



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MEMBRANA DE MICROFILTRAÇÃO COM GO PARA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO DE AMOSTRAS AQUOSAS

Desenvolvimento de método inovador para modificação da superfície de membranas de microfiltração utilizando óxido de grafeno

Natália C., HOMEM¹; Natália C. L., BELUCI²; Maria Teresa S. P., AMORIM³; Angélica M. S., VIEIRA⁴; Marcelo F., VIEIRA C⁵; Rosangela, BERGAMASCO⁶

¹ Mestre, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, Maringá, 87020-90, Brasil, natalia.homem@outlook.com

² Mestre, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, Maringá, 87020-90, Brasil, natalia.beluci@gmail.com

³ Doutora, Universidade do Minho, Al. da Universidade, Guimarães, 4800-058, Portugal, mtamorim@detuminho.pt

⁴ Doutora, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, Maringá, 87020-90, Brasil, amsvieira@uem.br

⁵ Doutor, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, Maringá, 87020-90, Brasil, marcelofvieira@hotmail.com

⁶ Doutora, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, Maringá, 87020-90, Brasil, ro.bergamasco@hotmail.com

Resumo

Os efluentes têxteis estão dentre os mais poluentes no setor industrial, por sua alta concentração de sais e corantes. Sabe-se que a presença de corantes em águas reduz a transmissão de luz, o que pode causar distúrbios nos processos biológicos. Consequentemente, o desenvolvimento de métodos eficientes para remoção de corantes em amostras aquosas tem recebido maior atenção. Os processos de separação por membranas são uma alternativa promissora, apresentando vantagens como baixo custo energético e simplicidade de operação. No entanto, a ocorrência de fenômenos como o *fouling* é apontada como uma das desvantagens desse método. Assim, muitos autores têm dirigido esforços à investigação de metodologias de modificação da superfície de membranas, visando tanto melhorar seu desempenho, quanto introduzir interações adicionais, que possam agregar novas funcionalidades. Como as membranas de microfiltração (MF) se baseiam no princípio de exclusão por tamanho de molécula, a modificação da sua superfície visando melhorar sua performance perante a remoção de moléculas de tamanhos menores, constitui uma alternativa para reduzir os custos do processo. Neste sentido, alguns estudos apostam na utilização de óxido de grafeno (GO) na modificação da superfície de membranas, devido às suas propriedades únicas, aliado à sua flexibilidade e estrutura molecular. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a modificação da superfície de uma membrana de microfiltração comercial de poliétersulfona (PES), visando sua utilização na remoção do corante azul de metileno (MB) em amostras aquosas. Para isto, modificou-se a membrana com GO e comparou-se sua performance com a de uma membrana comercial. A membrana modificada apresentou bons valores de



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

permeabilidade e atingiu uma taxa de rejeição aproximadamente 10 vezes maior do que a membrana comercial. Portanto, os resultados sugerem que o método de modificação de membranas utilizado neste estudo é eficiente e constitui uma alternativa na remoção em específico do corante MB.

Palavras-chave: azul de metileno, membranas, modificação superficial, óxido de grafeno, remoção de corantes.

Tema: 7 - Serviços de abastecimento, drenagem e tratamento de águas.



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

1. INTRODUÇÃO

Os problemas relacionados à poluição das águas têm sido um grande desafio para o desenvolvimento sustentável da sociedade e economia mundial. Especialmente nos últimos anos, a industrialização vem sendo acompanhada diretamente pelo crescimento alarmante da geração de águas residuais contendo poluentes orgânicos perigosos e persistentes (como por exemplo corantes, pesticidas e fármacos, dentre outros) que podem causar danos ao meio ambiente e aos seres humanos (Yao *et al.*, 2014; Qiu *et al.*, 2015).

Corantes sintéticos constituem uma das classes típicas de poluentes orgânicos. Atualmente, existem mais de 100 mil corantes disponíveis comercialmente. Consequentemente, uma grande quantidade de águas residuais contaminadas por corantes é gerada, diariamente, no mundo todo. Estima-se que mais de 15% do total de corantes produzidos é lançado no meio ambiente durante sua síntese e/ou processo de tingimento, nas indústrias têxtil, de papel, plásticos, impressão e couro (Yao *et al.*, 2016).

O tratamento de efluentes contaminados por corantes é um desafio, uma vez que a maioria dos corantes comerciais são estruturas aromáticas complexas, resistentes à degradação e recalcitrantes, mesmo quando expostos a processos de tratamento convencionais e avançados. Por este motivo, o desenvolvimento de métodos eficientes para o tratamento de águas residuais da indústria de corantes tem recebido maior atenção da comunidade científica, sendo apontado como uma questão de proteção ambiental e de saúde pública (Chiu *et al.*, 2009).

Diversas técnicas vêm sendo investigadas quanto a seu potencial frente à remoção de corantes em efluentes, como os processos de adsorção, coagulação/floculação, processos de separação por membranas, degradação química e biológica. Pesquisadores apontam que cada uma dessas técnicas possui vantagens e desvantagens específicas. Por exemplo, o processo de adsorção usualmente se mostra altamente eficiente, sendo considerado um processo flexível, haja vista a vasta gama de combinações adsorvente/adsorvato que podem ser utilizadas. O processo de coagulação e floculação também é visto como um processo eficiente e flexível. Entretanto, a alta produção de lodo gerado, em ambos os processos, é uma desvantagem que impede que os mesmos possam ser aplicados em escala industrial, considerando a necessidade de realizar um tratamento posterior deste lodo tóxico, o que tornaria o processo dispendioso (Liang *et al.*, 2014; Yagub *et al.*, 2014). Os processos de separação por membranas são consideradas alternativas promissoras para a remoção de corantes em águas residuais, e, recentemente, muitos autores têm direcionado suas pesquisas nesta direção (Chiu *et al.*, 2009; Shao *et al.*, 2013; Karim *et al.*, 2014; Dai *et al.*, 2016).

Existem muitas vantagens na utilização dos processos de separação por membranas no tratamento de águas contaminadas. Dentre elas, podemos citar a ausência de adição de produtos químicos, possibilidade de recuperação dos constituintes valiosos, o processo não requer gastos energéticos elevados e simplicidade de operação (Mierzwa *et al.*, 2008). A principal desvantagem, é a diminuição do fluxo através da membrana durante a filtração, ocasionada por processos como a polarização por concentração e incrustação da

membrana (*fouling*) (Van der Bruggen *et al.*, 2001). Em consequência, ambos os setores acadêmico e industrial, têm dirigidos esforços em relação à investigação de soluções para esses problemas, visando tornar as membranas mais resistentes aos problemas relacionados ao *fouling* e, dessa forma, obter melhorias com relação à remoção de corantes.

A modificação da superfície das membranas tem sido um ponto chave no estudo da utilização dos processos de separação por membranas, e pode tanto melhorar o desempenho das mesmas por meio da diminuição de interações indesejáveis que podem reduzir a performance (como por exemplo a adsorção), quanto introduzir interações adicionais (por exemplo, propriedades catalíticas), visando novas funcionalidades para a membrana (Xu, Huang and Wan, 2009). Uma das técnicas que vem sendo utilizada para modificação da superfície de membranas, é o método *self-assembly* (Amorim and Ramos, 2006; Namvar *et al.*, 2013). O método *self-assembly* é considerado um método simples e versátil, que consiste na adsorção de policações ou poliânions na superfície da membrana, com o objetivo de modificar suas cargas superficiais, visando facilitar a rejeição de ânions ou cátions, por meio de interações eletrostáticas. Autores afirmam que a modificação da superfície de membranas comerciais por este método pode oferecer uma série de vantagens, como o aumento da eficiência de retenção de contaminantes orgânicos e a possibilidade de aplicar tais membranas na remoção de corantes (Zhang *et al.*, 2015).

Dentre os materiais utilizados nestas modificações, recentemente, o óxido de grafeno vêm se destacando como um material promissor para melhorar o fluxo de permeado em membranas, devido à suas propriedades de transporte únicas (Yeh *et al.*, 2013; Huang *et al.*, 2014; Han, Jiang and Gao, 2015). Sua estrutura bidimensional de um átomo de espessura, proporciona ao óxido de grafeno a capacidade de formar camadas altamente ordenadas durante o processo *self-assembly* (Choi *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2015; Tzeng *et al.*, 2015).

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a modificação da superfície de membranas comerciais por meio do método *self-assembly*, utilizando óxido de grafeno, visando a remoção do corante azul de metileno em amostras aquosas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Nanopartículas de GO foram sintetizadas a partir de grafite em pó (Sigma Aldrich, < 20 μm). Os reagentes persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich), óxido fosfórico (P_2O_5 , $\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich), permanganato de potássio (KMnO_4 , $\geq 99,0\%$, Sigma-Aldrich), ácido sulfúrico (H_2SO_4 $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), ácido clorídrico (HCl 37%, Merck), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30m% em H_2O , Sigma Aldrich) e o policação polietilenimina (PEI, branched, M.W. 70,000, 30% m/v aq., Alfa Aesar) foram utilizados na síntese de GO e na modificação da membrana. As membranas comerciais de poliétersulfona (47 mm de diâmetro, tamanho de poros médio de 0,2 μm e espessura de 165 μm), utilizadas como suporte para as camadas de GO, são da empresa Hexis Científica. Para os testes de

filtração, o corante azul de metileno (MB, Merck), foi utilizado. Todos os reagentes foram utilizados sem etapa de purificação prévia.

2.2 Síntese do óxido de grafeno

Inicialmente, nanopartículas de óxido de grafeno foram sintetizadas de acordo com o método de Hummer's modificado, adaptado por Yamaguchi (2016). De forma simplificada, a metodologia utilizada está apresentada na Fig.1.

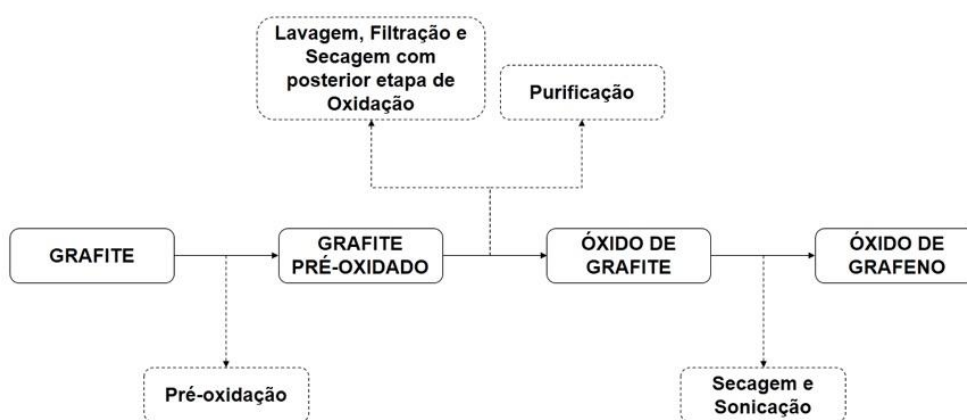


Figura 1. Representação do método utilizado para síntese do GO.

Especificamente, a síntese de GO iniciou-se por uma etapa de pré-oxidação do grafite. Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 5 g de grafite em pó, 2,5 g de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$), 2,5 g de óxido fosfórico (P_2O_5) e 18 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). A mistura foi deixada sob um sistema de refluxo à 80°C, sob agitação constante por 5h. Após esse período, o aquecimento foi desligado e a mistura diluída com 1 L de água desionizada. O produto sólido obtido foi filtrado, lavado com água desionizada para remover o excesso de ácido, e seco em estufa à 60°C por 12h, resultando no grafite pré-oxidado.

A etapa de oxidação foi iniciada adicionando-se 1 g do grafite pré-oxidado, obtido na etapa anterior, em 23 mL de ácido sulfúrico 98%, sob agitação em banho de gelo. A essa mistura, adicionou-se lentamente 3 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$). Após a adição de $KMnO_4$, a mistura foi retirada do banho de gelo, a temperatura do agitador magnético ajustada para 35°C, e a reação continuada por 2h. Ao fim das 2h, 46 mL de água desionizada fora adicionada lentamente tomando-se o cuidado de manter a temperatura inferior à 50°C, e a mistura foi agitada por mais 2h. Para finalizar a reação, 140 mL de água

desionizada e 2,5 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foram adicionados a mistura. A etapa de purificação foi realizada lavando-se a mistura com 250 mL de solução aquosa de ácido clorídrico (HCl). Para separar o óxido de grafite obtido a mistura foi centrifugada, lavada com água desionizada e seca em estufa à 60°C por 12h. Ao final, o óxido de grafeno foi obtido por esfoliação em água desionizada utilizando ultrasonicação pelo período de 3h, seguido de centrifugação a 5000 rpm por 30min. O óxido de grafeno foi o sobrenadante obtido em solução.

2.3 Modificação da superfície da membrana

A modificação da membrana de poliétersulfona (PES-MF) foi realizada em um módulo de aço inoxidável, acoplado a um sistema pressurizado “*dead-end*” (HP4750 Sterlitech™). Inicialmente, utilizou-se uma solução de H_2SO_4 0,5 N, com o objetivo de preparar incluir grupos sulfônicos (SO_3^-), deixando a superfície da membrana carregada negativamente e pronta para receber as próximas camadas. Para isso, as membranas foram colocadas no sistema e a solução de H_2SO_4 foi permeada através da membrana por 3h. Após esse período, a membrana foi enxaguada com água destilada até o pH da água atingir 7.

Em seguida, realizaram-se três etapas de deposição: inicialmente, uma camada de PEI foi depositada na superfície da membrana, seguida de uma camada GO e uma última camada de PEI. As camadas foram formadas permeando-se as soluções de PEI (3000 ppm, pH natural) e GO (25 ppm, pH > 10) através da membrana. Um esquema da membrana modificada está apresentado na Fig. 2.

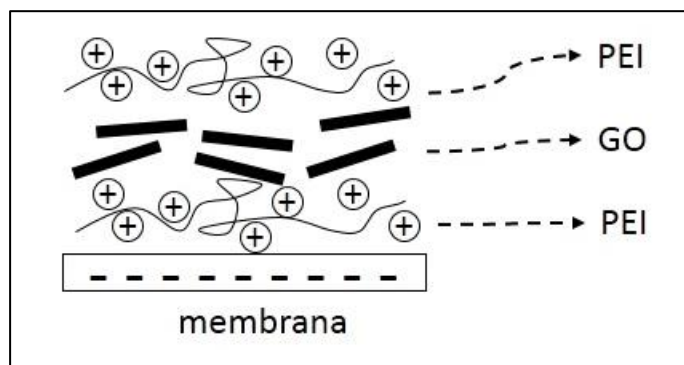


Figura 2. Diagrama esquemático da metodologia utilizada para a modificação.

2.4 Ensaios de filtração

A permeabilidade e o desempenho na remoção de corantes da membrana modificada foram investigados no mesmo sistema pressurizado onde fora realizada a modificação (ver tópico 2.3). O sistema conta com um tanque de alimentação com capacidade para armazenar 300 mL de solução a ser filtrada. O sistema contendo o módulo de aço inoxidável está apresentado na Fig. 3.

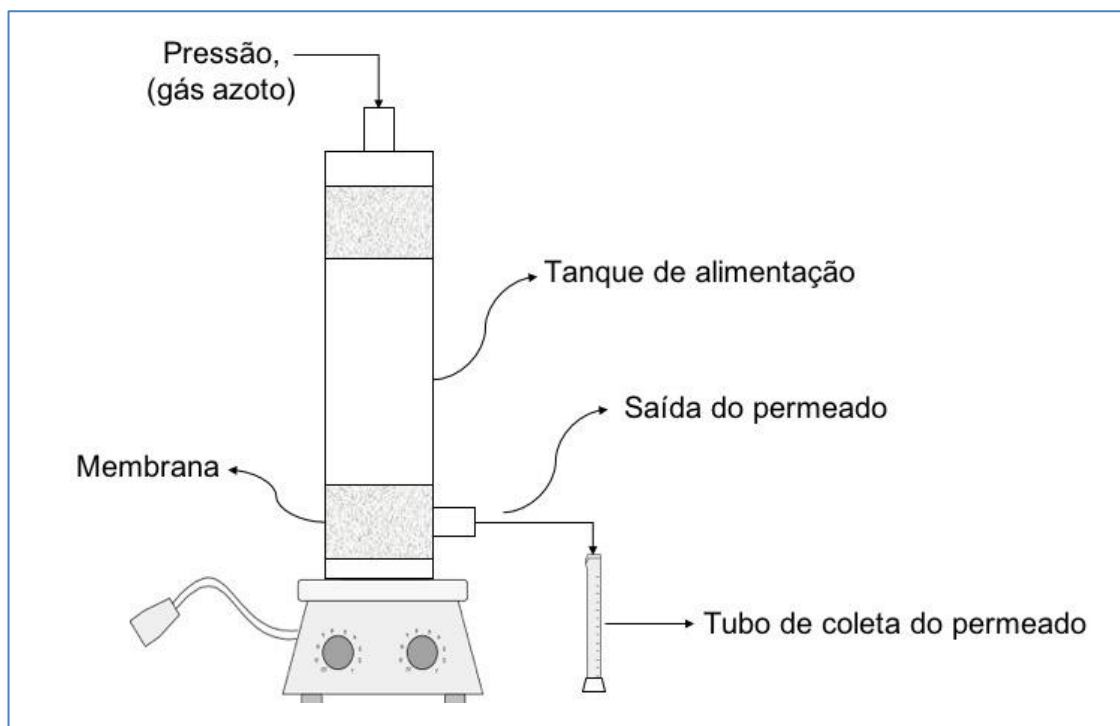


Figura 3. Diagrama esquemático do módulo de filtração utilizado na modificação e ensaios de filtração.

Os ensaios de filtração foram iniciados pela compactação e análise da permeabilidade das membranas pura e modificada (denominadas aqui como PES-MF e PES-MF/H₂SO₄/PEI+GO+PEI), utilizando-se nesses ensaios as pressões de 1, 2 e 3 bar. Já nos ensaios de filtração, uma solução sintética de MB (concentração de aproximadamente 7,5 mg/L e pH natural, ou seja, pH ≈ 6) foi permeada através da membrana, a uma pressão de 3 bar. Durante os ensaios, amostras do permeado foram coletadas em tempos pré-determinados e analisadas em um espectrofotômetro UV-VIS (UV-1800, Shimadzu, Japan) no comprimento de onda de 665 nm, para determinação da concentração de MB.

A permeabilidade das membranas pura e modificada foi calculada através da obtenção do fluxo de permeado (J , $L/m^2 \cdot h \cdot bar$), apresentado na equação 1 (Homem *et al.*, 2017):

$$J = \frac{Q}{At} \quad (1)$$

Onde Q é o volume de permeado (L), A é a área efetiva de filtração da membrana (m^2), e t é o tempo de filtração (h).

A taxa de remoção para o corante MB (R , %) foi determinada através da equação 2:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_a} \quad (2)$$

onde C_p e C_a são as concentrações do soluto no permeado e alimentação, respetivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaios de filtração

Através dos valores de fluxo de permeado, a permeabilidade das membranas foi encontrada e está apresentada no quadro 1.

Quadro 1: Permeabilidade das membranas pura e modificada.

Membrana	Permeabilidade ($L/m^2 \cdot h \cdot bar$)
PES-MF	19106
PES-MF/ H_2SO_4 /PEI+GO+PEI	197,27

A diminuição do valor de permeabilidade da membrana PES-MF/ H_2SO_4 /PEI+GO+PEI quando comparada à membrana PES-MF é um indicativo de que a modificação da membrana foi efetiva. De acordo com a proposta do método *self-assembly*, a deposição do polícatión PEI na superfície da membrana modifica sua carga superficial, preparando a membrana para o recebimento da camada de GO. Na segunda etapa, quando o GO é depositado, a superfície

da membrana passa a ser negativa novamente, e por fim, a última camada de PEI é depositada.

A deposição de camadas de PEI e GO sobre a superfície da membrana levou a uma diminuição do tamanho dos poros da membrana PES-MF/H₂SO₄/PEI+GO+PEI, do seu fluxo de água, e consequentemente, de sua permeabilidade. Por outro lado, como pode ser visto no Quadro 2, a taxa de remoção média para o corante MB para a membrana PES-MF é muito inferior, quando comparada à membrana PES-MF/H₂SO₄/PEI+GO+PEI.

Quadro 2: Taxa de remoção média para o corante MB em percentagem.

Membrana	Taxa de remoção média (%)
PES-MF	< 4
PES-MF/H ₂ SO ₄ /PEI+GO+PEI	34,52

Dessa forma, observando-se os resultados obtidos, fica claro que a proposta de modificação das membranas com GO apresentada neste estudo é uma alternativa efetiva para a remoção do corante azul de metileno, uma vez que a membrana PES-MF/H₂SO₄/PEI+GO+PEI apresentou uma taxa de remoção média aproximadamente 10 vezes maior do que a membrana PES-MF.

4. CONCLUSÕES

Neste estudo, uma proposta de modificação da superfície de uma membrana comercial de microfiltração de poliétersulfona utilizando óxido de grafeno foi apresentada. Os ensaios de filtração realizados mostraram que a membrana modificada foi efetiva para a remoção do corante azul de metileno, apresentando maiores valores de remoção quando comparada à membrana comercial pura. Estudos complementares estão sendo realizados para avaliar o efeito da concentração e pH dos reagentes utilizados na deposição, bem como o número de camadas e o tempo de deposição.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao órgão Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brasil) e à Fundação para Ciência e Tecnologia (FCT, Portugal) pelo suporte financeiro e bolsas de estudo concedidas, e à Universidade do Minho (UMinho, Portugal) pela disponibilização dos laboratórios e equipamentos essenciais para desenvolvimento deste estudo.



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
NOVOS
DESAFIOS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amorim, M. T. de and Ramos, I. R. A. (2006) Control of irreversible fouling by application of dynamic membranes, *Desalination*, 192(1), 63–67.
- Van der Bruggen, B. *et al.* (2001) Mechanisms of retention and flux decline for the nanofiltration of dye baths from the textile industry, *Separation and Purification Technology*, 22–23, 519–528.
- Chiu, H.-C. *et al.* (2009) Adsorptive removal of anionic dye by inorganic–organic hybrid anion-exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 337(1–2), 282–290.
- Choi, W. *et al.* (2013) Layer-by-Layer Assembly of Graphene Oxide Nanosheets on Polyamide Membranes for Durable Reverse-Osmosis Applications, *ACS Applied Materials & Interfaces*. American Chemical Society, 5(23), 12510–12519.
- Dai, S. *et al.* (2016) Enhanced performance of polyimide hybrid membranes for benzene separation by incorporating three-dimensional silver–graphene oxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 478, 145–154.
- Han, Y., Jiang, Y. and Gao, C. (2015) High-Flux Graphene Oxide Nanofiltration Membrane Intercalated by Carbon Nanotubes, *ACS Applied Materials & Interfaces*. American Chemical Society, 7(15), 8147–8155.
- Homem, N. C. *et al.* (2017) *Surface modification of microfiltration membrane with GO nanosheets for dyes removal from aqueous solutions*, *Chemical Engineering Transactions*.
- Huang, K. *et al.* (2014) A Graphene Oxide Membrane with Highly Selective Molecular Separation of Aqueous Organic Solution, *Angewandte Chemie International Edition*. WILEY-VCH Verlag, 53(27), 6929–6932.
- Karim, Z. *et al.* (2014) Nanoporous membranes with cellulose nanocrystals as functional entity in chitosan: Removal of dyes from water, *Carbohydrate Polymers*, 112, 668–676.
- Lee, K.-H. *et al.* (2015) Corrigendum to “Spin self-assembly of highly ordered multilayers of graphene-oxide sheets for improving oxygen barrier performance of polyolefin films” [Carbon 83 (2015) 40–47], *Carbon*, 87, 357.
- Liang, C.-Z. *et al.* (2014) Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 469, 306–315.
- Mierzwa, J. C. *et al.* (2008) Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 13, 78–87.
- Namvar, A. *et al.* (2013) Extraction of *Bacillus* endospores from water, apple juice concentrate, raw milk and lettuce rinse solutions using tangential flow filtration, *Food Control*, 32(2), 632–637.
- Qiu, W.-Z. *et al.* (2015) Co-deposition of catechol/polyethyleneimine on porous membranes for efficient decolorization of dye water, *Journal of Materials Chemistry A*. The Royal Society of Chemistry, 3(27), 14438–14444.
- Shao, L. *et al.* (2013) Newly developed nanofiltration (NF) composite membranes by interfacial polymerization for Safranin O and Aniline blue removal, *Journal of Membrane Science*, 430, 96–105.



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

Tzeng, P. *et al.* (2015) Polymer–Graphene Oxide Quadlayer Thin-Film Assemblies with Improved Gas Barrier, *Langmuir*. American Chemical Society, 31(21), 5919–5927.

Ueda Yamaguchi, N., Bergamasco, R. and Hamoudi, S. (2016) Magnetic MnFe₂O₄-graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water, *Chemical Engineering Journal*, 295, 391–402.

Xu, Z. K., Huang, X. J. and Wan, L. S. (2009) *Surface Engineering of Polymer Membranes*. Springer Berlin Heidelberg.

Yagub, M. T. *et al.* (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184.

Yao, L. *et al.* (2016) A new integrated approach for dye removal from wastewater by polyoxometalates functionalized membranes, *Journal of Hazardous Materials*, 301, 462–470.

Yao, Y. *et al.* (2014) Magnetic recoverable MnFe₂O₄ and MnFe₂O₄-graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants, *Journal of Hazardous Materials*, 270, 61–70.

Yeh, T.-M. *et al.* (2013) High flux ethanol dehydration using nanofibrous membranes containing graphene oxide barrier layers, *Journal of Materials Chemistry A*. The Royal Society of Chemistry, 1(41), 12998–13003.

Zhang, Z.-B. *et al.* (2015) Layer-by-layer assembly of graphene oxide on polypropylene macroporous membranes via click chemistry to improve antibacterial and antifouling performance, *Applied Surface Science*, 332, 300–307.