



MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE MEMBRANAS COM QUITOSANA E ÓXIDO DE GRAFENO PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Luiz Henrique Biscaia Ribeiro da Silva¹, Rebecca Manesco Paixão², Rosângela Bergamasco³, Agélica Marquetotti Salcedo Vieira⁴, Marcelo Fernandes Vieira⁵

¹ Coordenador de Tecnologias Educacionais, Vitru Education, luiz.silva@vitru.com.br

² Docente do Departamento de Matemática, Universidade Estadual de Maringá, rmpaixao2@uem.br

³ Docente do Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, rbergamasco@uem.br

⁴ Docente do Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, amsvieira@uem.br

⁵ Docente do Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, mfvieira2@uem.br

RESUMO

Membranas comerciais de microfiltração (MF) de poliétersulfona (PES) foram modificadas com ácido sulfúrico, quitosana (CHS) e óxido de grafeno (GO) pelo método de automontagem camada por camada via interação eletrostática usando um sistema de filtração pressurizado. A sulfonação das membranas PES MF foi conseguida através da filtração de uma solução de ácido sulfúrico a 10% em peso. A superfície carregada negativamente da membrana PES MF permitiu a interação entre os grupos amino presentes no CHS e, finalmente, o substrato da membrana recebeu uma camada carregada negativamente através da filtração de uma solução GO. A análise de caracterização, como ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia infravermelha de transformada de Fourier de refletância total atenuada (FTIR) provou que as membranas foram modificadas com sucesso. Foi analisado o efeito das massas CHS e GO, a membrana que apresentou melhor desempenho foi a MF CHS₁GO_{0,5} com rejeição de 100% do corante Preto Reativo 5 (RB5), permeabilidade hidráulica de 10,18 L/m².h.bar, e índice de recuperação de fluxo de 71,21%. Portanto, o estudo apresenta uma alternativa interessante para a remoção de corantes aniônicos solubilizados em água da indústria têxtil.

PALAVRAS-CHAVE: Automontagem camada por camada; Filtração; Preto reativo 5.

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o ambiente aquático natural tem aumentado a cada dia, principalmente aqueles utilizados para abastecimento público de água, como o caso das águas superficiais. A presença de substâncias tóxicas e componentes físicos e químicos indesejáveis podem trazer problemas ambientais e riscos potenciais para a saúde pública (Mólgora et al., 2013).

Os corantes são componentes químicos que fazem parte dessa variedade de substâncias, e estão cada vez mais sendo utilizados nos diversos ramos das atividades industriais. Neste sentido, os efluentes industriais principalmente dos ramos alimentício e têxtil, são as principais fontes de contaminação por corantes das águas superficiais, e quando presentes nos corpos hídricos se tornam tóxicos para os organismos presentes além de bloquearem a penetração da luz solar evitando o processo fotossintético existente (Kumar et al., 2016; Monte Blanco et al., 2017).

Cerca de 20% dos corantes utilizados na indústria têxtil são descartados com o efluente gerado. Eles englobam diversas substâncias com grupos funcionais diferenciados, e assim, a remoção dessa substância dos tem-se tornado um problema ambiental enfrentado pelo setor (Monte Blanco et al., 2017).

Diversos métodos já foram estudados e testados em busca de remover os corantes presentes em efluentes industriais, dentre os quais podemos citar os processos de adsorção, coagulação/floculação, sedimentação, filtração e degradação química e biológica. O processo de separação por membranas tem se demonstrado viável e promissor quando comparado com os processos acima mencionados, uma vez que apresenta um



menor gasto energético, fácil condição operacional e custos de investimento e manutenção relativamente baixos (Homem et al., 2019; Shao et al., 2013).

A utilização do processo de separação por membranas tem aumentado nos últimos anos, embora alguns fenômenos como polarização por concentração e o fouling limitem o fluxo da membrana durante a filtração, gerem impactos negativos na eficiência do processo e aumentem o consumo de energia (Ayyavoo et al., 2016).

A modificação superficial de membranas tem se mostrado uma alternativa promissora em busca de melhorar a resistência a esses fenômenos que geram desvantagens durante o processo de filtração por membranas. A modificação da superfície das membranas permite alterar suas propriedades, como porosidade e afinidade com a água, deixando-a super hidrofóbica ou super hidrofílica, e ainda pode atuar na alteração de sua rugosidade e cargas (Galiano et al., 2015; Gopal et al., 2007; Zhao et al., 2013).

O método de modificação superficial conhecido como coating é caracterizado pela formação de uma camada de revestimento que se adere ao substrato da membrana, permitindo a redução dos poros de microfiltração e um aumento de sua seletividade (Nady et al., 2011).

A quitosana (CHS) é um polissacarídeo catiônico normalmente obtido por N-desacetilação alcalina da quitina, muito utilizado para modificação de membranas por apresentar alta hidrofiliabilidade, ser biodegradável, não tóxica, antibacteriana e biocompatível (Boributh et al., 2009). A quitosana por possuir ligações de hidrogênio inter e intramolecular nos resíduos D-glucosamina capazes de formarem fibras e filmes, se torna um polímero favorável para ser utilizado nesses estudos (Chao et al., 2004).

Por sua vez, o óxido de grafeno (GO) tem atraído muita atenção para o meio científico e até mesmo para aplicações industriais, por possuir um grande potencial de uso com excelentes propriedades mecânicas térmicas e elétricas, com uma ampla gama de aplicações (Lim et al., 2016 Nan et al., 2016).

Diante o exposto, o trabalho buscou modificar a superfície de membranas de microfiltração de polietersulfona, por meio da técnica layer-by-layer self-assembly via interação eletrostática por meio de um sistema de filtração pressurizado, utilizando CHS e GO, para obtenção de uma maior seletividade ao corante Reativo Preto 5 (RB5) e uma melhoria do fenômeno de fouling.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES MODIFICADORAS

Para o preparo da solução de CHS, foram pesadas diferentes quantidades, para se obter a concentração desejada. As massas foram adicionadas em um béquer com 100 ml de solução de ácido acético 1%, mantido sob agitação por um período de 12 horas a 150 rpm e temperatura ambiente para total dissolução.

O óxido de grafeno foi preparado por meio da metodologia modificada de Hummer's (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). A solução aquosa de óxido de grafeno foi preparada pela esfoliação por sonicação por 4 horas, e em seguida, 4 mg de ácido tânico foi adicionado à solução de óxido de grafeno, na concentração de 40 mg/L, sob solução tampão para que a reação ocorresse (LIM et al., 2017).

2.2 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DA MEMBRANA

As modificações superficiais das membranas de PES foram conduzidas em um módulo de filtração por pressão, com fluxo perpendicular, e área de filtração de 11,34 cm².



Primeiramente, filtrou-se uma solução de 10 wt. % de H₂SO₄, sob ação da gravidade, como forma de sulfonar a membrana. Em seguida filtrou-se a solução de quitosana a fim de dispor grupos positivos sobre a membrana, e por fim filtrou-se a solução de óxido de grafeno.

As membranas foram modificadas variando-se as quantidades depositadas de CHS e GO, e nomeadas como MFCHSxOGy, onde x e y são valores referentes a massa das substâncias utilizadas nas soluções de quitosana (CHS) e de óxido de grafeno (GO). Para fins comparativos, uma membrana sem modificação, nomeada de MF₀, foi utilizada nos ensaios de filtração.

2.3 CARACTERIZAÇÃO

Para a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das membranas, foi utilizado o MEV Quanta FEI – model 250. As amostras foram preparadas através do recobrimento com uma fina camada de ouro (Au) em um metalizador a uma voltagem de 20 kV. Os resultados de FTIR-ATR foram obtidos utilizando um espectrofotômetro infravermelho (Vortex, modelo 70v) equipado com um acessório ATR. O ângulo de contato da superfície das membranas foi obtido indiretamente pela medida de uma gota presa pela base (gota séssil), em três pontos diferentes da membrana, por meio do equipamento Tante Contact Angle Meter – modelo Cam-Micro.

2.4 ENSAIOS DE FILTRAÇÃO DAS MEMBRANAS

Os ensaios de filtração com as membranas modificadas foram realizados no modulo descrito anteriormente. Foram realizados 3 ensaios de filtração com cada membrana por um período de 90 minutos cada ensaio, totalizando 4 horas e 30 minutos de filtração para cada membrana.

Os ensaios foram realizados para todas as membranas utilizando uma pressão de 3 bar e temperatura de ambiente. O fluxo de água deionizada e da solução do RB5 através da membrana foram medidos por meio da equação a Eq.1:

$$J_F = \frac{m}{\rho \cdot t \cdot A} \quad \text{Equação 11}$$

Onde J_F representa o fluxo permeado, m representa a massa (kg) de permeado coletado em um período de tempo (t), ρ é a massa específica da água (kg m⁻³), e A é a área efetiva da membrana (m²).

O cálculo da porcentagem de remoção, foi realizado após a filtração da solução do corante RB5, que foi preparada com uma concentração inicial de (10 mg L⁻¹) por meio da Eq.2:

$$R = \left(1 - \frac{c_1}{c_0}\right) \times 100\% \quad \text{Equação 2}$$

Onde c_0 e c_1 são as concentrações de corante no fluxo de alimentação e no fluxo permeado respectivamente. A eficiência de remoção de corante foi determinada medindo a concentração de corante presente no filtrado utilizando um espectrofotômetro UV-VIS HACH DR 5000 a .

Por fim iniciou-se o último ensaio de filtração, novamente com água destilada para avaliar o fluxo final (J_2) e então calcular a recuperação do fluxo por meio da Eq. 3:



$$FRR = \frac{J_2}{J_0} \times 100\%$$

Equação 3

A fim de analisar o processo de fouling em detalhes, a taxa de fouling total (R_t), a taxa de fouling reversível (R_r) e a taxa de fouling irreversível (R_{ir}) também foram analisadas, usando as seguintes equações (Wang et al., 2016):

$$R_t = \frac{J_0 - J_1}{J_0} \times 100$$

Equação 4

$$R_t = \frac{J_2 - J_1}{J_0} \times 100$$

Equação 5

$$R_t = \frac{J_0 - J_2}{J_0} \times 100 = R_t - R_r$$

Equação 6

3. RESULTADOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO

As micrografias das membranas obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura estão ilustradas na Figura 1. É possível perceber a partir das micrografias que a MF₀ (Fig. 1a), membrana comercial a base de PES sem nenhuma modificação, apresenta poros bem distribuídos e regulares, característicos de membranas de microfiltração, para retenção de macromoléculas.

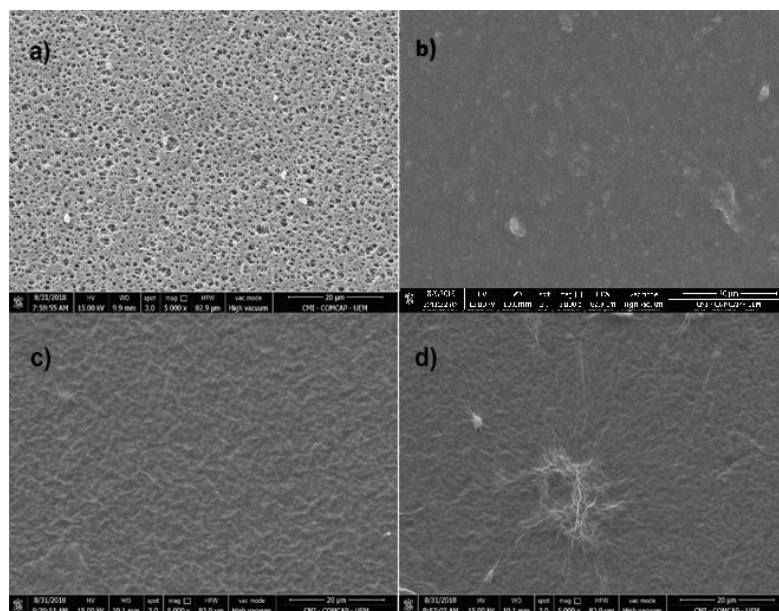


Figura 1: Micrografias das membranas (a) MF₀, (b) MF CHS₁, (c) MF OG_{0,5} e (d) MF CHS₁OG_{0,5}, na magnitude de 5.000x.

Fonte: dados da pesquisa.

A MF CHS₁ (Fig. 1b) apresenta uma superfície completamente revestida pela camada de quitosana, bloqueando e reduzindo o tamanho dos poros, o que tornou a membrana mais uniforme e sem nenhum poro visível. Boributh et al., 2009 na modificação de membranas de microfiltração de fluoreto de polivinilideno com soluções de quitosana, via flow through coating, obtiveram resultados semelhantes.



A MFOG_{0,5}, assim como a MF CHS₁OG_{0,5} (Fig. 1 (c,d)), também apresentaram poros bloqueados e um aumento na rugosidade devido a presença de vales na superfície da membrana, que foram atribuídos devido a solução de óxido de grafeno. Lim et al., 2017 encontraram imagens semelhantes ao modificarem membranas com polietilenoimina e óxido de grafeno funcionalizado com ácido tânico. Segundo os autores a superfície enrugada com formação de vales é uma morfologia típica encontrada em membranas modificadas com óxido de grafeno.

Quanto ao FTIR (Figura 2), o mesmo foi analisado para um melhor entendimento das modificações das membranas. Ao observarmos o espectro das membranas podemos perceber que entre 3000 cm⁻¹ e 3200 cm⁻¹ existem estiramento C-H para as membranas MF CHS₁GO_{0,5} e MF OG_{0,5}. Picos presentes entre as bandas de 1600 cm⁻¹ e 1700 cm⁻¹ são atribuídos a uma vibração C=C dos grupos aromáticos pertencentes ao grafeno. É importante notar que o pico presente em 1550 cm⁻¹ se torna mais fraco na MF CHS₁OG_{0,5} quando comparada com a MFOG_{0,5}, indicando a reação entre os grupos amino (NH₃) da quitosana com os carboxílicos do óxido de grafeno (Hegab et al., 2015; Shao et al., 2013), esse pico não foi observado nas membranas MFCHS₁ e MF₀.

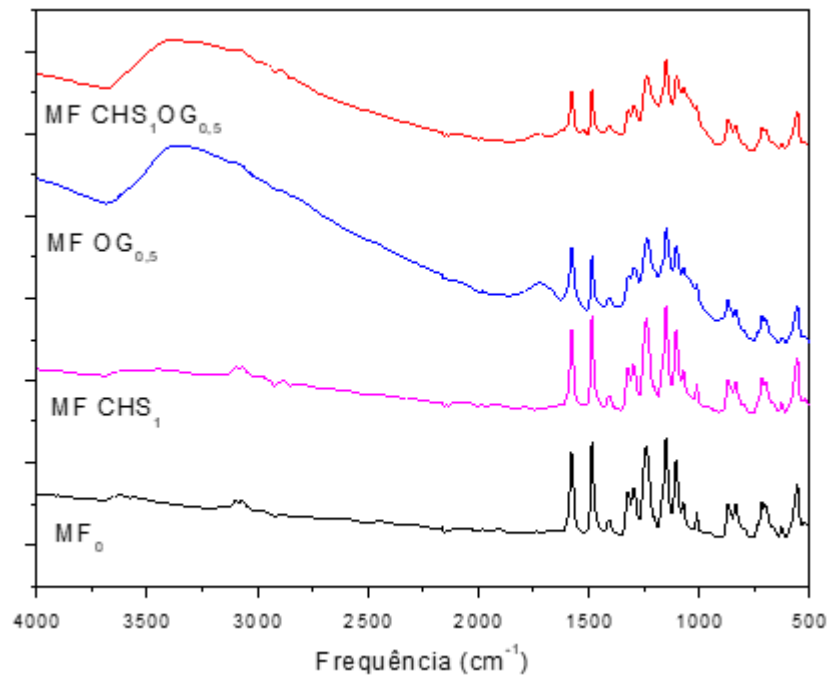


Figura 2: FTIR-ATR das membranas em estudo.
Fonte: dados da pesquisa.

Para MFOG_{0,5} nota-se picos nas bandas de 1730 cm⁻¹ referente a grupos carboxílicos (estiramento C=O), em 1240 cm⁻¹ referente a grupos epóxi (estiramento C-O-C) e em 1160 cm⁻¹ referente a grupos alcoxi (estiramento C-O) (Homem et al., 2019).

Para o espectro da MF CHS₁ picos presentes em 3311 cm⁻¹ e 3374 cm⁻¹ são atribuídos a vibrações do alongamento de -NH₂ da unidades de quitosanas (Akbari et al., 2015), as bandas presentes em 900 são referentes ao grupo -N-H (Boributh et al., 2009), já os picos presentes entre a região de 1000 cm⁻¹ e 1150 cm⁻¹ são característicos da quitosana, uma vez que indicam a presença da piranose (Ghiggi, 2014).

Quanto ao ângulo de contato (Tabela 1), nota-se que a modificação das membranas permitiu um aumento do ângulo, o que as tornam menos hidrofílicas quando comparadas com a MF₀. A MFOG_{0,5} foi a membrana com maior valor de ângulo de contato dentre as



membranas modificadas, já MF CHS₁ com o menor. Isto implica que a quitosana contribui para hidrofiliabilidade da membrana de forma mais efetiva que o óxido de grafeno. Os resultados obtidos pelas membranas MFOG_{0,5} e MFCHS₁OG_{0,5} também demonstram que o uso da quitosana contribui para um aumento do caráter hidrofílico da membrana quando se utiliza óxido de grafeno em sua modificação.

Tabela 1 – Valor de ângulo de contato das membranas utilizando água como solvente.

Membranas	Ângulo de contato (θ)
MF ₀	47 ± 3
MF CHS ₁	58 ± 3
MF OG _{0,5}	73 ± 3
MF CHS ₁ OG _{0,5}	64 ± 3

Fonte: dados da pesquisa.

3.2 ENSAIOS DE FILTRAÇÃO COM AS MEMBRANAS

Os resultados para o fluxo de permeado inicial (J_0), fluxo da solução contaminante (J_1), e fluxo do permeado final (J_2) obtidos para as membranas em estudo encontram-se na Tabela 2.

É possível observar que assim como todas as outras membranas modificadas a MFCHS₁OG_{0,5} obteve uma redução do seu fluxo quando comparada com a MF₀, o mesmo se estabiliza com o passar do tempo uma vez que o processo utiliza a pressão como força motriz, responsável pela compactação dos poros da membrana.

A porcentagem de remoção do corante se manteve em 100% durante os 50 primeiros minutos de filtração da solução contaminante, chegando a 99,3% de remoção aos 90 minutos de filtração. Essa remoção está ligada a massa molar do corante Reativo Preto 5 de 991,8 mol g⁻¹, apresentando moléculas maiores que os poros da membrana, além de uma possível repulsão eletrostática existente, uma vez que o corante possui caráter aniônico assim como a última camada negativa de óxido de grafeno na superfície da membrana.

Tabela 2: Valores de fluxo, permeabilidade, remoção de corante, para as membranas em estudo.

Membranas	Permeabilidade	Fluxo Inicial	Fluxo Corante	Fluxo Final	% Remoção
MF ₀	808,07	3121,49	1386,29	1314,40	6,70
MF CHS ₁	50,74	183,85	126,56	25,34	80,70
MF OG _{0,5}	9,20	28,06	16,54	18,64	46,11
MF CHS ₁ OG _{0,5}	10,18	34,42	21,91	24,51	100
MF CHS ₁ OG _{0,25}	14,75	46,09	21,97	24,10	95,99
MF CHS _{0,5} OG _{0,5}	8,72	25,07	13,86	15,64	98,89
MF CHS _{1,5} OG _{0,5}	5,21	17,20	7,97	12,64	100

Fonte: dados da pesquisa.

Observa-se que sob as mesmas condições experimentais, a modificação da superfície das membranas tornou a permeabilidade menor para todas as membranas quando comparado com a MF₀, a qual apresentou permeabilidade de 808,07 L/h.m².bar

Dentre as membranas modificadas, a que apresentou maior permeabilidade foi a MFCHS₁ com 50,74 L/h.m².bar, confirmando os resultados de ângulo de contato (Tab. 1), uma vez que esta membrana demonstrou-se mais hidrofílica que as outras modificadas.



Quanto as membranas modificadas com CHS e GO, a que apresentou maior permeabilidade foi a MF CHS₁OG_{0,25}, cuja massa de óxido de grafeno fornecida foi a menor. Já a que apresentou menor permeabilidade foi a MF CHS_{1,5}OG_{0,5}, demonstrando que um aumento da massa de CHS fornecida tornou a membrana menos eficiente.

Quanto a seletividade da membrana, por meio dos resultados de remoção do corante nota-se que a MF₀ possui poros muito maiores que a molécula do corante, permitindo a permeação do mesmo resultando em uma pobre remoção de apenas 6,7%. As membranas MF CHS₁OG_{0,5} e MF CHS_{1,5}OG_{0,5} foram as únicas membranas que mantiveram uma remoção do corante entre 99% e 100% durante todo o período de filtração. Quando avaliadas em termos de permeabilidade, então a MF CHS₁OG_{0,5} demonstra-se mais eficiente, uma vez que permite uma elevada seletividade, com o dobro da permeabilidade hidráulica.

A Figura 3 apresenta uma imagem das membranas após os ensaios de filtração e do permeado após o processo de filtração para as membranas MF₀, MF CHS₁, MF OG_{0,5} e MF CHS₁ OG_{0,5}

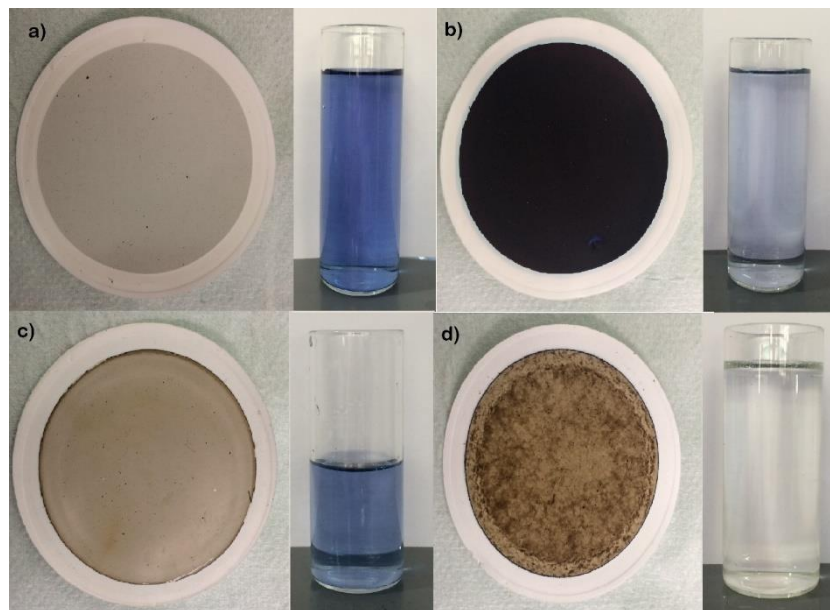


Figura 4: Solução de corante após a filtração com respectivas membranas: a) MF₀, b) MF CHS₁, c) MF OG_{0,5} e d) MF CHS₁ OG_{0,5}.

Fonte: dados da pesquisa.

A Tabela 3 apresenta os resultados de fouling total, fouling reversível, fouling irreversível e recuperação de fluxo referente a todas as membranas testadas. É perceptível que a modificação superficial das membranas contribui para a redução do fenômeno, uma vez que a MF₀ apresentou fouling total de 55,58%.

Tabela 3: valores de fouling e recuperação de fluxo referente a todas as membranas testadas.

Membranas	Fouling Total	Fouling Reversível	Fouling Irreversível	Recuperação do Fluxo
MF ₀	55,58	-	57,89	41,11
MFCHS ₁	31,16	-	86,21	13,78
MFOG _{0,5}	41,03	7,47	33,56	66,44
MFCHS ₁ OG _{0,5}	36,34	7,55	28,78	71,21
MFCHS ₁ OG _{0,25}	52,23	4,63	47,71	52,29
MFCHS _{0,5} OG _{0,5}	44,72	7,12	37,60	62,40



MFCHS_{1,5}OG_{0,5}	53,64	27,16	26,48	73,52
--	-------	-------	-------	-------

Fonte: dados da pesquisa.

É importante observar os resultados de fouling irreversível, uma vez que estes estão associados ao processo de adsorção do corante, enquanto o fouling reversível está associado ao processo de polarização por concentração (Paixão et al., 2019). A MFCHS₁ obteve o maior fouling irreversível com um resultado de 86,21%, a única membrana que não foi modificada com a solução de óxido de grafeno, e sim apenas com a solução de quitosana. A ocorrência do processo de adsorção fica clara ao observarmos a Figura 4b, onde a área de filtração efetiva da membrana ficou coberta de corante, devido ao corante RB5 ser aniônico e apresentar interação eletrostática com os grupos aminos pertencentes as moléculas de quitosana.

A recuperação de fluxo das membranas modificadas também apresentou uma melhora quando comparados com a MF₀, com exceção da MF CHS₁ que apresentou uma recuperação de fluxo reduzida devido ao processo de adsorção do corante nos poros da membrana.

4. CONCLUSÃO

Neste estudo, o sucesso da sunfonação de membranas de microfiltração de PES, seguida da deposição de CHS e GO foi confirmado a partir das análises de caracterização por MEV, FTIR e ângulo de contato.

As membranas modificadas apresentaram decréscimo de permeabilidade em comparação com a MF₀, no entanto, quando empregadas na remoção do corante têxtil RB5, o fouling total também diminuiu para todas as membranas com destaque para membrana MF CHS₁OG_{0,5}, que obteve valores de 36,34% de fouling total e 100% de remoção do corante, o que demonstra que a modificação empregado promoveu aumento da seletividade da membrana, e redução do fouling.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akbari, A., Derikvandi, Z., & Mojallali Rostami, S. M. (2015). Influence of chitosan coating on the separation performance, morphology and anti-fouling properties of the polyamide nanofiltration membranes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 268–276. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.002>

Ayyavoo, J., Nguyen, T. P. N., Jun, B. M., Kim, I. C., & Kwon, Y. N. (2016). Protection of polymeric membranes with antifouling surfacing via surface modifications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506, 190–201. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.06.026>

Boributh, S., Chanachai, A., & Jiratananon, R. (2009). Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling. *Journal of Membrane Science*, 342(1–2), 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.06.022>

Chao, A. C., Shyu, S. S., Lin, Y. C., & Mi, F. L. (2004). Enzymatic grafting of carboxyl groups on to chitosan - To confer on chitosan the property of a cationic dye adsorbent. *Bioresource Technology*, 91(2), 157–162. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00171-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00171-8)

Galiano, F., Figoli, A., Deowan, S. A., Johnson, D., Altinkaya, S. A., Veltri, L., De Luca, G., Mancuso, R., Hilal, N., Gabriele, B., & Hoinkis, J. (2015). A step forward to a more efficient



wastewater treatment by membrane surface modification via polymerizable bicontinuous microemulsion. *Journal of Membrane Science*, 482, 103–114. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.019>

Gesser, H. D. (2000). A Demonstration of Surface Tension and Contact Angle. *Journal of Chemical Education*, 77(1), 58–59. <https://doi.org/10.1021/ed077p58>

Ghiggi, F. F. (2014). Síntese e Caracterização de Membranas de Ultrafiltração de Polietersulfona / Ftaloil- quitosana com Propriedade Antifouling. 112. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2013.10.003>

Gopal, R., Zuwei, M., Kaur, S., & Ramakrishna, S. (2007). Surface modification and application of functionalized polymer nanofibers. *Topics in Applied Physics*, 109, 72–91.

Hegab, H. M., Wimalasiri, Y., Ginic-Markovic, M., & Zou, L. (2015). Improving the fouling resistance of brackish water membranes via surface modification with graphene oxide functionalized chitosan. *Desalination*, 365, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.029>

Homem, N. C., de Camargo Lima Beluci, N., Amorim, S., Reis, R., Vieira, A. M. S., Vieira, M. F., Bergamasco, R., & Amorim, M. T. P. (2019). Surface modification of a polyethersulfone microfiltration membrane with graphene oxide for reactive dyes removal. *Applied Surface Science*, 486(May), 499–507. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.276>

Kumar, M., Shevate, R., Hilke, R., & Peinemann, K. V. (2016). Novel adsorptive ultrafiltration membranes derived from polyvinyltetrazole-co-polyacrylonitrile for Cu(II) ions removal. *Chemical Engineering Journal*, 301, 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.006>

Lim, M. Y., Choi, Y. S., Kim, J., Kim, K., Shin, H., Kim, J. J., Shin, D. M., & Lee, J. C. (2017). Cross-linked graphene oxide membrane having high ion selectivity and antibacterial activity prepared using tannic acid-functionalized graphene oxide and polyethyleneimine. *Journal of Membrane Science*, 521, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.067>

Lim, M. Y., Shin, H., Shin, D. M., Lee, S. S., & Lee, J. C. (2016). Poly(vinyl alcohol) nanocomposites containing reduced graphene oxide coated with tannic acid for humidity sensor. *Polymer*, 84, 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.12.048>

Mólgora, C. C., Domínguez, A. M., Avila, E. M., Drogui, P., & Buelna, G. (2013). Removal of arsenic from drinking water: A comparative study between electrocoagulation-microfiltration and chemical coagulation-microfiltration processes. *Separation and Purification Technology*, 118, 645–651. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.08.011>

Monte Blanco, S. P. D., Scheufele, F. B., Módenes, A. N., Espinoza-Quiñones, F. R., Marin, P., Kroumov, A. D., & Borba, C. E. (2017). Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 307, 466–475. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.104>

Nady, N., Franssen, M. C. R., Zuilhof, H., Eldin, M. S. M., Boom, R., & Schroën, K. (2011). Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification. *Desalination*, 275(1–3), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.010>



Nan, Q., Pei, L., & Cao, B. (2016). Fabrication of positively charged nanofiltration membrana via the layer-by-layer assembly of graphene oxide polyethylenimine for desalinisation. *Applied Surface Science*, 387, 521–528.

Paixão, R. M., da Silva, L. H. B. R., Reck, I. M., Vieira, M. F., Bergamasco, R., & Vieira, A. M. S. (2019). Deposition of graphene nanoparticles associated with tannic acid in microfiltration membrane for removal of food colouring. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 0(0), 1–7. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1627426>

Shao, L., Chang, X., Zhang, Y., Huang, Y., Yao, Y., & Guo, Z. (2013). Graphene oxide cross-linked chitosan nanocomposite membrane. *Applied Surface Science*, 280, 989–992. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.112>

Ueda Yamaguchi, N., Bergamasco, R., & Hamoudi, S. (2016). Magnetic MnFe₂O₄-graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. *Chemical Engineering Journal*, 295, 391–402. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.051>

Wang, L., Wang, N., Li, J., Li, J., Bian, W., & Ji, S. (2016). Layer-by-layer self assembly of polycation/GO nanofiltration membrane with enhanced stability and fouling resistance. *Separation and Purification Technology*, 160, 123–131.

Zhao, C., Xue, J., Ran, F., & Sun, S. (2013). Modification of polyethersulfoe membranes - A review of methods. *Progress in Materials Science*, 58, 76–150.