, 2021. DOI: [10.3390/nano11030679](https://doi.org/10.3390/nano11030679).

Gao, Y. et al. Graphite regenerating from retired (LFP) lithium-ion battery: Phase transformation mechanism of impurities in low-temperature sulfation roasting process. **Renewable Energy**, v. 204, p. 290-299, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.01.024>.

García, Pablo Marcelo Pérez *et al.* Degradation of synthetic organic dyes in solution by ferrate – hypochlorite or calcium hypochlorite. **Investigacion & Desarrollo**, v. 17, n. 1, p. 43-53, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.23881/idupbo.017.1-4i>.

Guerrero-Contreras, J.; Caballero-briones, F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 153, p. 209–220, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.005>.

Hanafi, Muhammad Farhan *et al.* Reusability study of zirconia catalyst toward photocatalytic degradation of remazol brilliant blue dye. **Materials Today: Proceedings**, v. 31, p. 266-268, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.749>.

Habert, A. C *et al.* Processos de separação por membranas. **Editora E-papers**, 2006. ISBN: 85-7650085-X.

Hashino, Masatoshi *et al.* Effect of surface roughness of hollow fiber membranes with gear-shaped structure on membrane fouling by sodium alginate. **Journal Of Membrane Science**, v. 366, n. 1-2, p. 389-397, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.025>.

He, Yi *et al.* Diafiltration and water recovery of Reactive Brilliant Blue KN-R solution by two-stage membrane separation process. **Chemical Engineering And Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 5, p. 476-483, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.03.013>.

He *et al.* Synthesis of graphene and recovery of lithium from lithiated graphite of spent Li-ion battery. **Waste Management**, volume 124, p. 283 – 292, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.01.017>.

Hermia, J. Constant pressure blocking filtration laws—application to power-law non-newtonian fluids, **Trans. Inst. Chem. Eng.**, v. 60, pp. 183-187, 1982.

Hou *et al.* High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: Understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size. **Ceramics International**, v. 46, p. 2392 – 2402, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.231>.

Januário, Eduarda Freitas Diogo *et al.* Advanced graphene oxide-based membranes as a potential alternative for dyes removal: a review. **Science Of The Total Environment**, v. 789, p. 147957, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147957>.

Johnson, Daniel *et al.* Polymer membranes – Fractal characteristics and determination of roughness scaling exponents. **Journal Of Membrane Science**, v. 570-571, p. 9-22, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.024>.

Kaliaperumal, M. *et al.* Cause and Mitigation of Lithium-Ion Battery Failure – A Review. **Materials**, v. 14, n.19, p. 5676-5714, 2021. DOI: 10.3390/ma14195676.

Kang, J. *et al.* Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. **Hydrometallurgy**, v. 100, n. 3–4, p. 168–171, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.010>.

Kong, F., *et al.* Rejection of pharmaceuticals by graphene oxide membranes: Role of crosslinker and rejection mechanism, **Journal of Membrane Science**, v. 612, p. 118338, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118338>.

Kim, S. *et al.* Layer-by-layer assembled graphene oxide films and barrier properties of thermally reduced graphene oxide membranes. **Carbon Letters**, vol. 14, no. 4, p. 247-250, 2013. DOI: <https://doi.org/10.5714/CL.2013.14.4.247>.

Krishnamoorthy, K. *et al.* The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38–49, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>.

Kowiorski, K. et al. Compositing graphene oxide with carbon fibers enables improved dynamical thermomechanical behavior of papers produced at a large scale. **Carbon**, v. 206, p. 26 – 36, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.02.009>.

Lee, Melanie *et al.* Formation of micro-channels in ceramic membranes – Spatial structure, simulation, and potential use in water treatment. **Journal Of Membrane Science**, v. 483, p. 1-14, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.023>.

Lee, Yang Soo *et al.* Facile recyclable process of high-quality single layer graphene oxide via waste graphite anode scrap. **Ceramics International**, n° 22, p. 34774-34779, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.149>.

Li, H. et al. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation. **Science**, v. 342, n. 6154, p. 95–98, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1236686>.

Li, J. et al. Structural characteristics and evolution of meta-anthracite to coaly graphite: A quantitative investigation using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and high-resolution transmission electron microscopy. **Fuel**, v. 333, p. 1-12, 2023a. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126334>.

Li, Jiafeng *et al.* Research progress on bioleaching recovery technology of spent lithium-ion batteries. **Environmental Research**, v. 238, p. 117145, 2023b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117145>.

Liang, Li *et al.* Electrochemical and photocatalytic properties of ZnO nanostructures deposited on nanoporous anodized aluminum oxide membrane and its application for degradation of reactive blue 19 in textile wastewater. **International Journal Of Electrochemical Science**, v. 18, n. 9, p. 100272, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100272>.

Liu, J. et al. Critical strategies for recycling process of graphite from spent lithium-ion batteries: A review. **Science of The Total Environment**, v. 816, p.1 - 12, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151621>.

Liu, W. et al. Construction of ultra-sensitive surface-enhanced Raman scattering substrates based on 3D graphene oxide aerogels. **Carbon**, v. 202, p. 389 – 397, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.11.001>.

Long, Jie *et al.* Highly stable and permeable graphene oxide membrane modified by carbohydrazide for efficient dyes separation. **Separation And Purification Technology**, v. 298, p. 121586, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121586>.

Lu, M. *et al.* "The resynthesis of LiCoO₂ from spent lithium ion batteries separated by vacuum-assisted heattreating method", **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 8201–8209, 2013. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)12879-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1452-3981(23)12879-3).

Lu *et al.* Fouling in membrane filtration for juice processing. **Current Opinion In Food Science**, v. 42, p. 76-85, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2021.05.004>.

Luo, Siyuan *et al.* Coupling the recovery of spent lithium-ion batteries and the treatment of phenol wastewater: a "treating waste with waste" strategy. **Chemosphere**, v. 341, p. 140018, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145306>.

Linden, D.; Reddy T. B. Handbook of Batteries, McGraw-Hill, New York, 2002.

Ma, Xiaotu *et al.* High-Performance Graphite Recovered from Spent Lithium-Ion Batteries. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 24, p. 19732-19738, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05003>.

Menêzes, L. H. Avaliação dos processos de lixiviação e biolixiviação para a recuperação de cobalto e lítio de baterias de íons de lítio. 2018. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. DOI: <https://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.43>.

Milosavljevic *et al.* Benefits of oxidation and size reduction of graphene/graphene oxide nanoparticles in biosensing application: Classification of graphene/graphene oxide nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 353, p. 1 - 20, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131122>.

Minas Gerais. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 8, de 21 de novembro de 2022. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário do Executivo, Minas Gerais, 2022.

Mohammed, S. A. *et al.* CO₂/N₂ selectivity enhancement of PEBAX MH 1657/Aminated partially reduced graphene oxide mixed matrix composite membrane. **Separation and Purification**, v. 223, p. 142 - 153, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.061>.

Mohammed, Shabin *et al.* Graphene oxide: a mini-review on the versatility and challenges as a membrane material for solvent-based separation. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 12, p. 100392, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100392>.

Mori, F. *et al.* Effect of graphite structures on the productivity and quality of few-layer graphene in liquid-phase exfoliation. **Journal of Materials Science**, v. 53, p. 12807–12815, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2538-3>.

Monez, Natália *et al.* Unraveling the solvatochromism of a triarylmethane dye by resonance raman spectroscopy. **Química Nova**, v. 42, n. 9, p. 1116-1121, 2019. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170428>.

Natarajan, S. *et al.* Should we recycle the graphite from spent lithium-ion batteries? The untold story of graphite with the importance of recycling. **Journal of Energy Chemistry**, v. 71, p. 351 – 369, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.04.012>.

Nayaka, G. P. *et al.* Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 2378–2383, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.016>.

Naseem, Khalida *et al.* Removal of Congo red dye from aqueous medium by its catalytic reduction using sodium borohydride in the presence of various inorganic nano-catalysts: a review. **Journal Of Cleaner Production**, v. 187, p. 296-307, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.209>.

Niu *et al.* Advances and challenges in anode graphite recycling from spent lithium-ion batteries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 439, p. 1 – 21, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129678>.

Nguyen V. H., Nguyen v. D., Do Hoang T., Pham T. T., Nguyen V. T., Pham V. Trinh. Facile synthesis of grapheme oxide from graphite rods of recycled batteries by solution plasma exfoliation for removing Pb from water. **RSC Advances**, v. 10, p. 41237 – 41247, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0RA07723B>.

Oladoye, Peter Olusakin *et al.* Toxicity and decontamination strategies of Congo red dye. **Groundwater For Sustainable Development**, v. 19, p. 100844, nov. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gsd.2022.100844>.

Oliveira, A. E. F.; Pereira, A. C.; Bettio, G. B.; Tarley, C. R. T. Synthesis, Studies and Structural characterization of Thermal and Hydrazine Reduction of Graphene Oxide by Raman Spectroscopy and Infrared Spectroscopy. **Rev. Virtual Quim.**, Vol 11, No. 3, p. 866-877, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20190060>.

Park, N *et al.* Biofouling potential of various NF membranes with respect to bacteria and their soluble microbial products (SMP): characterizations, flux decline, and transport parameters. **Journal Of Membrane Science**, v. 258, n. 1-2, p. 43-54, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2005.02.025>.

Park, Y., et al. Comparison of scale formation between inside-out and outside-in hollow fiber membrane distillation (MD) modules when concentrating hyper saline feed solutions, **Desalination and Water Treatment**, v. 157, p. 372–382, 2019. DOI: 10.5004/dwt.2019.24357.

Pérez, L. A. et al. Raman spectroscopy coupled with AFM scan head: A versatile combination for tailoring graphene oxide/reduced graphene oxide hybrid materials. **Applied Surface Science**, v. 495, p. 1 - 11, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143539>.

Pertile, C. **Avaliação de processos de separação por membranas como alternativas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2013. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

Piaskowski, Krzysztof *et al.* Dye Removal from Water and Wastewater Using Various Physical, Chemical, and Biological Processes. **Journal Of Aoac International**, v. 101, n. 5, p. 1371-1384, 2018. DOI: <https://doi.org/10.5740/jaoacint.18-0051>.

Pinto, C. V. M. G. **Tratamento de efluentes têxteis, por processos eletroquímicos, para a reutilização em processos de tingimento**. 2023. 132 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciência, Universidade Beira Interior, 2023.

Qian, Yunlong *et al.* Tuning interlayer spacing of graphene oxide membranes with enhanced desalination performance. **Desalination**, v. 460, p. 56-63, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.03.009>.

Qiu, T. et al. The preparation of synthetic graphite materials with hierarchical pores from lignite by one-step impregnation and their characterization as dye absorbents. **RSC Advances**, v. 9, p. 12737–12746, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA00343F>.

Rahman et al. Performance evaluation of graphene oxide (GO) nanocomposite membrane for hydrogen separation: Effect of dip coating soZeynalil concentration. **Separation and Purification Technology**, v. 200, n. January, p. 169–176, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.02.032>.

Rey, I. et al. Environmental Impacts of Graphite Recycling from Spent LithiumIon Batteries Based on Life Cycle Assessment. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 9, p. 14488–14501, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04938>.

Reyes-Márquez, Viviana *et al.* Adsorption potential of polymeric porous crystalline materials (MOFs) for the removal of Indigo carmine, Congo red, and Malachite green from water. **Inorganica Chimica Acta**, v. 558, p. 121743, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121743>.

Ribeiro, J. S., Freitas, M. B. J. G., Freitas, J. C. C. Recycling of graphite and metals from spent Li-ion batteries aiming the production of graphene/CoO-based electrochemical sensors. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 1 – 9, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2020.104689>.

Ribeiro, S. R. F. L. Separação de gases por membranas de fibra oca revestidas com nanopartículas de óxido de grafeno. 2022. 114 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022. DOI: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.315>.

Ribeiro, S. R. F. L. et al. Enhanced hydrogen permeance through graphene oxide membrane deposited on asymmetric spinel hollow fiber substrate. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 16, p. 9616–9626, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.049>.

Roy, J. J.; Cao, B.; Madhavi, S. A review on the recycling of spent lithium-ion batteries (LIBs) by the bioleaching approach. **Chemosphere**, v. 282, n.1, p. 130944-130957, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130944>.

Shahriary, L.; Athawale, A. Graphene oxide synthesized by using modified Hummers approach. **Renew. Energy Environ. Eng.**, v. 2, p. 58 – 63, 2014.

Shivananda, C. S. et al. Structural, chemical and morphological properties of graphite powder, graphene oxide and reduced graphene oxide. **Materials Today: Proceedings**, p. 1 – 5, 2023.

Siddiqui, Sharf Ilahi *et al.* Investigation of Congo Red Toxicity towards Different Living Organisms: a review. **Processes**, v. 11, n. 3, p. 807, 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.608>.

Singh, Sohan Bir *et al.* Physicochemical transformation of graphene oxide during heat treatment at 110–200°C. **Carbon Trends**, v. 10, p. 100251, 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cartre.2023.100251>.

Smith *et al.* Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, p. 31 – 47, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>.

Soulaiman I., *et al.* Low-cost ceramic microfiltration membranes made from Moroccan clay for domestic wastewater and Congo Red dye treatment. **Desalination and Water Treatment**, vol 235, p. 251–271, 2021. DOI: 10.5004/dwt.2021.27618.

Sun, M., *et al.* Graphene oxide membranes: Functional structures, preparation and environmental applications. **Nano Today**, v. 20, p. 121–137, 2018a. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2018.04.007>.

Sun, Y.; Qin, Z.; Zhao, L.; Chen, Q.; Hou, Q.; Lin, H.; Jiang, L.; Liu, J.; Du, Z. Membrane fouling mechanisms and permeate flux decline model in soy sauce microfiltration. **Journal of Food Process Engineering**, i. 1, v. 41, 2018b. DOI: <https://doi.org/10.1111/jfpe.12599>.

Terra, N. M. *et al.* Characterisation of asymmetric alumina hollow fibres: application for hydrogen permeation in composite membranes. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, v. 33, n. 3, p. 567-576, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160333s20150074>.

Terra, N. M., *et al.* High Performance of Asymmetric Alumina Hollow Fiber Membranes for the Clarification of Genipap (*Genipa americana* L.) Fruit Extract. **Food And Bioprocess Technology**, v. 12, n. 1, p. 27-38, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11947-018-2185-3>.

Uberlândia. Decreto nº 13.481, de 22 de junho de 2012. Dispõe sobre o programa de recebimento e monitoramento de efluentes não domésticos do município de Uberlândia/MG – PREMEND. Diário Oficial do Município, Uberlândia, MG, 26 jun. 2012.

Urias, P. M. *et al.* Leaching with mixed organic acids and sulfuric acid to recover cobalt and lithium from lithium ion batteries. **Environmental Technology**, v. 42:25, p. 4027- 4037, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1772372>.

Vaughan, David J. *et al.* Graphite to Graphene: from a mineral to an advanced technological material. **Elements**, v. 15, n. 3, p. 215-216, 1 jun. 2019. DOI: <https://doi.org/10.2138/gselements.15.3.215>.

Vela, M. C. V., *et al.* Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n° 3, 489–498, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.02.028>

Xing, Zheng; Srinivasan, Madhavi. Lithium recovery from spent lithium-ion batteries leachate by chelating agents facilitated electrodialysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 474, p. 145306, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145306>.

Yadav, N.; Lochab, B. A comparative study of graphene oxide: Hummers, intermediate and improved method. **FlatChem**, v. 13, p. 40–49, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.flatc.2019.02.001>.

Yan, R. *et al.* Highly-efficient synthesis of heavy metal adsorbents by using spent lithium-ion battery anode graphite via one-step mechanochemistry process. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 190, p. 1 - 8, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106857>.

Yang, Liu *et al.* High-permeable graphene oxide/graphitic carbon nitride composite nanofiltration membrane for selective separation of dye and desalination. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 2, p. 109306, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109306>.

Yazami, R. *et al.* A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. **Journal Of Power Sources**, v. 9, n. 3, p. 365-371, 1993. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)90288-2](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)90288-2).

Yu, J, *et al.* High-value utilization of graphite electrodes in spent lithium-ion batteries: From 3D waste graphite to 2D graphene oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 5, p. 1 - 11, 2021a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123715>.

Yu, Jing *et al.* Ethylenediamine-oxidized sodium alginate hydrogel cross-linked graphene oxide nanofiltration membrane with self-healing property for efficient dye separation.

Journal Of Membrane Science, v. 670, p. 121366, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121366>.

Yu, Jing *et al.* Calcium ion-sodium alginate double cross-linked graphene oxide nanofiltration membrane with enhanced stability for efficient separation of dyes. **Separation And Purification Technology**, v. 276, p. 119348, 2021b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119348>.

Yu, Q. *et al.* Electrochemical synthesis of graphene oxide from graphite flakes exfoliated at room temperature. **Applied Surface Science**, v. 598, p. 1 - 8, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153788>.

Yusop, Mohamad Firdaus Mohamad *et al.* Optimization and mass transfer simulation of remazol brilliant blue R dye adsorption onto meranti wood based activated carbon. **Arabian Journal Of Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 104683, 2023a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104683>.

Yusop, Mohamad Firdaus Mohamad *et al.* Adsorption of remazol brilliant blue R dye onto jackfruit peel based activated carbon: optimization and simulation for mass transfer and surface area prediction. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 158, p. 111721, 2023b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111721>.

Zhan, Xia *et al.* Highly permeable PA@GO loose nanofiltration membranes enabled by hierarchical transport channels for efficient dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 476, p. 146831, nov. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2023.146831>.

Zhang, Guangwen; He, Yaqun; Feng, Yi; Wang, Haifeng; Zhu, Xiangnan. Pyrolysis-Ultrasonic-Assisted Flotation Technology for Recovering Graphite and LiCoO₂ from Spent Lithium-Ion Batteries. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 8, p. 10896-10904, 2018a. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02186>.

Zhang, Jin *et al.* Effective regeneration of anode material recycled from scrapped Li-ion batteries. **Journal Of Power Sources**, v. 390, p. 38-44, jun. 2018b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.039>.

Zhang, Peng *et al.* Enhanced permeability of rGO/S-GO layered membranes with tunable inter-structure for effective rejection of salts and dyes. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 220, p. 309-319, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.041>.

Zhang, Wen-Hai *et al.* Graphene oxide membranes with stable porous structure for ultrafast water transport. **Nature Nanotechnology**, v. 16, n. 3, p. 337-343, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41565-020-00833-9>.

Zhang, Peng *et al.* Improving stability and separation performance of graphene oxide/graphene nanofiltration membranes by adjusting the laminated regularity of stacking-sheets. **Science Of The Total Environment**, v. 827, p. 154175, jun. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154175>.

Zheng, Sunxiang *et al.* Correlating Interlayer Spacing and Separation Capability of Graphene Oxide Membranes in Organic Solvents. **Acs Nano**, [S.L.], v. 14, n. 5, p. 6013-6023, 7 maio 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01550>.

Zhao, Guoke *et al.* High flux nanofiltration membranes prepared with a graphene oxide homo-structure. **Journal Of Membrane Science**, v. 585, p. 29-37, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.028>.

Zhou, F. *et al.* Ultrathin, ethylenediamine-functionalized graphene oxide membranes on hollow fibers for CO₂ capture. **Journal of Membrane Science**, v. 573, n. December 2018, p. 184–191, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.080>.

Wang, Yuxian; Cao, Hongbin; Chen, Lulu; Chen, Chunmao; Duan, Xiaoguang; Xie, Yongbing; Song, Weiyu; Sun, Hongqi; Wang, Shaobin. Tailored synthesis of active reduced graphene oxides from waste graphite: structural defects and pollutant-dependent reactive radicals in aqueous organics decontamination. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 229, p. 71-80, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.010>.

Wang, Chongbin *et al.* High performance polyamide crosslinked graphene oxide/MPNs nanofiltration membrane for wastewater purification. **Separation And Purification Technology**, v. 289, p. 120798, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120798>.

APÊNDICE A – Quadros de ANOVA e Teste de Tukey

Para os Quadros de ANOVA, segue a seguinte nomenclatura:

SQ – Soma dos quadrados das diferenças das médias do tratamento;

GL – Graus de liberdade;

MQ – Quadrados médios;

Para os Testes de Tukey, segue a seguinte nomenclatura:

QMR – Quadrado médio dos resíduos;

I – Número de tratamentos;

n' – Número de graus de liberdade do resíduo;

r – Número de repetições;

q – Amplitude total estudentizada;

dms – Diferença mínima significativa;

DM – Diferença entre as médias.

a) Espessura

Tabela A.1 – Quadro de ANOVA que avalia a influência dos tempos de revestimento e imersão na solução de dopamina na espessura da camada de OG. Fonte: O autor.

Fonte	SQ	GL	MQ	F	Valor-p	F crítico
Entre grupos	0,0149	2	0,0075	36,3044	0,0004	5,1433
Dentro dos grupos	0,0012	6	0,0002			
Total	0,0162	8				

Tabela A.2 – Teste de Tukey que avalia a influência dos tempos de revestimento e imersão na solução de dopamina na espessura da camada de OG. Fonte: O autor.

QMR	I	n'	r	q	dms
0,000206	3	6	3	4,34	0,036

Tabela A.3 – Diferenças entre as médias de espessura para cada combinação de membrana. Fonte: O autor

Combinações	DM
(OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D4	0,095
(OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D24	0,075
(OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24	0,020

b) Rugosidade

Tabela A.4 – Quadro de ANOVA que avalia a influência dos tempos de revestimento e imersão na solução de dopamina da membrana de OG. Fonte: O autor.

Fonte	SQ	GL	MQ	F	Valor-p	F crítico
Entre grupos	3497,828	3	1165,943	33,4838	7,07E-05	4,0662
Dentro dos grupos	278,5689	8	34,8211			
Total	3776,397	11				

Tabela A.5 – Teste de Tukey que avalia a influência dos tempos de revestimento e imersão na solução de dopamina na rugosidade da membrana de OG. Fonte: O autor.

QMR	I	n'	r	q	dms
34,8211	4	8	3	4,04	15,43

Tabela A.6 – Diferenças entre as médias de rugosidade para cada combinação de membrana. Fonte: O autor

Combinações	DM
AL e (OG/EDA-2)D4	21,00
AL e (OG/EDA-4)D4	37,92
AL e (OG/EDA-4)D24	43,98

Combinações	DM
(OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D4	16,92
(OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D24	22,98
(OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24	6,06

c) Permeâncias hidráulicas

Tabela A.7 – Quadro de ANOVA que avalia a influência dos tempos de revestimento e imersão na solução de dopamina na permeância hidráulica das membranas de OG. Fonte: O autor.

Fonte	SQ	GL	MQ	F	Valor-p	F crítico
Entre grupos	0,0008	2	0,0004	91,90149	3,16E-05	5,1433
Dentro dos grupos	2,5E-05	6	4,17E-06			
Total	0,0008	8				

Tabela A.8 – Teste de Tukey que avalia a influência dos tempos de revestimento e imersão na solução de dopamina na permeância hidráulica das membranas de OG. Fonte: O autor.

QMR	I	n'	r	q	dms
4,17E-06	3	6	3	4,34	0,005

Tabela A.9 – Diferenças entre as médias de permeâncias hidráulicas para cada combinação de membrana. Fonte: O autor

Combinações	DM
(OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D4	0,022
(OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D24	0,017
(OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24	0,004

d) Fluxos estabilizados das filtrações com corante vermelho de congo

Tabela A.10 – Quadro de ANOVA que avalia a influência dos tempos de revestimento e imersão na solução de dopamina no fluxo estabilizado das membranas de OG. Fonte: O autor.

Fonte	SQ	GL	MQ	F	Valor-p	F crítico
Entre grupos	0,5582	2	0,2791	809,8693	5,03E-08	5,1433
Dentro dos grupos	0,0021	6	0,0003			
Total	0,5603	8				

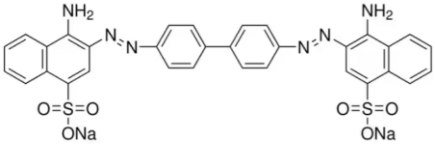
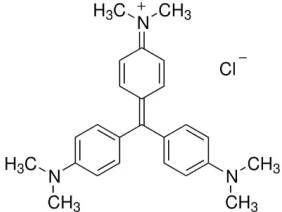
Tabela A.11 – Teste de Tukey que avalia a influência dos tempos de revestimento e imersão na solução de dopamina no fluxo estabilizado das membranas de OG. Fonte: O autor.

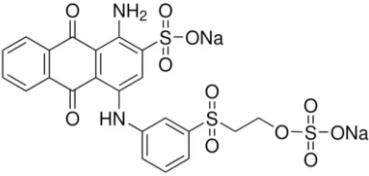
QMR	I	n'	r	q	dms
0,0003	3	6	3	4,34	0,0005

Tabela A.12 – Diferenças entre as médias de fluxo estabilizado para cada combinação de membrana. Fonte: O autor

Combinações	DM
(OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D4	0,1076
(OG/EDA-2)D4 e (OG/EDA-4)D24	0,5738
(OG/EDA-4)D4 e (OG/EDA-4)D24	0,4663

APÊNDICE B – Características dos corantes utilizados neste trabalho

Corante	Estrutura molecular	Solubilidade em água (g/L)	Classificação		Aspecto visual da alimentação	Massa molar
			Carga	Estrutura molecular		
Vermelho de congo	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ 	1	Aniônico	Azo		696,66
Violeta cristal	$C_{25}H_{30}N_3Cl$ 	10	Catiônico	Triarilmetano		407,99

Corante	Estrutura molecular	Solubilidade em água (g/L)	Classificação		Aspecto visual da alimentação	Massa molar
			<i>Carga</i>	<i>Estrutura molecular</i>		
Remazol Blue R	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$ 	1	Aniônico	Antraquinona		626,54

APÊNDICE C – Distribuição granulométrica das amostras de grafita

Nomenclatura das estatísticas de distribuição:

D (v, 0.1) - Tamanho da partícula na qual 10% da amostra apresenta um tamanho inferior.

D (v, 0.5) - Diâmetro médio de massa (MMD): Tamanho da partícula em que metade da amostra tem um tamanho inferior e a outra metade tem um tamanho superior a essa medida.

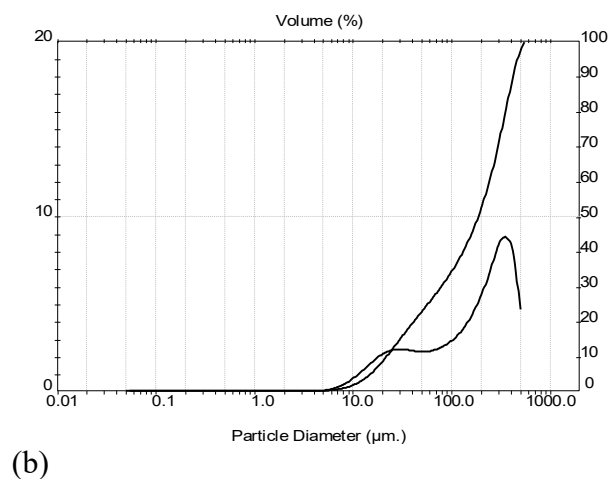
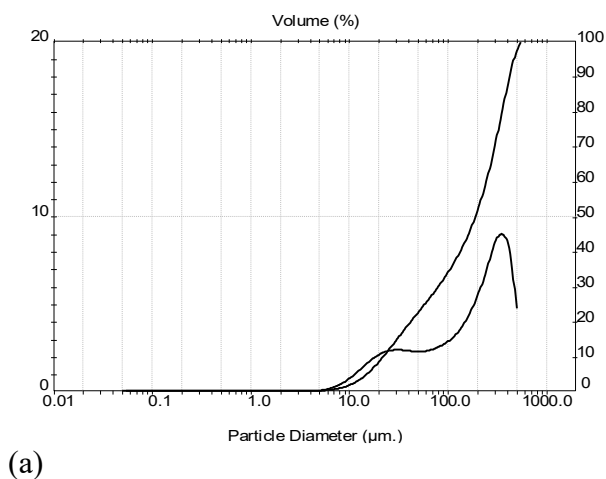
D (v, 0.9) - Tamanho da partícula em que 90% da amostra apresenta um tamanho inferior a essa medida.

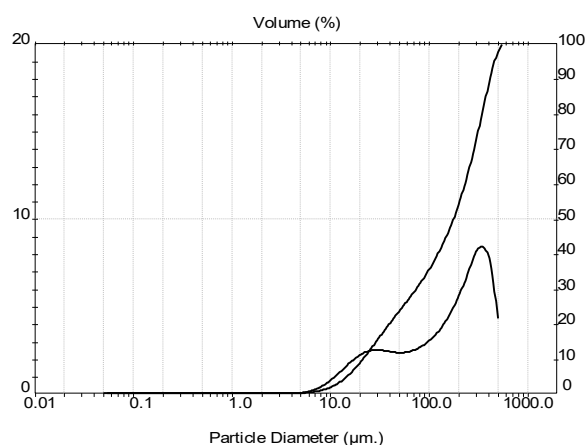
D [4,3]: Diâmetro médio volumétrico.

D [3,2]: Diâmetro de Sauter.

Tabela A.13. Estatísticas de distribuição das amostras de grafita. Todos os valores estão expressos em μm . Fonte: O autor.

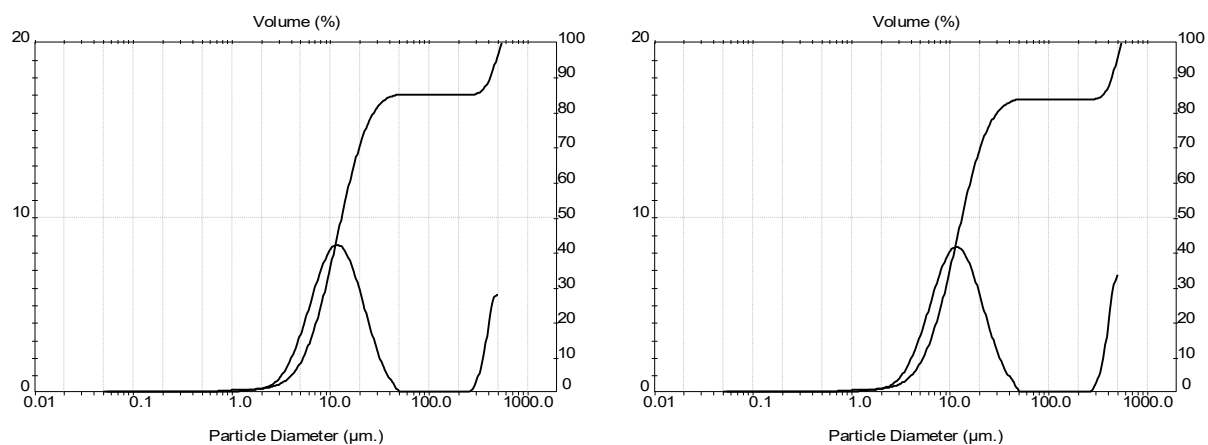
Amostra	D [v, 0.1]	D [4,3]	D [v, 0.5]	D [3,2]	D [v, 0.9]
GBAT	21,63 $\pm$ 0,36	202,04 $\pm$ 4,09	184,65 $\pm$ 6,81	56,78 $\pm$ 1,14	420,44 $\pm$ 3,97
GNAC	5,51 $\pm$ 0,34	84,98 $\pm$ 7,25	13,17 $\pm$ 0,19	10,54 $\pm$ 0,67	439,07 $\pm$ 19,01
GSIG	2,19 $\pm$ 0,35	9,40 $\pm$ 0,06	7,82 $\pm$ 0,04	1,76 $\pm$ 0,32	17,39 $\pm$ 0,04
GSIGF	333,86 $\pm$ 1,98	443,72 $\pm$ 0,70	471,62 $\pm$ 1,93	10,69 $\pm$ 1,79	539,36 $\pm$ 0,35
GEMA	12,35 $\pm$ 0,05	60,71 $\pm$ 0,21	47,59 $\pm$ 0,11	24,73 $\pm$ 0,08	129,43 $\pm$ 0,55





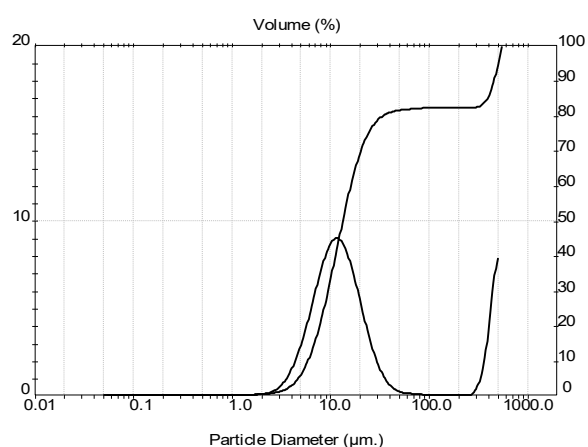
(c)

Figura A.1. Distribuição granulométrica de GBAT. Medidas (a), (b) e (c) aferidas em triplicata. Fonte: O autor.



(a)

(b)



(c)

Figura A.2. Distribuição granulométrica de GNAC. Medidas (a), (b) e (c) aferidas em triplicata. Fonte: O autor.

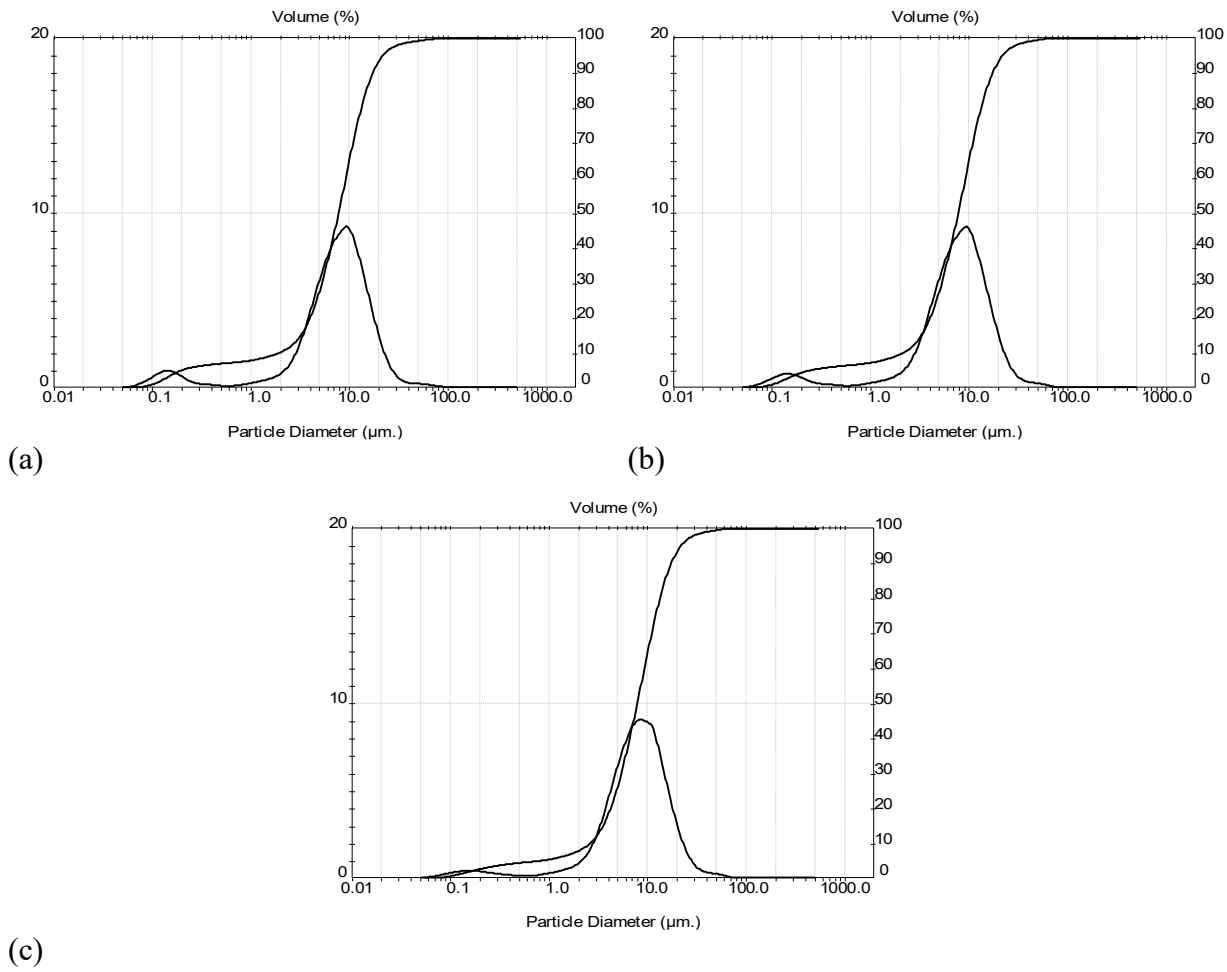
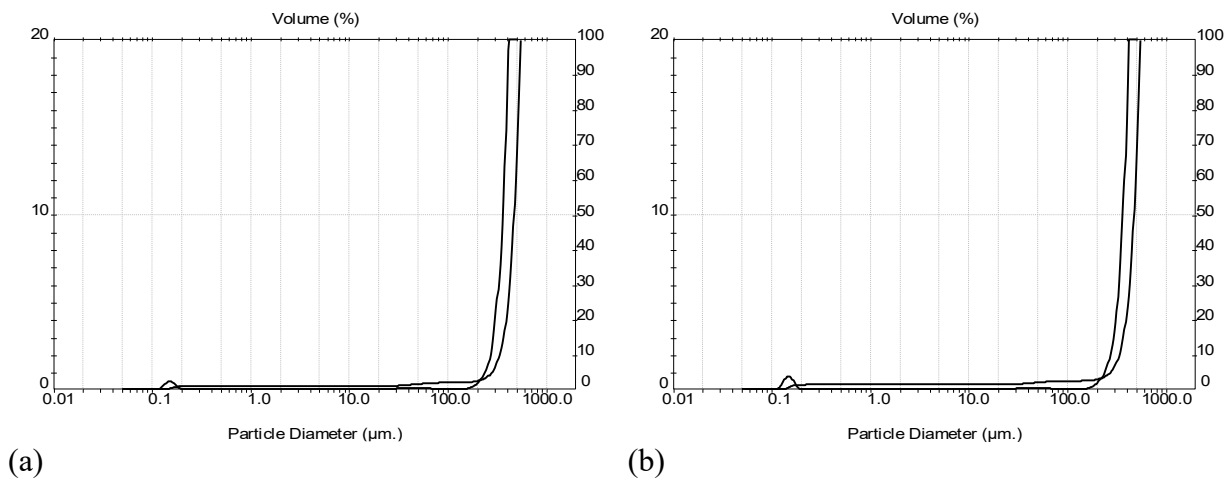
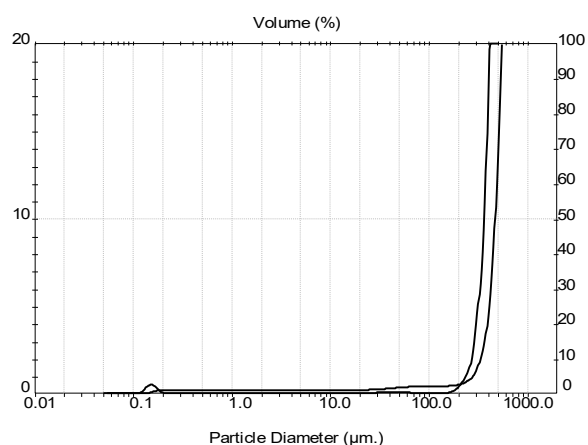


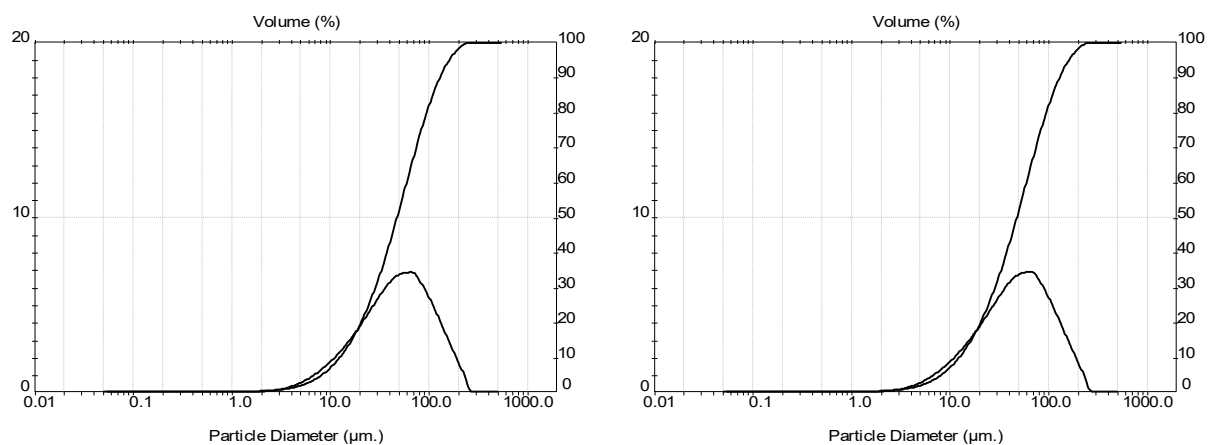
Figura A.3. Distribuição granulométrica de GSIG. Medidas (a), (b) e (c) aferidas em triplicata. Fonte: O autor.





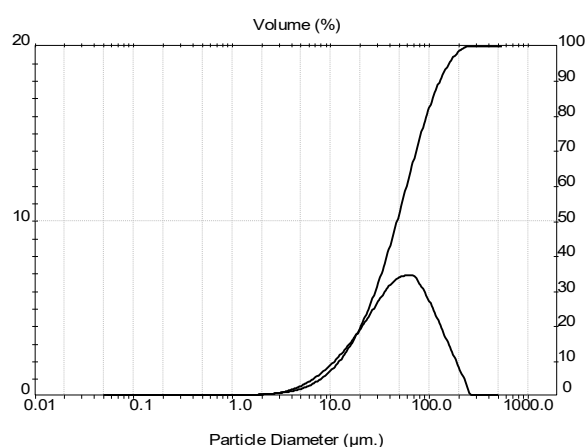
(c)

Figura A.4. Distribuição granulométrica de GSIGF. Medidas (a), (b) e (c) aferidas em triplicata. Fonte: O autor.



(a)

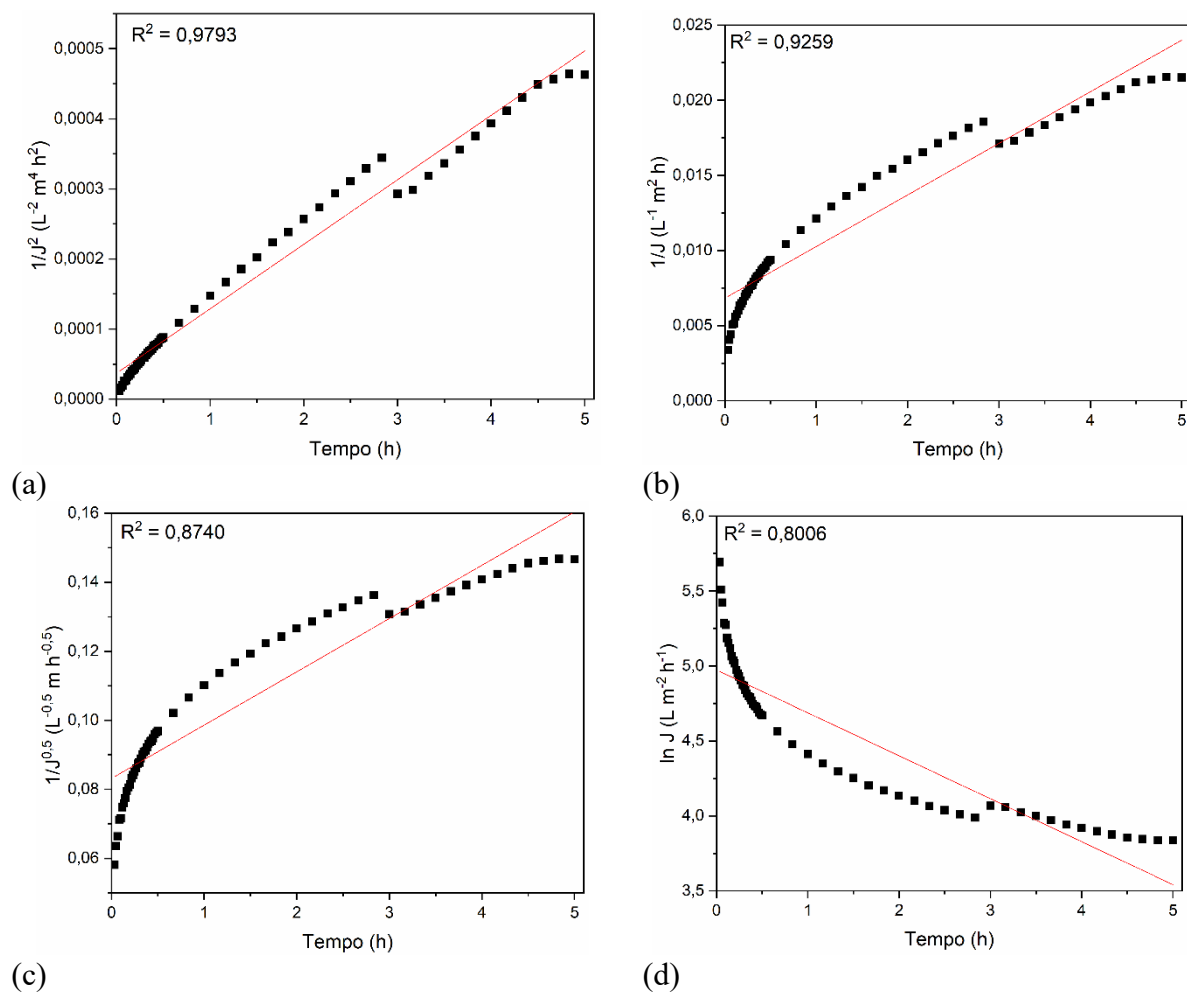
(b)



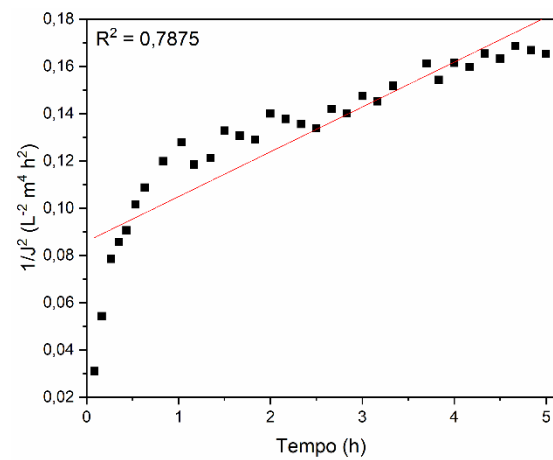
(c)

Figura A.5. Distribuição granulométrica de GEMA. Medidas (a), (b) e (c) aferidas em triplicata. Fonte: O autor.

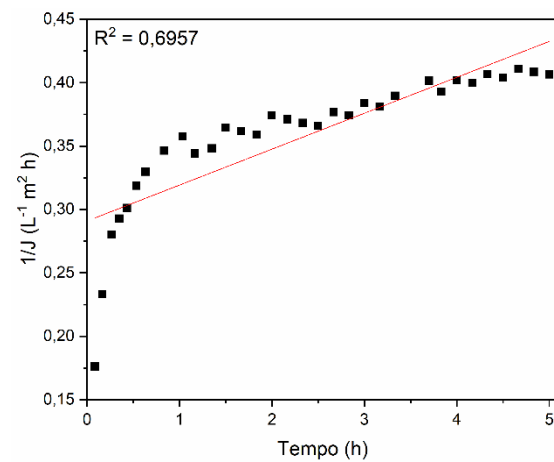
APÊNDICE D – Ajustes lineares ao modelo de Hermia



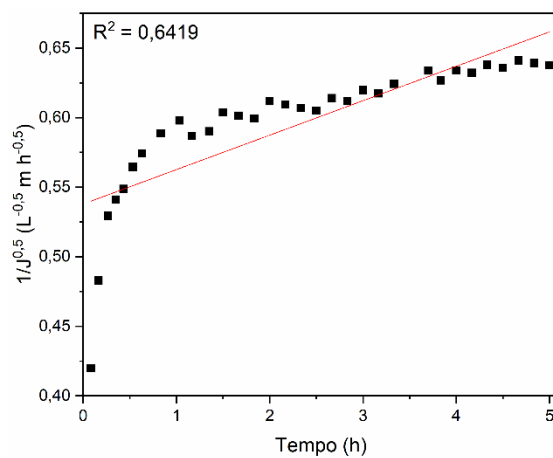
(c) (d)
 Figura A.6 – Ajuste linear para AL, sendo (a) $n=0$; (b) $n=1$; (c) $n=1,5$ e (d) $n=2$. Fonte: O autor



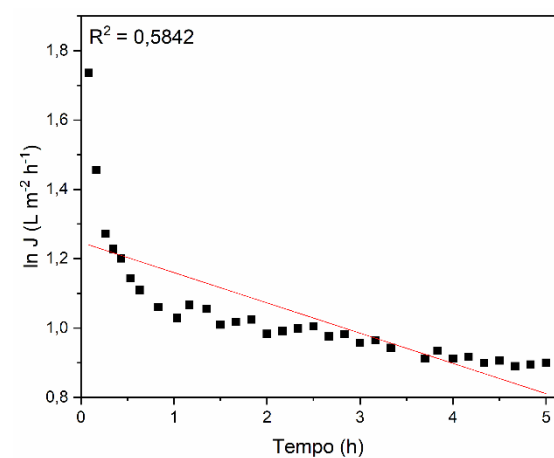
(a)



(b)

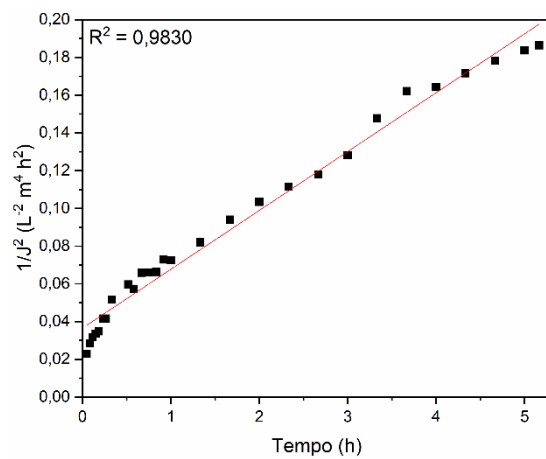


(c)

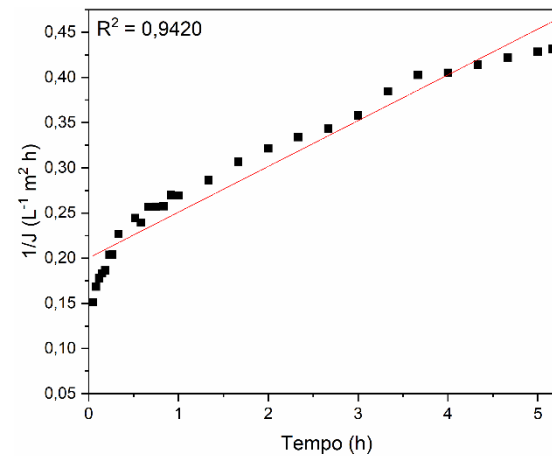


(d)

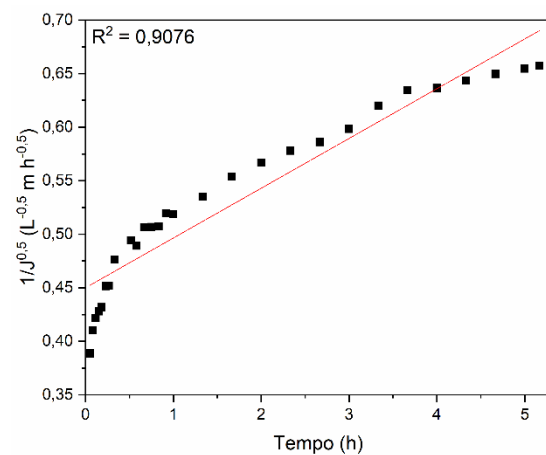
Figura A.7 – Ajuste linear para (OG/EDA-2)D4, sendo (a) $n=0$; (b) $n=1$; (c) $n=1,5$ e (d) $n=2$. Fonte: O autor



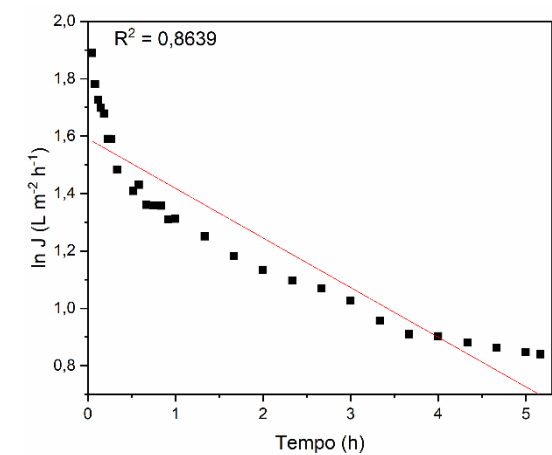
(a)



(b)

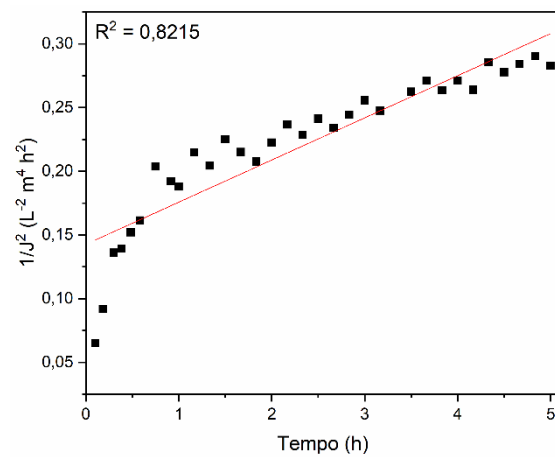


(c)

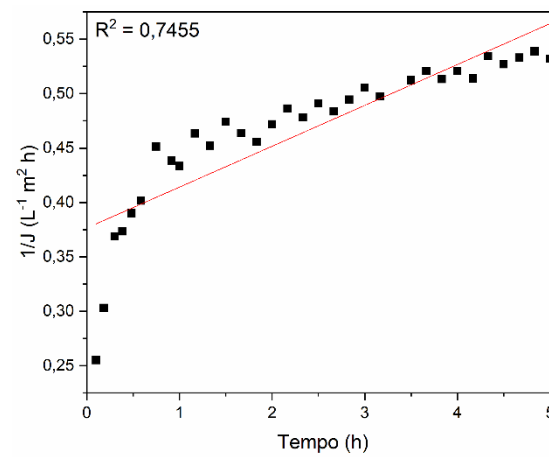


(d)

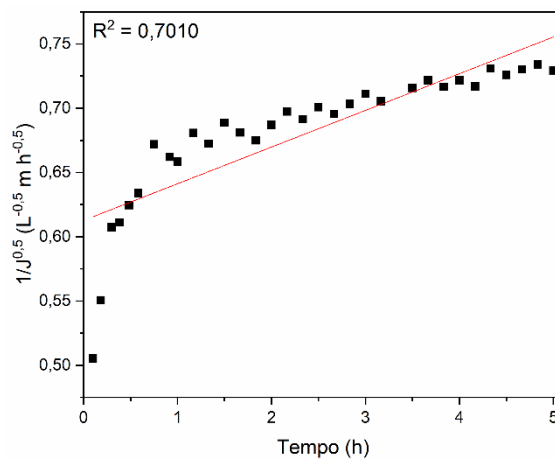
Figura A.8 – Ajuste linear para (OG/EDA-4)D4, sendo (a) $n=0$; (b) $n=1$; (c) $n=1,5$ e (d) $n=2$. Fonte: O autor



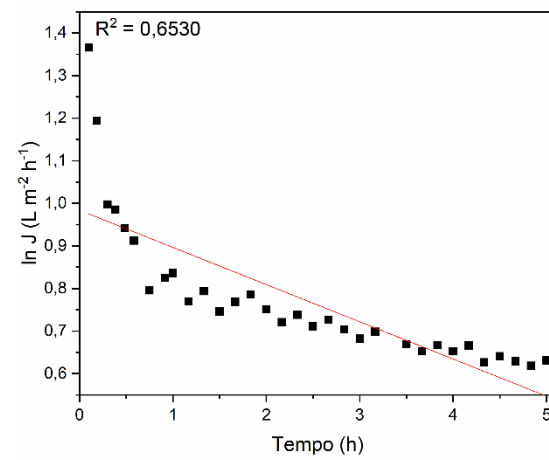
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura A.9 – Ajuste linear para (OG/EDA-4)D24, sendo (a) $n=0$; (b) $n=1$; (c) $n=1,5$ e (d) $n=2$. Fonte: O autor

APÊNDICE E – Curvas de Calibração

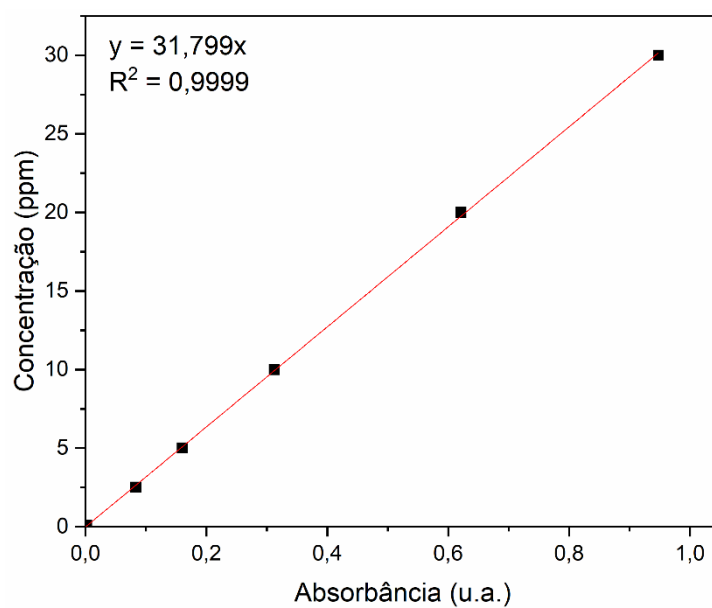


Figura A.10 – Curva de calibração do corante vermelho de congo. $\lambda = 496 \text{ cm}^{-1}$. Fonte: O autor.

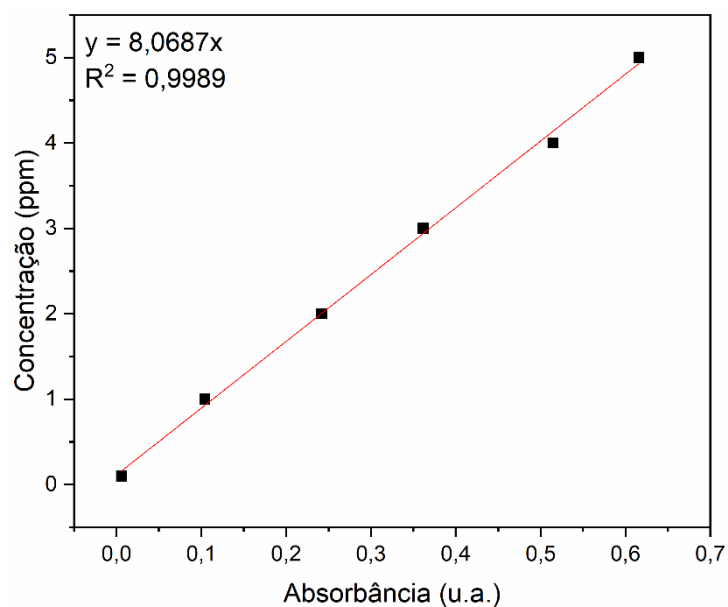


Figura A.11 – Curva de calibração do corante violeta cristal. $\lambda = 586 \text{ cm}^{-1}$. Fonte: O autor.

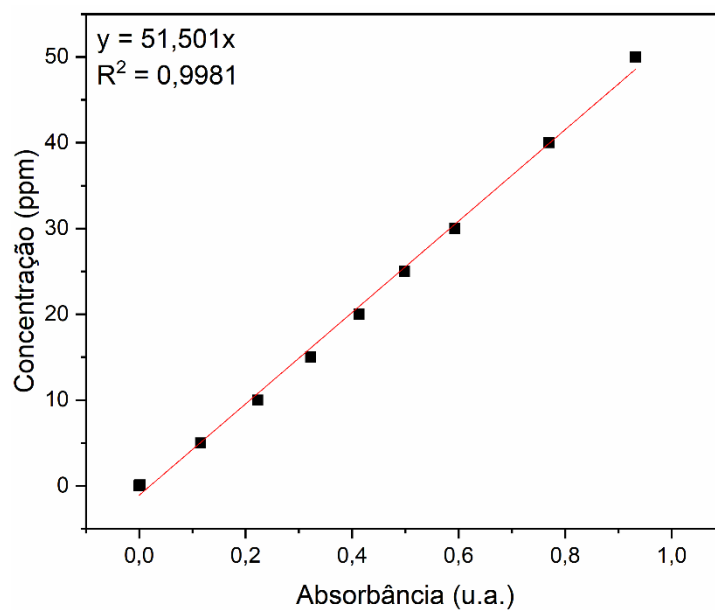


Figura A.12 – Curva de calibração do corante remazol blue r. $\lambda = 593 \text{ cm}^{-1}$. Fonte: O autor.

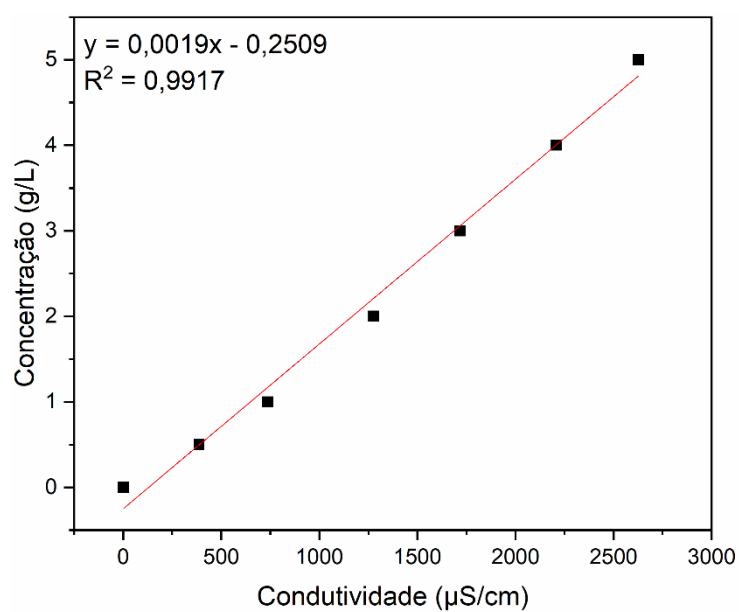


Figura A.13 – Curva de calibração do sal sulfato de magnésio. Fonte: O autor.