

Preparação e caracterização de uma nova membrana baseada em óxido de grafeno funcionalizado com o corante safranina para remoção de corantes catiônicos em águas

Palavras-chave: [Membranas]; [Óxido de grafeno]; [Remoção de corantes]

Orientadora: profa. Dra. Patricia Prediger

Bolsista: Everton Augusto Rodrigues

Instituição-sede: Faculdade de Tecnologia da UNICAMP

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento ascendente de processos industriais concomitantemente a um maior crescimento populacional são fatores que promoveram uma grande limitação e demanda de recursos hídricos [1]. A presença de corantes em água é um dos problemas que afeta de forma severa o ecossistema, provocando efeitos adversos a saúde dos consumidores e meio ambiente [2]. Dessa forma, vários estudos e avanços estão sendo realizados na área de nanomateriais para a purificação da água, sendo que um dos mais estudados na atualidade para essa finalidade é o óxido de grafeno (GO - Figura 1) [3] e, por meio do seu uso, é possível desenvolver processos de tratamento que apresentam capacidade superior de remoção de poluentes em detrimento aos métodos tradicionais utilizados [4].

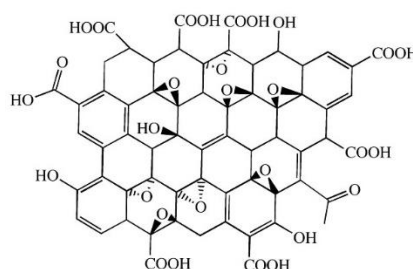


Figura 1 - Representação da estrutura do GO

Ademais, há estudos que indicam que a capacidade de remoção das membranas contendo GO pode ser potencializada por meio da mistura com outros componentes [5] ou funcionalização química [6]. Assim, o objetivo deste projeto foi a síntese de membranas de poliacrilonitrila (PAN) incorporada com GO funcionalizado com safranina para adsorção de corantes catiônicos em água.

2 METODOLOGIA

2.1 Síntese do GO

Síntese e caracterização do GO por meio do método de Hummers modificado [7].

2.2 Síntese do GO/SF

A funcionalização do GO com safranina foi realizada por meio de reações de amidação, conforme apresentado na Figura 2. Os agentes promotores dessa reação foram *N,N*-dicicloexilcarbodiimida (DCC) e 4-dimetilaminopiridina (DMAP), conforme o procedimento realizado no estudo de Paydar e Maleki [8].

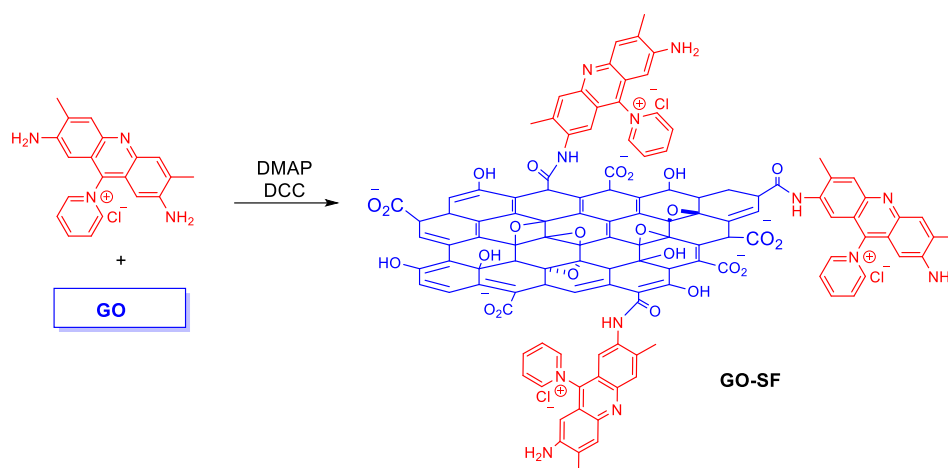


Figura 2 – Reação para funcionalização do GO com corante catiônico safranina

2.3 Preparação das membranas de hPAN/GO-SF

A preparação das membranas de PAN foi realizada a partir do método de inversão de fases e hidrólise parcial. Os reagentes utilizados para a produção das membranas foram PAN em pó, cloreto de lítio e dimetilformamida como solvente, conforme o estudo de Hu et. al [9]. As membranas foram desenvolvidas variando-se a concentração de GO-SF, nas proporções 2, 4, 6, 8 e 10% em massa.

2.4 Caracterização das membranas de hPAN/GO-SF

As cargas superficiais das membranas de GO-SF foram determinadas a partir do potencial Zeta. Já a rugosidade das membranas, foi analisada por meio de microscopia de força atômica (AFM) em meio líquido.

2.5 Testes de adsorção de corantes pela membrana de hPAN/GO-SF

Os testes de remoção foram realizados em fluxo contínuo com o auxílio de uma bomba peristáltica em um fluxo de 1mL/min, conforme esquema representado pela Figura 3, utilizando as membranas de hPAN/GO-SF a 6%.



Figura 3 – Sistema para adsorção em fluxo contínuo

A partir dos dados obtidos com as leituras, a capacidade de adsorção por área de membrana (qt) foi calculada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microscopia de Força Atômica

A medida de rugosidade das membranas de hPAN/GO e hPAN/GO-SF 10% foi realizada por AFM em meio líquido, que retrata este parâmetro nas condições de operação, as imagens estão apresentadas na Figura 4. Foi verificado que as membranas de hPAN e hPAN/GO tinham a maior rugosidade, 209 e 103 nm. Já a membrana de hPAN/GO-SF apresentou menor rugosidade (49,4 nm), o que indica uma superfície significativamente uniforme comparada às membranas de hPAN e hPAN/GO. A adição de nanomaterial à superfície da hPAN auxiliou na redução da rugosidade do material, o que pode ser justificado pelo retardo da difusão entre solvente e não-solvente, gerado pela inserção do GO ou GO-SF, levando a uma redução significativa da rugosidade do material [10].

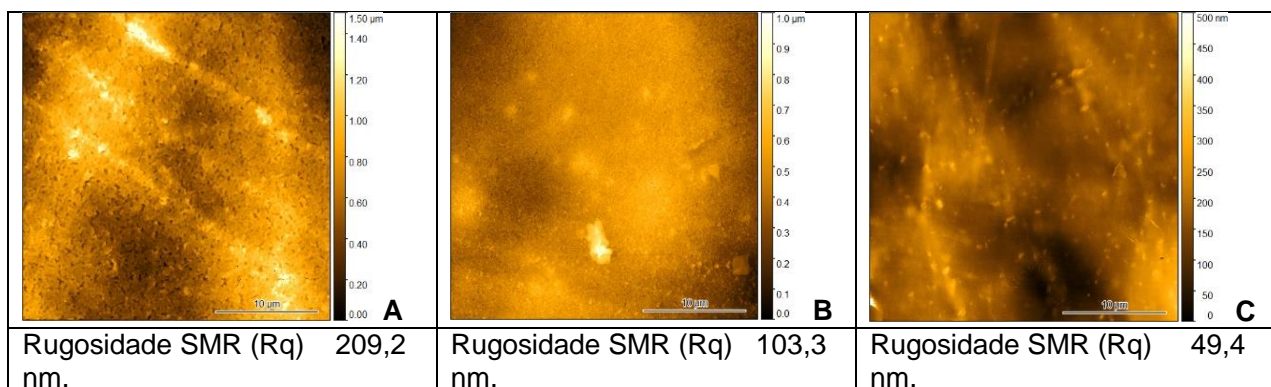


Figura 4 – Rugosidade das membranas de hPAN (A), hPAN/GO (B) e hPAN/GO-SF (C)

3.2 Potencial Zeta

A análise do potencial zeta foi realizada para todas as membranas hPAN, variando-se as concentrações de GO e GO-SF para efeitos comparativos. Os resultados estão apresentados na Figura 5.

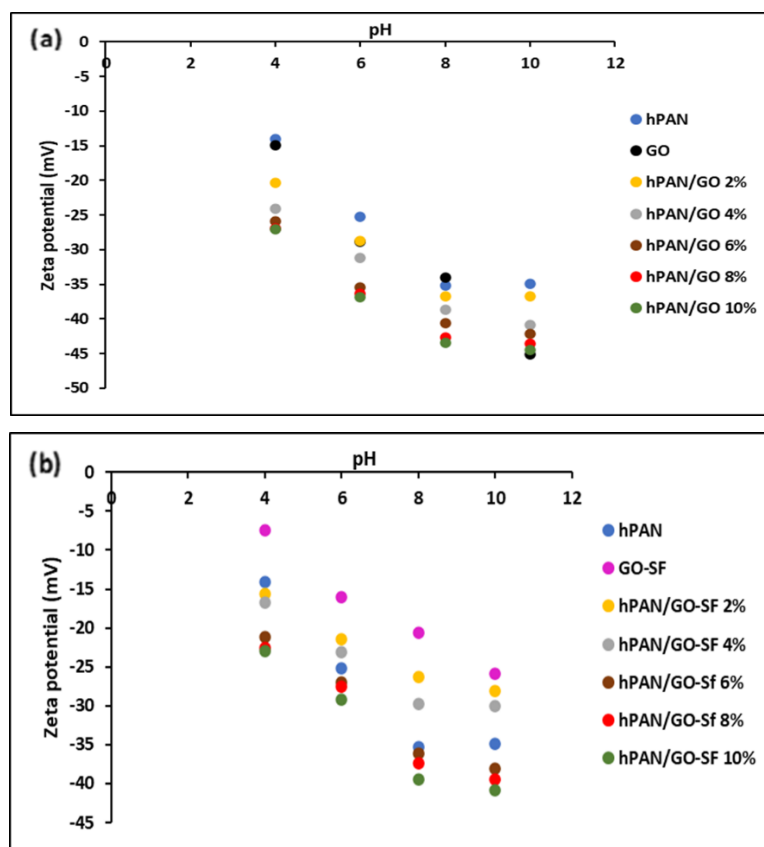


Figura 5 – Potencial Zeta de (a) hPAN, GO e hPAN/GO e de (b) hPAN, GO-SF e hPAN/GO-SF

Devido à adição do corante catiônico safranina à estrutura do GO, verificou-se um caráter menos eletronegativo em sua superfície, o que pode ser justificado pela inserção de cátions de fenazínio oriundos da safranina. O potencial zeta do GO puro foi de $-14,87$ mV à $-45,10$ mV e do GO-SF foi $-7,41$ mV à $-25,87$ mV. As membranas da hPAN são geradas após a hidrólise dos grupos CN, o que dá origem a amidas e carboxilatos, por isso o potencial zeta negativo obtido para estas membranas [11]. Nota-se que quanto maior a adição do GO ou do GO-SF mais eletronegativas ficam as membranas [12], sendo que as membranas contendo GO-SF são as menos eletronegativas.

3.3 Testes de adsorção

Para os testes de adsorção com os corantes catiônicos utilizou-se a membrana pura de hPAN e as contendo GO e GO-SF na proporção de 6%, uma vez que o material apresentou um nível intermediário de GO e GO-SF. Os resultados estão mostrados na Figura 6.

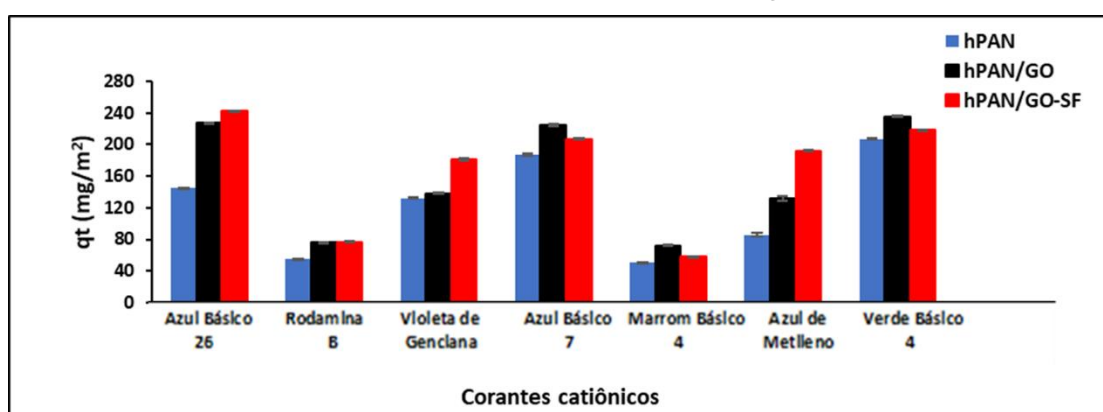


Figura 6 – Resultados de adsorção para os corantes estudados

As membranas de hPAN/GO-SF mostraram capacidades de adsorção superiores às membranas de hPAN/GO para os corantes azul básico 26 ($242,6$ mg/m²), violeta de genciana ($180,0$ mg/m²) e azul de metileno ($192,2$ mg/m²), o que pode ser justificado pela menor rugosidade superficial das membranas de hPAN/GO-SF, uma vez que essa característica afeta o fluxo e permeabilidade da membrana [13] e, conseqüentemente, sua capacidade adsorptiva, fixando as moléculas de corante em sua superfície. Nestes casos, acredita-se que houve um maior tempo de contato entre adsorvente/adsorbato, estimulando a maior interação química a partir do contato da membrana com o corante. As membranas contendo GO foram mais eficientes na remoção dos corantes azul básico 7 ($224,9$ mg/m²), marrom básico 4 ($75,5$ mg/m²) e verde básico 4 ($235,3$ mg/m²), o que pode ser justificado pelas interações eletrostáticas entre os corantes e os grupos oxigenados e fenólicos fornecidos pelo GO, gerando sítios ativos na superfície da membrana [14].

4 CONCLUSÃO

A partir do desenvolvimento do projeto, foi possível observar que a membrana de hPAN/GO-SF apresentou um bom potencial para a remoção de alguns corantes catiônicos, enquanto as membranas de GO foram mais eficientes para outros corantes, o que ocorreu devido as interações eletrostáticas entre a membrana e o corante. A partir das caracterizações, foi possível observar que a inserção da safranina reduziu a eletronegatividade do GO e da superfície das membranas e, além disso, que as

membranas de GO-SF apresentaram uma menor rugosidade, o que pode ter contribuído para a adsorção de alguns corantes, devido ao maior tempo de contato entre adsorvente/adsorbato. Com isso, verifica-se que o material apresenta um grande potencial para remediação de corantes catiônicos em águas.

REFERÊNCIAS

- [1] Y.C. Wang, S.R. Kumar, C.M. Shih, W.S. Hung, Q.F. An, H.C. Hsu, S.H. Huang, S.J. Lue, High permeance nanofiltration thin film composites with a polyelectrolyte complex top layer containing graphene oxide nanosheets, *J. Memb. Sci.* 540 (2017) 391–400. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.074>.
- [2] R.S. Hebbar, A.M. Isloor, A.K. Zulhairun, M. Sohaimi Abdullah, A.F. Ismail, Efficient treatment of hazardous reactive dye effluents through antifouling polyetherimide hollow fiber membrane embedded with functionalized halloysite nanotubes, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 72 (2017) 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.022>.
- [3] Q.U. Ain, M.U. Farooq, M.I. Jalees, Application of Magnetic Graphene Oxide for Water Purification: Heavy Metals Removal and Disinfection, *J. Water Process Eng.* 33 (2020) 101044. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101044>.
- [4] Y. Wei, Y. Zhang, X. Gao, Z. Ma, X. Wang, C. Gao, Multilayered graphene oxide membrane for water treatment: A review, *Carbon N. Y.* 139 (2018) 964–981. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.07.040>.
- [5] X. Kang, X. Liu, J. Liu, Y. Wen, J. Qi, X. Li, Spin-assisted interfacial polymerization strategy for graphene oxide-polyamide composite nanofiltration membrane with high performance, *Appl. Surf. Sci.* 508 (2020) 145198. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145198>.
- [6] K. Pytlakowska, M. Matussek, B. Hachuła, M. Pilch, K. Kornaus, M. Zubko, W.A. Pisarski, Graphene oxide covalently modified with 2,2'-iminodiacetic acid for preconcentration of Cr(III), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) from water samples prior to their determination by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 147 (2018) 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.023>.
- [7] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- [8] A. Maleki, R. Paydar, Graphene oxide-chitosan bionanocomposite: A highly efficient nanocatalyst for the one-pot three-component synthesis of trisubstituted imidazoles under solvent-free conditions, *RSC Adv.* 5 (2015) 33177–33184. <https://doi.org/10.1039/c5ra03355a>.
- [9] M. Hu, B. Mi, Layer-by-layer assembly of graphene oxide membranes via electrostatic interaction, *J. Memb. Sci.* 469 (2014) 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.036>.
- [10] H.-R. Chae, J. Lee, C.-H. Lee, I.-C. Kim, P.-K. Park, Graphene oxide-embedded thin-film composite reverse osmosis membrane with high flux, anti-biofouling, and chlorine resistance, *J. Memb. Sci.* 483 (2015) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.045>.
- [11] M. Dutta, S. Bhattacharjee, S. De, Separation of reactive dyes from textile effluent by hydrolyzed polyacrylonitrile hollow fiber ultrafiltration quantifying the transport of multicomponent species through charged membrane pores, *Sep. Purif. Technol.* 234 (2020) 116063. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.116063>.
- [12] Z. Qiu, X. Ji, C. He, Fabrication of a loose nanofiltration candidate from Polyacrylonitrile/ Graphene oxide hybrid membrane via thermally induced phase separation, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.004>.
- [13] E.S. Mansor, H. Ali, A. Abdel-Karim, Efficient and reusable polyethylene oxide/polyaniline composite membrane for dye adsorption and filtration, *Colloid Interface Sci. Commun.* 39 (2020) 100314. <https://doi.org/10.1016/J.COLCOM.2020.100314>.
- [14] C. Ramakrishnan Minitha, M. Lalitha, Y. Lakshmanan Jeyachandran, L. Senthilkumar, R. Thangavelu Rajendra Kumar, Accepted Manuscript Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes: Co-action of electrostatic and π - π interactions, *Mater. Chem. Phys.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.048>.