



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

MODIFICAÇÃO DE MEMBRANA DE MICROFILTRAÇÃO COMERCIAL PELO MÉTODO DE FILTRAÇÃO SOB PRESSÃO UTILIZANDO ÓXIDO DE GRAFENO

Natália, BELUCI¹; Natália, HOMEM²; Maria Teresa, AMORIM³; Rosangela, BERGAMASCO⁴; Angelica M. S., VIEIRA⁵

¹ Mestre, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil, natalia.beluci@gmail.com

² Mestre, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil, natalia.homem@outlook.com

³ Doutora, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, mtamorim@det.uminho.pt

⁴ Doutora, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil ro.bergamasco@hotmail.com

⁵ Doutora, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil amsvieira@uem.br

Resumo

A indústria têxtil gera muita poluição nos processos de tingimento, sendo assim, é importante encontrar formas mais convenientes para tratar tais efluentes do que os atuais tratamentos convencionais. Atualmente, a técnica de modificação de membranas utilizando agentes com características *antifouling* tem se destacado. Neste trabalho, foi desenvolvida uma membrana através do método de filtração por pressão com nanofolhas de óxido de grafeno depositados em um suporte de poliétersulfona microporoso previamente sulfonado. A membrana modificada foi testada para remoção do corante azul de metileno. De acordo com os resultados comparativos de ATR-FTIR entre a membrana modificada e a sem modificação houve sucesso na modificação proposta. Nos experimentos de filtração, a membrana pura apresentou permeabilidade de 19106 L/m².h.bar, remoção média de 3,56% e *fouling* de 2,98%. Por sua vez, a membrana modificada apresentou resultados mais eficientes, sendo a permeabilidade de 29,74 L/m².h.bar, remoção média de 27,39 % e o *fouling* de 1,08%.

Palavras-chave: óxido de grafeno, modificação de membrana, sulfonação.

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

A indústria têxtil é responsável pela produção de grande quantidade de resíduos provenientes do tingimento dos tecidos, muitos dos corantes utilizados são tóxicos e com potenciais efeitos cancerígenos (Qiu et al., 2015). De acordo com Yao et al., (2016) cerca de 15% dos corantes são liberados ao meio ambiente durante o processo de síntese ou tingimento¹. A maioria dos corantes comerciais possuem estruturas aromáticas complexas resistentes à degradação. Os métodos convencionais são eficientes, no entanto geram produtos secundários indesejáveis, cuja remoção encarece o processo (Yang et al., 2017).

Neste sentido, a técnica de processos de separação por membrana (PSM) pode ser aplicada como alternativa aos processos convencionais. O principal empecilho desta tecnologia é a redução do fluxo com o tempo, causada por processos como a incrustação (*fouling*) (Baker, 2004). Assim, cresce o interesse dos setores acadêmicos e industriais em encontrar potenciais soluções para tornar as membranas mais resistentes ao *fouling* e com taxas de remoção de contaminantes a níveis aceitáveis. Estudos recentes apontam que uma solução promissora é a aplicação de óxido de grafeno (OGr) em membranas (Goh et al., 2015).

Recentemente, o OGr passou a ser aplicado como material na modificação de membranas, sua utilização deve-se às suas propriedades de transporte únicas, aliadas à sua flexibilidade e à estrutura bidimensional de espessura atômica, bem como por apresentar propriedades *antifouling* (Goh et al., 2015). Outro tratamento bastante empregado na modificação de membranas é a sulfonação, que de acordo com Baroña et al., (2006) contribui para diminuir o *fouling*, e aumentar a eficiência da remoção de contaminantes.

Sendo assim, o objetivo do trabalho foi avaliar a modificação de uma membrana de microfiltração (MF) comercial, de polietersulfona (PES) previamente sulfonada, por meio da filtração sob pressão da solução de óxido de grafeno, visando melhorar a eficiência da remoção de azul de metileno, e diminuir o *fouling*.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Grafite em pó (Sigma Aldrich, < 20 µm), peroxodissulfato de potássio ($K_2S_2O_8$, ≥ 99.5%, Sigma-Aldrich), pentóxido de fósforo (P_2O_5 , ≥ 99.5%, Sigma-Aldrich), permanganato de potássio ($KMnO_4$, ≥ 99%, Sigma-Aldrich), ácido sulfúrico (H_2SO_4 ≥ 98% Sigma-Aldrich), ácido clorídrico (HCl 37%, Merck) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30% em massa em H_2O , Sigma Aldrich) foram utilizados na síntese do óxido de grafeno. Solução comercial de OGr (2 mg/mL, Sigma-Aldrich) foi utilizada para construção de uma curva padrão. Membranas de PES de MF comerciais da Sartorius (47 mm de diâmetro, tamanho médio de poro de 0,2 µm) foram utilizadas como suporte para as modificações. Corante azul de metileno (MB, Merck) foi utilizado para os testes de filtração. Utilizou-se água deionizada em todos os processos de suspensões e soluções aquosas.



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

2.2. Preparação de Nanofolhas de Óxido de Grafeno

O método de Hummers modificado, adaptado por Kovtyukhova, (1999) foi usado para sintetizar OGr. Inicialmente, foram pré-oxidados 5 g de pó de grafite utilizando uma mistura de 2,5 g de $K_2S_2O_8$, 2,5 g de P_2O_5 e 18 mL de H_2SO_4 , mantendo-se o sistema resultante sob refluxo com agitação constante a temperatura de 80 °C durante o período de 6 h. Em seguida, o aquecimento foi cessado e a mistura foi diluída com 1 L de água deionizada. O grafite pré-oxidado foi filtrado e lavado para eliminar o excesso de ácido. O pó foi seco em um forno por 12 h a 60 °C.

Em seguida, sob agitação, 1 g de grafite pré-oxidado foi misturada com 23 mL de H_2SO_4 em banho de gelo, onde lentamente foram adicionados 3 g de $KMnO_4$ para não exceder mais de 20 °C. Posteriormente o banho de gelo foi removido e a temperatura da mistura foi aumentada até 35 °C por 2 h para reagir adequadamente. Depois, adicionou-se 46 mL de água deionizada, mantendo a temperatura abaixo de 50 °C, e a mistura foi mantida sob agitação por mais de 2 h. Finalmente, foram adicionados 140 mL de água deionizada e 2,5 mL de H_2O_2 para terminar a reação. A mistura foi mantida à temperatura ambiente e após 24 h, o sobrenadante foi decantado, centrifugado e lavado com HCl a 10% seguido de água deionizada. Este procedimento foi repetido várias vezes para remover os íons metálicos e os ácidos. O produto final foi seco por 12 h a 60 °C.

As nano-folhas foram obtidas por esfoliação após 240 minutos de sonicação e depois foram centrifugadas a 5000 rpm durante 30 minutos para remover o óxido de grafite não esfoliado.

A solução de OGr comercial foi usada para construir uma curva de calibração no espectrofotômetro UV-VIS para avaliar a concentração da solução GO sintetizada em laboratório.

2.3. Modificação da Membrana

As membranas foram modificadas e utilizadas em uma célula de aço inoxidável acoplada em um sistema de ar pressurizado. Inicialmente, a membrana foi tratada com H_2SO_4 (5% m/m), em seguida a solução foi filtrada sob pressão de 0,5 bar, após toda a solução permear a membrana, 100 mL de água deionizada foi filtrada a 1,0 bar para retirar o ácido em excesso. Em seguida, filtrou-se a solução de OGr (25 ppm) sob pressão de 1,0 bar. As membranas foram testadas imediatamente após as modificações. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

2.4. Caracterização

A membrana pura (M0) e a membrana modificada (M1) foram caracterizadas por Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR-FTIR IRAffinity-1S FTIR HATR 10) em uma faixa de comprimento de onda variando entre 4000 a 400 cm^{-1} .

2.5. Experimentos de Filtração

A Figura 1 representa o sistema de bombeamento usado para avaliar a performance da membrana.

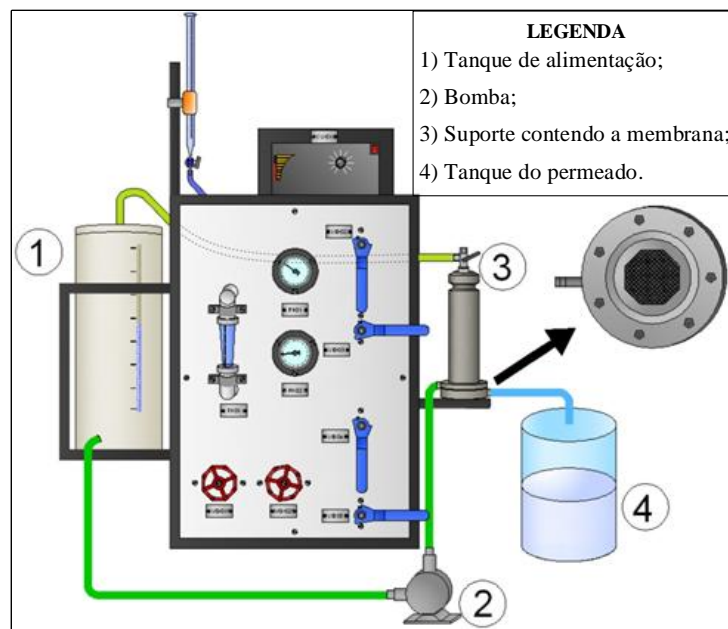


Figura 1: Representação Esquemática do Módulo de Filtração

Os testes de filtração foram realizados a temperatura ambiente com uma área efetiva de membrana de $1,257 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ ($12,57 \text{ cm}^2$).

Inicialmente, a membrana foi compactada com água deionizada por 30 minutos até que o fluxo através da membrana atingisse o estado estacionário. Então, variou-se a pressão e mediu-se o fluxo para obter a permeabilidade característica da membrana. O fluxo médio inicial de água também foi obtido.

Depois disso, o fluxo de azul de metileno (5 ppm) foi investigado. Antes da medida do fluxo médio de água final, uma limpeza física da superfície da membrana foi realizada. A célula de aço inoxidável foi parcialmente preenchida com água deionizada e o sistema foi agitado durante 5 minutos.

O fluxo de permeado (J_x) foi calculado usando a equação 1:

$$J_x = \frac{m}{A \cdot t}$$

Em que J_x (L/h.m^2) pode representar o fluxo inicial e final da água, J_0 e J_2 , respectivamente, e fluxo de contaminantes J_1 ; m é a massa (kg); ρ é a massa específica da água (kg/m^3); t é o tempo (h) e A é a área efetiva da membrana (m^2).

A incrustação (*fouling*) foi determinada de acordo com a equação 2.

$$\% \text{ fouling} = \frac{J_0 - J_2}{J_0} \times 100 \quad (2)$$

A rejeição de corante (%R) foi medida por meio da equação 3:

$$\% R = 1 - \frac{C_1}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

onde C_1 (ppm) and C_0 (ppm) denotam a concentração de corante na corrente de permeado e na solução de alimentação, respectivamente. A concentração de corante foi obtida por um espectrofotômetro UV-Vis (UV-1800, Shimadzu, Japão) em um comprimento de onda de 665 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Modificação da Membrana

Na Figura 2 são apresentados os espectro de ATR-FTIR das membranas M0 e M1.

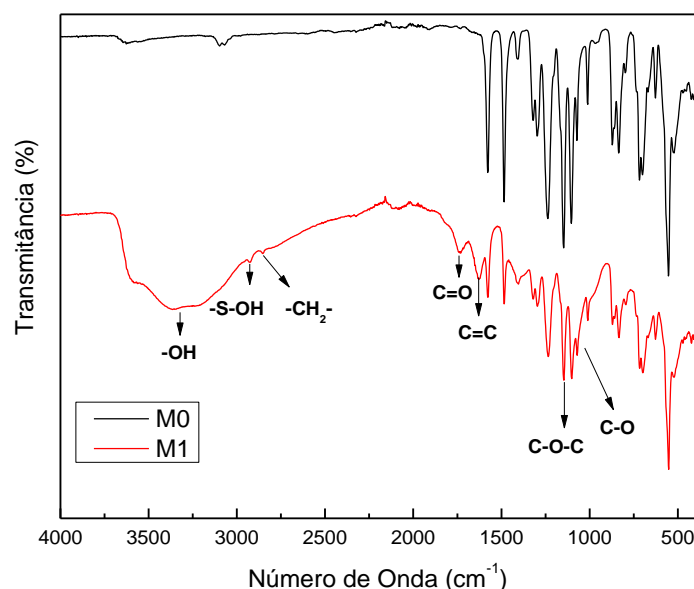


Figura 2: Espectros de ATR-FTIR das membranas M0 e M1.

Conforme observado pela Figura 2, o espectro da membrana M1 apresenta bandas características dos grupos funcionais do óxido de grafeno. Grupos hidroxila (—OH estiramento em 3375 cm^{-1}), grupos carboxila (C=O estiramento em 1741 cm^{-1}), grupos epóxi (C—O—C estiramento em 1234 cm^{-1}) e grupos alcoxi (C—O estiramento em 1070 cm^{-1}). Também se verifica um pico em 1631 cm^{-1} que é atribuído a ligação C=C , que representa as vibrações dos anéis aromáticos do grafeno. Tais picos são indicativos de que a modificação com óxido de grafeno foi bem sucedida. Esses resultados estão de acordo com o que foi verificado por outros autores (Homem et al., 2017; Hung et al., 2014; Xia et al., 2015).

As principais bandas de vibração associadas O=S=O do $\text{—SO}_3\text{H}$ (1218 , 1075 e 1022 cm^{-1}) não puderam ser observadas, possivelmente devido à sobreposição com o pico do OGr apresentado em 1741 cm^{-1} . No entanto dois novos picos foram observados em 2924 e 2852

cm^{-1} correspondendo a $-\text{S}-\text{OH}$ e $-\text{CH}_2-$, respectivamente (Liu et al., 2014). Sendo assim, a presença dos grupos sulfônicos também foi confirmada pelo espectro de ATR-FTIR.

3.2. Experimentos de Filtração

A Quadro 1 apresenta os dados de permeabilidade e rejeição de contaminante para as duas membranas testadas.

Quadro 1: Respostas de permeabilidade e rejeição de corante para as membranas testadas.

Membrana	Permeabilidade ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$)	% Rejeição
M0	19106	3,56
M1	29,74	27,39

Pelo Quadro 1 verifica-se que a membrana modificada apresenta permeabilidade muito menor do que a membrana pura (diminuição de 99,8%). De acordo com o fluxo da membrana M1 pode-se afirmar que possivelmente a modificação tenha reduzido o tamanho dos poros transformando-se em uma membrana de ultra ou nanofiltração. Segundo Yang et al., (2017) o OGr possivelmente reduz o diâmetro dos poros da membrana, bloqueando a conexão interna entre eles e dificultando o transporte do permeado. O método utilizado na modificação consiste em filtrar a solução de OGr sob pressão, sendo assim é possível que as nanofolhas modifiquem tanto a superfície quanto a parte interna da membrana.

Por outro lado, a diminuição na permeabilidade observada na membrana modificada não foi uma desvantagem, sendo que a membrana M1 removeu em média 29,39% e a membrana M0 (pura) apresentou remoção de apenas 3,56%. Deste modo, a modificação proposta neste estudo é promissora para a remoção de corante, no entanto, mais testes precisam ser realizados visando aumentar a porcentagem de remoção.

Através dos fluxos médios inicial e final de água foi calculado o *fouling* de cada membrana, os quais estão apresentados na Quadro 2.

Quadro 2: Valores dos fluxos médios inicial e final de água e fouling correspondente.

Membrana	J0	J2	% Fouling
M0	22024 \pm 111	21368 \pm 102	2,98
M1	86,71 \pm 0,25	85,78 \pm 0,31	1,08

Condições: os fluxos para M0 foram medidos a 0,1 MPa, e para M1 a 0,3 MPa.

Os fluxos foram avaliados sob pressões diferentes, pois a membrana pura apresentava fluxo extremamente elevado mesmo a uma pressão relativamente baixa (0,1 MPa). Mesmo que as

pressões sejam diferentes, o que se observa é uma diminuição bastante significativa do fluxo da membrana M0 para M1, devido a provável diminuição do tamanho do poro.

Em relação ao *fouling* ambas membranas apresentaram valores baixos, mas a membrana modificada apresentou um desempenho superior a pura, apresentando *fouling* de apenas 1,08% e, portanto, uma recuperação de fluxo de cerca de 99%. Estes resultados estão de acordo com Ma et al., (2017) e Rahimpour et al., (2010), os quais mostraram que a aplicação de OGr em membranas, assim como a sulfonação da PES, aumentam as propriedades *antifouling*.

4. CONCLUSÕES

O objetivo do estudo foi alcançando, as membranas comerciais de microfiltração foram modificadas com OGr e ácido sulfúrico, conforme comprovado pelos espectros de ATR-FTIR. Os testes de filtração mostraram que a modificação diminuiu muito a permeabilidade da membrana quando comparadas a membrana modificada e pura. Em contrapartida, a remoção do corante foi aumentada e o *fouling* diminuído. Deste modo, a modificação com OGr se mostra eficiente, uma vez que uma membrana de microfiltração passa a se comportar como uma membrana de ultra ou nanofiltração.

Novos testes devem ser realizados para aumentar a eficiência da remoção do corante, mantendo o *fouling* a níveis aceitáveis, bem como caracterizações quanto ao tamanho de poro e hidrofobicidade da membrana.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudos, e pela Universidade do Minho (UMinho) e Universidade Estadual de Maringá (UEM) pela disponibilidade de laboratórios e equipamentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Baker, R.W., (2004). *Membrane Technology and Applications*.
- Baroña, G.N.B., Cha, B.J., Jung, B., (2006). Negatively charged poly (vinylidene fluoride) microfiltration membranes by sulfonation. *Journal of Membrane Science*. 290, 46–54.
- Goh, K., Setiawan, L., Wei, L., Si, R., Fane, A.G., Wang, R., Chen, Y., (2015). Graphene oxide as effective selective barriers on a hollow fiber membrane for water treatment process. *Journal of Membrane Science*. 474, 244–253.
- Homem, N.C., Yamaguchi, N.U., Vieira, M.F., Amorim, M.T.S.P., Bergamasco, R., (2017). Surface modification of microfiltration membrane with GO nanosheets for dyes removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Transactions*. 60, 259–264.
- Hung, W.S., Tsou, C.H., De Guzman, M., An, Q.F., Liu, Y.L., Zhang, Y.M., Hu, C.C., Lee, K.R., Lai, J.Y., (2014). Cross-linking with diamine monomers to prepare composite graphene oxide-framework membranes with varying d-spacing. *Chemistry of Materials*. 26, 2983–2990.



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

Kovtyukhova, N.I., (1999). Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. *Chemistry of Materials*. 11, 771–778.

Liu, Y., Wang, J., Zhang, H., Ma, C., Liu, J., Cao, S., Zhang, X., (2014). Enhancement of proton conductivity of chitosan membrane enabled by sulfonated graphene oxide under both hydrated and anhydrous conditions. *Journal of Power Sources* 269, 898–911.

Qiu, W.Z., Yang, H.C., Wan, L.S., Xu, Z.K., (2015). Co-deposition of catechol/polyethyleneimine on porous membranes for efficient decolorization of dye water. *Journal of Materials Chemistry A* 3, 14438–14444.

Xia, S., Ni, M., Zhu, T., Zhao, Y., Li, N., (2015). Ultrathin graphene oxide nanosheet membranes with various d-spacing assembled using the pressure-assisted filtration method for removing natural organic matter. *Desalination* 371, 78–87.

Yang, M., Zhao, C., Zhang, S., Li, P., Hou, D., (2017). Preparation of graphene oxide modified poly(m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane with improved water flux and antifouling property. *Applied Surface Science*. 394, 149–159.

Yao, L., Zhang, L., Wang, R., Chou, S., Dong, Z.L., (2016). A new integrated approach for dye removal from wastewater by polyoxometalates functionalized membranes. *Journal of Hazardous Materials* . 301, 462–470.