

PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS BASEADAS EM ÓXIDO DE GRAFENO MODIFICADO COM CORANTE SAFRANINA, SUAS CARACTERIZAÇÕES E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUAS

TAUANY DE FIGUEIREDO NEVES NATÁLIA GABRIELE CAMPAROTTO EVERTON AUGUSTO RODRIGUES

VALMOR ROBERTO MASTELARO RENATO FALCÃO DANTAS PATRÍCIA PREDIGER

Vol. XL - 2022 - 159116

ORAL

Download

Resumo

Membranas poliméricas incorporadas com óxido de grafeno (GO) despontam como materiais promissores no tratamento de águas contaminadas. Contudo, a despeito dos avanços na área, poucos estudos relacionam como a incorporação de GO modificado altera as propriedades químicas e morfológicas do polímero base de forma a afetar o desempenho da membrana em adsorção de poluentes em águas. Neste estudo, novas membranas de poliacrilonitrila hidrolisadas contendo GO funcionalizado com corante safranina (hPAN@GO-SF), com teores de nanomaterial que variaram de 2-10% foram sintetizadas, caracterizadas e aplicadas na remoção de contaminantes em água. A incorporação de GO-SF na matriz polimérica reduziu a rugosidade superficial, modificou o tamanho e a forma dos poros das subcamadas e aumentou a hidrofilicidade das membranas, proporcionando uma melhor capacidade de adsorção dos materiais. A hPAN@GO-SF exibiu máxima capacidade de adsorção para o corante aniônico RBB (39,88 mg/g), o corante catiônico BB7 (200,41 mg/g), o tensoativo BZC (154,8 mg/g) e o fármaco PRO (200,6 mg/g) em ensaios em batelada e para os corantes catiônicos BB26 (84% ~ 242,6 mg/m²) e BG4 (90% ~ 237,4 mg/m²) em experimentos em fluxo contínuo. Sendo as interações eletrostáticas, π-π e ligação de hidrogênio os principais mecanismos atrelados a interações adsorvente/adsorbato.

Compartilhe suas ideias ou dúvidas com os autores!



Sabia que o maior estímulo no desenvolvimento científico e cultural é a curiosidade? Deixe seus questionamentos ou sugestões para o autor!

Criar tópico

Eixo Temático

- PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

Palavras-chave

membranas

óxido de grafeno funcionalizado

tratamento de água

**PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS BASEADAS EM ÓXIDO DE GRAFENO
MODIFICADO COM CORANTE SAFRANINA, SUAS CARACTERIZAÇÕES E
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUAS**

TAUANY F. NEVES^{1*}, NATALIA G. CAMPAROTTO¹, EVERTON A. RODRIGUES¹,
 VALMOR R. MASTELARO², RENATO F. DANTAS¹, PATRÍCIA PREDIGER¹

¹Universidade Estadual de Campinas, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental,
 Faculdade de Tecnologia

²Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos
 *e-mail: tauanyfneves@gmail.com

RESUMO - Membranas poliméricas incorporadas com óxido de grafeno (GO) despontam como materiais promissores no tratamento de águas contaminadas. Contudo, a despeito dos avanços na área, poucos estudos relacionam como a incorporação de GO modificado altera as propriedades químicas e morfológicas do polímero base de forma a afetar o desempenho da membrana em adsorção de poluentes em águas. Neste estudo, novas membranas de poliacrilonitrila hidrolisadas contendo GO funcionalizado com corante safranina (hPAN@GO-SF), com teores de nanomaterial que variaram de 2-10% foram sintetizadas, caracterizadas e aplicadas na remoção de contaminantes em água. A incorporação de GO-SF na matriz polimérica reduziu a rugosidade superficial, modificou o tamanho e a forma dos poros das subcamadas e aumentou a hidrofilicidade das membranas, proporcionando uma melhor capacidade de adsorção dos materiais. A hPAN@GO-SF exibiu máxima capacidade de adsorção para o corante aniónico RBB ($39,88 \text{ mg.g}^{-1}$), o corante catiônico BB7 ($200,41 \text{ mg.g}^{-1}$), o tensoativo BZC ($154,8 \text{ mg.g}^{-1}$) e o fármaco PRO ($200,6 \text{ mg.g}^{-1}$) em ensaios em batelada e para os corantes catiônicos BB26 ($84\% \sim 242,6 \text{ mg.m}^{-2}$) e BG4 ($90\% \sim 237,4 \text{ mg.m}^{-2}$) em experimentos em fluxo contínuo. Sendo as interações eletrostáticas, $\pi-\pi$ e ligação de hidrogênio os principais mecanismos atrelados a interações adsorvente/adsorbato.

INTRODUÇÃO

Contaminantes emergentes (ECs) são quaisquer substâncias sintéticas ou naturais com potencial adverso ao meio ambiente e à saúde humana, como por exemplo, fármacos, surfactantes e corantes (Figura 1) (Ghumra *et al.*, 2021). Atualmente, a recorrente presença desses compostos em rios e lagos tem se tornado uma das principais problemáticas globais e desnudam a ineficiência dos tratamentos de água convencionais empregados (Xiang *et al.*, 2018). Nesse contexto, inúmeras técnicas têm sido desenvolvidas para mitigar/reduzir a poluição de corpos hídricos, dentre elas a adsorção (Wei *et al.*, 2019).

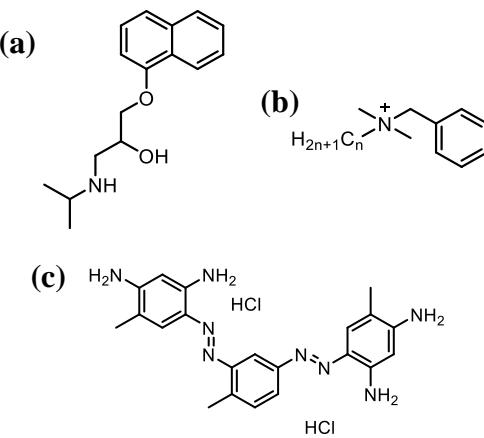


Figura 1: Fórmula estrutural do (a) fármaco propranolol, (b) surfactante cloreto de benzalcônio e (c) corante marrom básico 4.

A adsorção, fenômeno de transferência de massa no qual moléculas adsorvidas acumulam-se na camada interfacial de uma fase fluída e uma fase sólida, trata-se de uma técnica simples, com baixo custo de execução e manutenção e alta taxa de remoção (Rigueto *et al.*, 2020). As interações adsorvente/adsorbato nesse processo, envolvem processos químicos e físicos, assim a eficiência da técnica relaciona-se, estritamente, aos materiais adsorventes empregados. Estes materiais devem possuir propriedades como seletividade, alta capacidade de adsorção, extensa área superficial e potencial de reciclagem (Chingombe *et al.*, 2005). Dentre os diversos materiais adsorventes já utilizados no tratamento de águas contaminadas, destaca-se o óxido de grafeno (GO) (Figura 2). O GO é um nanoadsorvente derivado da oxidação incompleta do grafite, que dada a sua estrutura em monofolhas de carbonos hibridizados em sp^2 com grupos funcionais oxigenados no plano basal e nas bordas das folhas, o qual pode interagir com compostos orgânicos e íons metálicos (Alam *et al.*, 2017).

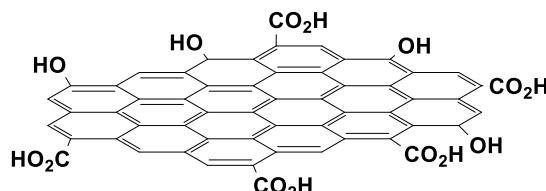


Figura 2: Fórmula estrutural do GO.

A despeito de seus potenciais adsortivos, na literatura estudos demonstraram que o caráter adsorvente do GO pode ser potencializado pela funcionalização do material (Cheminski *et al.*, 2019). Este processo se baseia na inserção de novos grupos coordenantes à cadeia principal de um material, formando uma cadeia lateral que contém características diferentes daquelas verificadas na cadeia principal (McGrail *et al.*, 2014). Ainda assim, embora a síntese e aplicação de novos nanomateriais baseados em óxido de grafeno tenham potencializado o emprego do material no tratamento de águas contaminadas, um fator limitante a técnica é a dificuldade de remoção dos materiais da água após o uso (Neves *et al.*, 2022). Propostas como imobilização do GO em estruturas poliméricas e preparação de adsorventes magnéticos são

algumas das alternativas relatadas nos últimos anos (Feng *et al.*, 2022). Dentre as técnicas, a imobilização do GO em membranas poliméricas destaca-se ao combinar duas tecnologias no tratamento de águas coradas, a separação e a adsorção. Enquanto a membrana por meio de mecanismos de rejeição baseados em tamanho e eletrostática permite a remoção de contaminantes orgânicos aquáticos em operação contínua, a presença do nanoadsorvente baseado em GO contribui para a incorporação de outros mecanismos de remoção de contaminantes além de aprimorar as propriedades anti-incrustantes das membranas (Ammar *et al.*, 2016).

OBJETIVOS

Avaliar como as características químicas e morfológicas influenciam na seletividade de membranas de poliacrilonírla incorporadas com GO modificado na remoção de contaminantes emergentes em água e explorar a capacidade de remoção destas novas membranas para corantes catiônicos, aniônicos, surfactantes e fármacos em batelada e em fluxo contínuo.

METODOLOGIAS

Preparação das membranas hPAN@GO-SF

A preparação das membranas hPAN/GO-SF deu-se inicialmente pela síntese do GO. Segundo a metodologia de Hummers modificada (Hummers *et al.*, 1958), a preparação do nanoadsorvente contou com três etapas (Figura 3a):

- 1) Pré-oxidação do grafite mineral utilizando os reagentes persulfato de potássio (K_2SO_4) e pentóxido de fósforo (P_2O_5);
- 2) Oxidação do grafite pré-oxidado, utilizando os reagentes nitrato de sódio ($NaNO_3$), permanganato de potássio ($KMnO_4$) e peróxido de hidrogénio (H_2O_2).
- 3) Esfoliação, em banho de ultrassom, do grafite oxidado.

Posteriormente, ao GO a inserção das moléculas de corante de safranina foi feita através da reação de amidação seguindo a metodologia de Maleki *et al.* (2015) utilizando os reagentes clássicos para a síntese 4-

(dimetilamino)piridina (DMAP) e N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (Figura 3b).

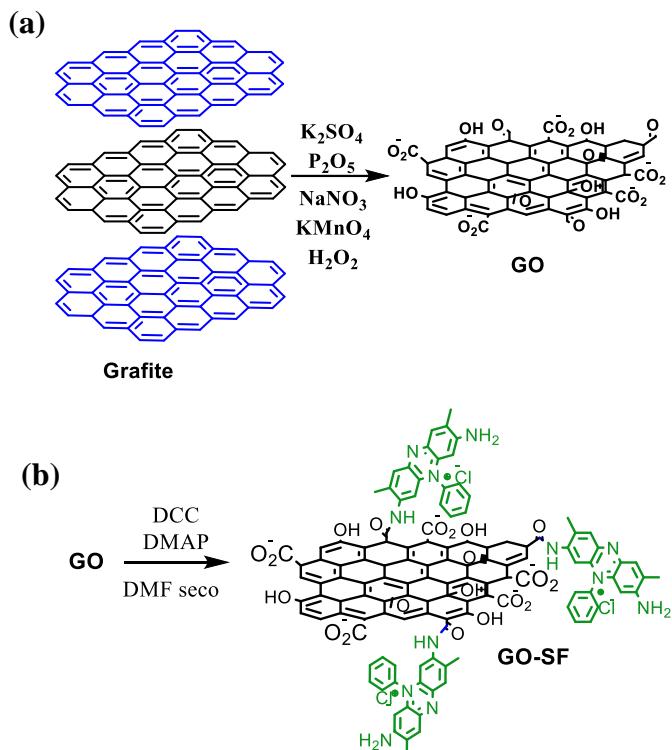


Figura 3: Rota sintética para **(a)** GO e **(b)** GO-SF.

GO-SF foi então adicionado à solução PAN como indicado no protocolo de Hu *et al.* (2014) e a mistura foi vertida em placas de Petri. As membranas de PAN@GO-SF obtidas após imersão das placas de petri em água foram submetidas à solução de hidróxido de sódio 1,5 M à 45 °C durante 1,5 h. As membranas hPAN@GO-SF após a preparação foram armazenadas em água ultrapura (Figura 4).

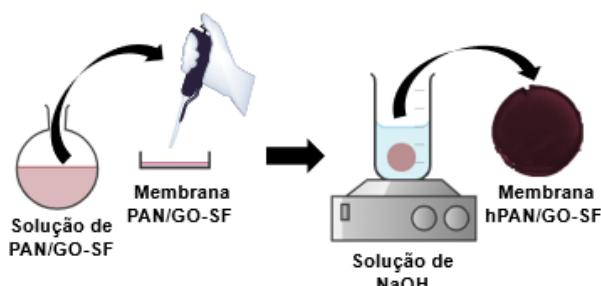


Figura 4: Preparação das membranas hPAN@GO-SF.

Caracterizações das membranas

A presença dos grupos funcionais das novas membranas foi determinada pela espectroscopia de infravermelho com

transformada de Fourier (FT-IR) e composição elementar por espectroscopia de fotoelétrons excitados (XPS). As propriedades morfológicas dos materiais foram delimitadas pelas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e microtomografia computadorizada de raios-X (Micro-CT). A hidrofilicidade da hPAN@GO-SF foi verificada por ângulo de contato com a água (WCA) e a técnica de zeta potencial foi precedida para identificação da carga superficial do material. Ainda, teste de permeância a água ultrapura (PWP) foi realizado.

Testes de adsorção

Para os testes de adsorção em batelada, inicialmente 5 mL de uma solução contaminante sintética (100 mg.L^{-1}) foram adicionados a um bêquer contendo uma membrana na dimensão 10x10 mm. O sistema foi submetido a um agitador orbital (Lucadema – Incubadora Shaker Luca 222) a 180 rpm e t.a. por 24 h. Ao final, alíquotas foram coletadas, diluídas e analisadas em espectrofotômetro UV-vis (FEMTO 700). Os cálculos referentes a q_e e % de remoção foram feitos a partir das leituras medidas.

O q_e (Equação 1) atribuído à capacidade de adsorção de equilíbrio da membrana é relativo à massa de corante removida por massa de adsorvente.

$$qe = \frac{(C_i - C_f) * V(L)}{M(g)} \quad (1)$$

A porcentagem de remoção (% de remoção – Equação 2), refere-se à quantidade de contaminante que foi adsorvida à membrana, ou seja, quanto corante foi extraído da solução inicial.

$$\% \text{ removal} = \frac{(C_i - C_f) * 100}{C_i} \quad (2)$$

Onde C_i e C_f são as concentrações de soluto no início e no final do tempo de agitação, respectivamente (mg.L^{-1}), V é o volume da solução em litros e M é a massa da membrana.

Para os testes de adsorção em fluxo contínuo, inicialmente foram adicionados 50

mL de uma solução contaminante sintética (10 mg.L^{-1}) em uma seringa e o porta-filtro, com a membrana nas dimensões de $12,56 \text{ cm}^2$, foi fixado na saída da seringa. Todo o sistema foi encaixado na bomba peristáltica (Mecan, MC-BYZ-810, 35 VA) e submetido a um fluxo de 1 mL.min^{-1} . As alíquotas coletadas foram diluídas e analisadas em espectrofotômetro UV-vis (FEMTO 700) e cálculos referentes a qt e % de rejeição foram feitos a partir das leituras medidas.

O qt (Equação 3), atribuído à capacidade de adsorção da membrana em um determinado intervalo de tempo, é relativo à massa de corante removida por metro quadrado de adsorvente ao longo do tempo.

$$qt = \frac{(c_i - c_f) * V(L)}{A(m^2)} \quad (3)$$

O percentual de rejeição (% de rejeição – Equação 4), refere-se à quantidade de contaminante que foi adsorvida à membrana, ou seja, quanto corante foi extraído da solução inicial, pode ser calculada a partir da expressão abaixo:

$$\text{Rejeição}(\%) = \frac{(c_i - c_f) * 100}{c_i} \quad (4)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parte dos resultados apresentados encontram-se publicados na revista *Chemical Engineering Journal* sob o título *New graphene oxide-safranin modified@polyacrylonitrile membranes for removal of emerging contaminants: The role of chemical and morphological features* (Neves *et al.*, 2022).

Espectroscopia no infravermelho com transforma de Fourier (FT-IR)

O espectro de FT-IR da membrana hPAN e das membranas incorporadas com teores que variavam de 2 a 10% em massa de nanoadsorvente encontram-se na Figura 5. Pela análise, hPAN apresentou uma banda larga em 3457 cm^{-1} , uma pequena banda em 1690 cm^{-1} e uma banda estreita em 1069 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento dos grupos hidroxila ($-\text{OH}$), carbonila (C=O) e $\text{C}-\text{O}$, respectivamente. Enquanto que a banda acentuado em 2247 cm^{-1} ,

1 , correspondente ao grupo nitrila ($\text{C}\equiv\text{N}$), ainda presente na membrana, indica o processo de hidrólise parcial da mesma (Zhang *et al.*, 2007).

As bandas de absorção características da hPAN encontram-se presentes nos espectros das membranas incorporadas com GO-SF, embora a adição progressiva dos nanoadsorventes tenha levado à mudanças na intensidade e conformação dos picos. Enquanto as bandas presentes em 3434 , 2250 e 1058 cm^{-1} foram consideravelmente reduzidas, a banda em 1681 cm^{-1} convalesceu com a banda presente em 1568 cm^{-1} , que corresponde à vibração flexural no plano NH na amida II (Yang *et al.*, 2017). Essas mudanças nas intensidades dos picos e na conformação dos espectros das membranas incorporadas com adsorvente podem indicar interações de ligações de hidrogênio mediadas por ligações intermoleculares entre os grupos oxigenado do nanoadsorvente e os grupos funcionais da PAN (Jauhari *et al.*, 2021).

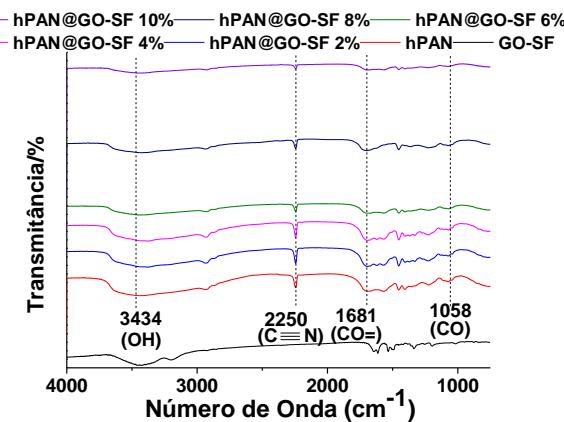


Figura 5: Espectros de FT-IR das membranas hPAN e hPAN@GO-SF com diferentes teores de GO-SF (Neves *et al.*, 2022).

Propriedades morfológicas

A morfologia da seção transversal das membranas secas foi delimitada por análise MEV como mostrado na Figura 6a1-d1. A hPAN, entre todas as outras membranas, possuía uma subcamada porosa semelhante a dedos finos, simétricos e bem espaçados e conforme o incremento de nanomaterial, essas estruturas tendiam a engrossar, tornando-se assimétricas e com menor espaçamento entre si. Sendo que nas membranas com maior teor de GO-SF, as estruturas na forma de dedo das subcamadas apareciam fundir-se com a matriz da membrana.

Essas conformações sugerem que, quando adicionados à solução de polímero, os nanomateriais aumentam a viscosidade das soluções, o que por sua vez reduzem a taxa de difusão entre o solvente e o não solvente na subcamada da membrana. Resultando em uma rápida desmistura da superfície, desencadeando um adensamento nas camadas superiores e uma lenta precipitação interna (Dias *et al.*, 2020).

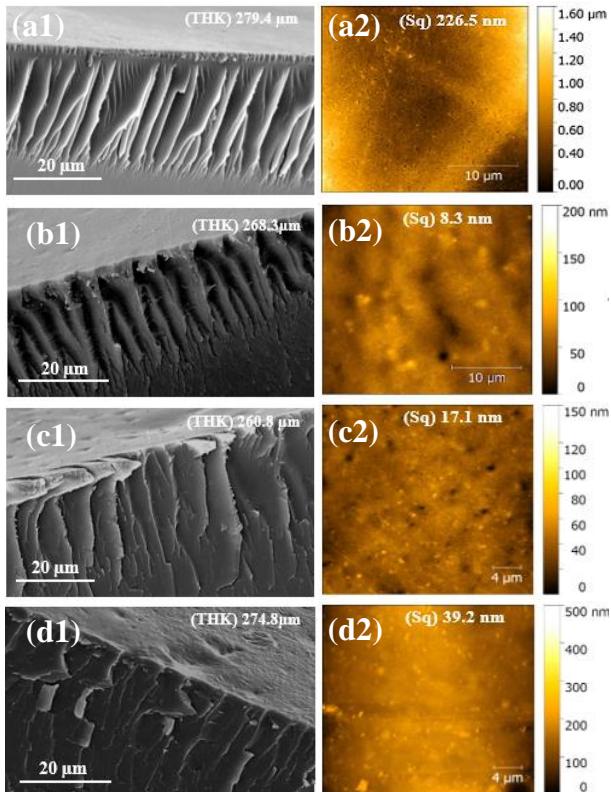


Figura 6: Imagens MEV e AFM das membranas (a) hPAN, (b) hPAN@GO-SF 2%, (c) hPAN@GO-SF 6% e (d) hPAN@GO-SF a 10% (Neves *et al.*, 2022).

As análises de AFM (Figura 6a2-d2) foram realizadas em meio líquido para avaliar as características reais das membranas. A imagem da membrana hPAN mostrou poros aparentes na superfície superior do material e alta rugosidade superficial, Sq estimado em 226,5 nm. Essas características foram reduzidas com a incorporação de GO-SF nas membranas. De acordo com o teor de nanomaterial na membrana de 2, 6 e 10%, houve um aumento crescente no Sq dos materiais, sendo estes de 8,29, 17,06 e 39,24 nm, respectivamente. Ademais, por meio das imagens de AFM adquiridas em meio líquido não foram verificados poros na superfície dessas membranas. Analisando-se os resultados, fica

claro que a adição de GO/SF à membrana reduziu o tamanho dos poros nas superfícies superiores do material e aumentou a rugosidade da superfície do material.

Essas conformações indicam que a incorporação GO-SF na solução do polímero, ao criar zonas de alta hidrofilicidade na matriz polimérica, acelera o processo de solidificação externa da membrana durante o processo de inversão de fases, gerando uma camada superior com poros estreitos (Tavangar *et al.*, 2019). Além disso, o aumento da rugosidade de acordo com o incremento dos materiais nas membranas pode estar relacionado ao efeito de nucleação das nanofolhas GO-SF. A presença desses nanomateriais na superfície das membranas aumenta a cristalização do composto levando à formação de grandes grãos de cristal na estrutura (Qiu *et al.*, 2018)

As membranas secas também foram analisadas por microtomografia computadorizada de raios X (Micro-CT) (Tabela 1) afim de obter maiores informações acerca da estrutura e porosidade das membranas. Pode-se observar pela análise o volume de interesse (VOI) e a porosidade dos materiais ascende de acordo com o incremento de GO-SF, atingindo valores máximos para a membrana hPAN-GO-SF 10%. Logo, a adição de GO-SF ao alterarem a viscosidade da solução do polímero, embora aumente a taxa de desmistura superficial das novas membranas, gerando camadas superiores mais densas, também reduz a taxa de difusão entre o solvente e o não solvente na subcamada dos materiais, levando à formação de estruturas em forma de dedo mais grossas e assimétricas nas subcamadas das membranas (Otitoju *et al.*, 2020).

Tabela 1: Breve descrição da porosidade de amostras das membranas por Micro-CT (Neves *et al.*, 2022).

Materiais	Volume total (m ³)	Porosidade (%)
hPAN	3,08	89,29
hPAN@GO-SF 2%	3,09	89,55
hPAN@GO-SF 6%	3,41	90,04

hPAN@GO-SF	3,61	90,67
10%		

Ângulo de contato com a água (WCA)

A hidrofilicidade da superfície das membranas foi determinada pelas medidas do ângulo de contato com a água (Tabela 2). Uma superfície hidrofílica exibe um ângulo de contato estático com a água inferior a 90°, enquanto uma superfície hidrofóbica exibe um ângulo de contato estático acima de 90° (NG *et al.*, 2021). Assim, analisando-se os resultados para as membranas (3,63°-6,95°), foi possível concluir que todas possuem uma boa superfície umeante, sendo de natureza hidrofílica.

Ainda, a despeito de todas as membranas analisadas possuírem superfície hidrofílica, os valores de WCA aumentaram conforme o incremento de nanomaterial na membrana. Tal perspectiva pode estar associada à conformação do GO-SF, que dotado de carbonos hibridizados em sp^2 no plano basal e grupos carboxilas, hidroxilas, epóxi e carbonilsa e sais de fenazínio nas bordas das folhas (Li *et al.*, 2021), possui zonas hidrofóbicas e hidrofílicas, proporcionando um aumento no WCA da membrana.

Tabela 2: Medidas de ângulo de contato com água da hPAN e da hPAN@GO-SF com diferentes teores de nanomateriais (Neves *et al.*, 2022).

	WCA (°) em 10s	Imagens do ângulo de contato em diferentes intervalos	
		3s	10s
hPAN	3,65		
hPAN@GO-SF 2%	3,63		
hPAN@GO-SF 6%	5,41		
hPAN@GO-SF 10%	6,95		

Permeância à água ultrapura (PWP)

Ensaios de filtração com as membranas puras e incorporadas com adsorventes foram realizados para se avaliar a permeância à água ultrapura dos materiais (PWP) (Figura 7). A hPAN e a membrana hPAN@GO-SF 2%

apresentaram o maior PWP e a membrana hPAN@GO-SF 6% apresentou valor intermediário e o menor valor foi obtido para a membrana com 10% de adsorvente. Esse comportamento de redução do fluxo de água de acordo com o incremento de adsorvente na membrana associa-se a fatores como hidrofilicidade e porosidade dos materiais.

Os fluxos superiores apresentados pela hPAN e hPAN@GO-SF 2% em comparação às demais membranas podem ser atribuído ao caráter hidrofílico ligeiramente superior desses materiais (Tabela 2). Uma maior hidrofilicidade, aumenta a atração de moléculas de água para o interior da matriz da membrana, resultando em maiores valores de PWP (Qiu *et al.*, 2018). Ademais, em relação à hPAN ter apresentado maior PWP, a presença de poros na camada externa do material, não visíveis na membrana com GO-SF (Figura 6), sugerem um tamanho de poro aumentado nas camadas superficiais da membrana sem nanomaterial, e poros grandes resultam em uma maior permeação de água.

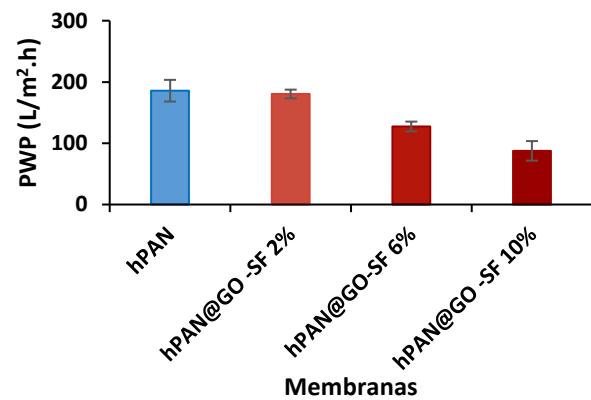


Figura 7: PWP das membranas hPAN e hPAN@GO-SF. 6% de dosagem de nanomaterial de membranas (Neves *et al.*, 2022).

Zeta potencial

O potencial zeta da membrana hPAN, bem como das membranas de hPAN@GO-SF, no intervalo de pH 4–10 são apresentados na Figura 8. A membrana pura e as membranas incorporadas com GO-SF em comum acordo apresentaram potencial superficial eletronegatividade e conforme o aumento no teor de nanoadsorvente maior a carga negativa superficial da membrana. Esse fator pode estar associado à presença do GO na estrutura, uma

vez que, o nanomaterial possui vários grupos carboxilas, hidroxilas, epóxi e carbonilas no plano basal e nas bordas das folhas, o que contribui para seu caráter eletronegativo (Hou *et al.*, 2021). Assim, ao ser incorporado na membrana hPAN, o GO aumenta a carga negativa na superfície do novo material, e conforme o incremento de nanomaterial, maior o potencial eletronegativo da membrana.

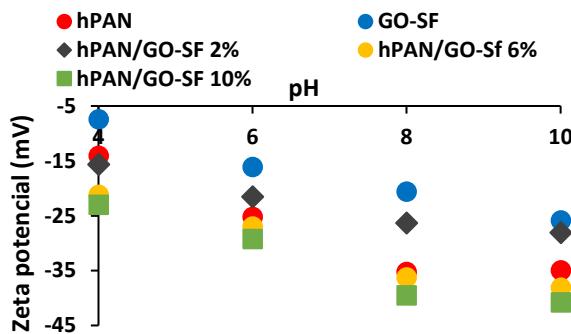


Figura 8: Medição do zeta potencial zeta da membrana hPAN@GO-SF com diferentes teores de GO-SF (Neves *et al.*, 2022).

Estudo do potencial de adsorção de contaminantes das membranas

A fim de se avaliar o potencial das membranas como adsorvente e agente filtrante, bem como entender como a presença de GO-SF influenciava nesse processo, hPAN e hPAN@GO-SF 6% foram empregadas em ensaios de adsorção de múltiplos contaminantes em batelada e fluxo contínuo.

A separação de soluto eletricamente carregado do permeado por membranas filtrantes envolvem parâmetros como impedimento estérico e interações eletrostáticas entre adsorvente/adsorbato (Teixeira *et al.*, 2005). Conforme relatado na literatura, membranas porosas com subcamadas mais retidas, com fluxos intermediários (acima de 90 L.m⁻².h⁻¹) e potencial eletrostático sobressaiam-se às demais na remoção de contaminantes carregados (Beluci *et al.*, 2019). Nesse quesito, as membranas incorporadas com 6% com nanomateriais foram selecionadas. Essas membranas, com subporos em forma de dedos mais estreitos e superior rugosidade média, por impedimento estérico poderiam apresentar proporcionar maior retenção dos contaminantes, somado a esses quesitos a boa permeância das membranas e potencial

eletronegativo delas auxiliariam nas interações do soluto no material.

Estudo do processo adsorptivo em batelada

O potencial de adsorção das membranas em ensaios em batelada para contaminantes em água foi explorado para quatro classes de contaminantes. Os corantes aniónicos: vermelho ácido 18 (AR18), azul brilhante de remazol (RRB), laranja reativo 122 (OR122), alaranjado de metila (MO), preto direto 22 (BB22), preto ácido 194 (AB194) e azul reativo 250 (RB250). Os corantes catiônicos: azul de metileno (MB), azul básico 26 (BB26), azul básico 7 (BB7), verde básico 4 (BG4), marrom básico 4 (BB4), fucsina básica (BF), violeta genciana (GV), e rodamina B (RB). Os surfactantes: cloreto de cetilpiridínio (CCP), trifon-X (TX-100) cloreto de benzalcônio (BZC) e brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB). Os fármacos niacinamida (NCA), sildenafil (SD), diclofenaco de sódio (DIC), paracetamol (PCT), cafeína (CAF) e propranolol (PRO). O uso de membranas em experimentos de adsorção em batelada tem como grande vantagem a fácil remoção do adsorvente do meio aquoso pós-processamento, o que dispensa a etapa de filtração, sendo esta última responsável pelo encarecimento do processo de purificação.

Os resultados obtidos, foram subdivididos em corantes aniónicos, corantes catiônicos, surfactantes e fármacos e encontram-se apresentados na Figura 9. Os resultados apresentados no estudo de adsorção dos corantes aniónicos (Figura 9a) indicaram que as membranas hPAN@GO-SF apresentavam capacidade de adsorção superiores às membranas de hPAN com potenciais de 1,09 versus 3,46 mg.g⁻¹ para o AC18, 5,18 versus 39,88 mg.g⁻¹ para o RRB, 1,14 versus 4,08 mg.g⁻¹ para o RR250, 6,46 versus 28,36 mg.g⁻¹ para o RO122, 2,97 versus 7,7 mg.g⁻¹ para o MO, 5,98 versus 29,12 mg.g⁻¹ para o DB22, 0,53 versus 11,63 mg.g⁻¹ para o AB194 e 0,91 versus 3,37 mg.g⁻¹ para o RB250, respectivamente. Sugerindo que o processo de adsorção dessa classe de corantes na membrana hPAN@GO-SF dá-se por interações eletrostáticas e π - π .

A presença de cátions fenazínio na estrutura devido à presença do corante SF no

material (Li *et al.*, 2021), pode gerar algumas zonas superficiais menos eletronegativas na membrana. Essas zonas possibilitam uma maior aproximação do corante aniónico à hPAN@GO-SF por meio de interações eletrostáticas, e essa interações adsorvente/adsorbato, por sua vez, favorecem outras possíveis interações, como ligações de hidrogênio e interações $\pi-\pi$, decorrentes de funções oxigenadas e grupos fenílicos presentes no GO-SF.

Quando os contaminantes catiônicos foram empregados nos ensaios de adsorção, resultados semelhantes foram observados (Figura 9b-d). As membranas hPAN@GO-SF sobressaiam à membrana hPAN, com potenciais máximos de adsorção estimados em 34,03 versus 191,11 mg.g⁻¹, 24,77 versus 164,92 mg.g⁻¹, 64,15 versus 200,41 mg.g⁻¹, 47,89 versus 157,40 mg.g⁻¹, 33,42 versus 165,80 mg.g⁻¹, 57,61 versus 191,23 mg.g⁻¹, 62,75 versus 92,62 mg.g⁻¹, 0,36 versus 39,66 mg.g⁻¹ para os corantes catiônicos AM, BB26, BB7, BG4, BB4, AF, GV, RB, respectivamente. Para os surfactantes as diferenças entre a membrana com GO-SF e a membrana pura foram de 130,27 versus 148,95 mg.g⁻¹, 2,32 versus 6,41 mg.g⁻¹, 85,00 versus 154,85 mg.g⁻¹, 26,86 versus 22,19 mg.g⁻¹ para CCP, TX-200, BZC e DTAB, respectivamente. E quando empregado os fármacos NAM, SD, DIC, PCT, CAF e PRO, as capacidades de adsorção para a hPAN e a hPAN@GO-SF foram de 2,02 versus 6,32 mg.g⁻¹, 84,06 versus 39,70 mg.g⁻¹, 4,06 versus 8,70 mg.g⁻¹, 3,08 versus 10,24 mg.g⁻¹, 8,12 versus 15,78 mg.g⁻¹ e 109,51 versus 200,64 mg.g⁻¹, respectivamente. Sugerindo que o processo de adsorção dessas classes de contaminantes nas membranas se deram por interações eletrostáticas, $\pi-\pi$ e ligação de hidrogênio (Cheminski *et al.*, 2019).

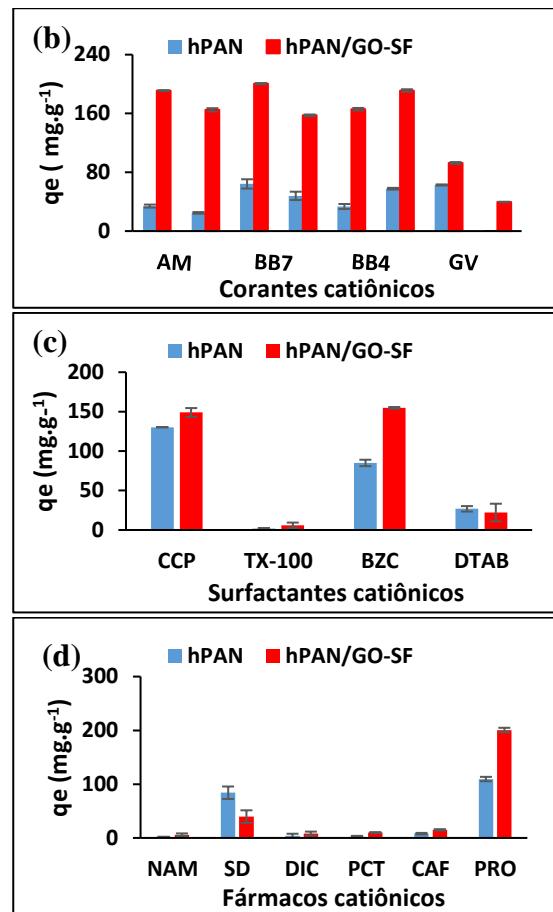
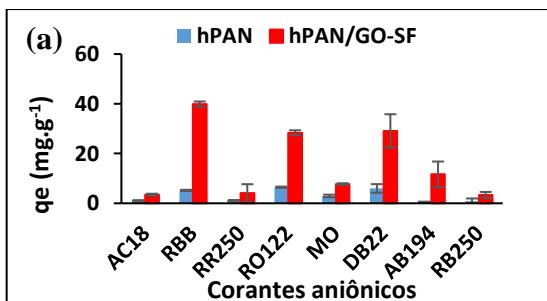


Figura 9: Adsorção em batelada dos contaminantes (a) corantes aniónicos, (b) corantes catiônicos, (c) surfactantes catiônicos e (d) fármacos catiônicos (Neves *et al.*, 2022).

De maneira geral, os resultados para as distintas classes de contaminantes indicaram que as membranas compostas hPAN@GO-SF apresentavam maior capacidade de adsorção quando comparadas às membranas hPAN. Sendo que diferenças significativas de qe entre os contaminantes aniónicos e catiônicos podem ser expressos devido a forças repulsivas e atrativas entre a membranas e os compostos, respectivamente.

Estudo do processo adsortivo em fluxo contínuo

Considerando que nos testes em batelada as novas membranas apresentaram maior potencial de adsorção para os corantes catiônicos, os testes de filtração foram realizados apenas para esta classe de contaminantes. Os corantes catiônicos GV, MB, BB4, BB26, BG4, RB e BB7 foram avaliados e a rejeição de soluto pelas membranas é mostrada na Figura 10. De

maneira geral, a membrana hPAN@GO-SF se sobressaiu à membrana hPAN, com percentuais de rejeição estimados em 71,64 versus 57,99%, 67,05 versus 44,57%, 47,99 versus 40,26%, 83,64 versus 77,74%, 90,62 versus 85,36%, 36,99 versus 33,65% e 75,00 versus 72,03%, para GV, MB, BB4, BB26, BG4, RB e BB7, respectivamente. Esses resultados corroboram com os dados de PWP apresentados para as membranas (Figura 7), que indicavam que a hPAN, por apresentarem poros maiores, possuíam uma menor resistência à retenção de moléculas contaminantes. Reforçando novamente, que a incorporação do GO-SF na membrana, ao gerar maiores bloqueios das conexões internas entre os poros dos materiais, potencializou seu caráter adsorvente.

Além do PWP, o maior percentual de remoção para os corantes catiônicos da hPAN@GO-SF pode estar relacionado ao perfil de rugosidade das membranas. As membranas hPAN@GO-SF, por apresentarem uma rugosidade quadrada média menor que as membranas hPAN (Figura 6), tendem a um maior aprisionamento das moléculas de corante em sua superfície durante o processo de filtração (Alardhi *et al.*, 2020). Este maior tempo de contato entre adsorvente/adsorbato contribui para o estabelecimento de interações químicas entre eles, o que culmina em um maior potencial de adsorção para membranas com GO-SF.

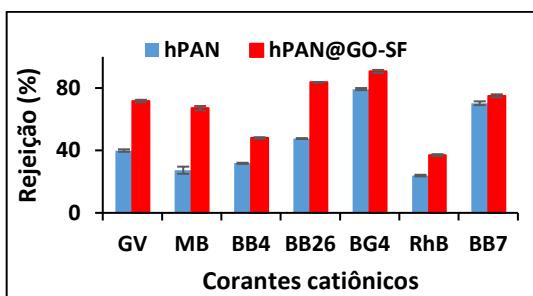


Figura 10: Adsorção em fluxo contínuo dos corantes catiônicos (Neves *et al.*, 2022).

Remoção de múltiplos contaminantes

De maneira geral, as membranas hPAN@GO-SF exibiram potencial de adsorção máxima para o corante aniónico RBB ($39,88 \text{ mg.g}^{-1}$) e o corante catiônico BB7 ($200,41 \text{ mg.g}^{-1}$), o tensoativo BZC ($154,8 \text{ mg.g}^{-1}$) e o fármaco PRO ($200,6 \text{ mg.g}^{-1}$), em ensaios em batelada e para os corantes catiônicos BB26

($84\% \sim 242,6 \text{ mg.m}^{-2}$) e BG4 ($90\% \sim 237,4 \text{ mg.m}^{-2}$) em experimentos em fluxo contínuo. Capacidades superiores quando comparados com outros materiais 3D na literatura (Tabela 3).

Tabela 3: Comparação entre a capacidade de adsorção das membranas hPAN@GO-SF e outros adsorventes 3D (Neves *et al.*, 2022).

Contaminante	Material	q_e (mg.g^{-1})/ (mg.m^{-2})	Referencias
RBB	Material macro-reticular	0,1	Elwakeel <i>et al.</i> , 2016
	Biomembrana	61,9	Pelosi <i>et al.</i> , 2014
	Membrana	39,9	Este trabalho
BB7	Polímero	44,0	Xiong <i>et al.</i> , 2019
	Polímero	496,7	Xiong <i>et al.</i> , 2020
	Membrana	200,4	Este trabalho
BZC	Membrana	0,94	Bin <i>et al.</i> , 1999
	Membrana	2,0	
	Membrana	154,8	Este trabalho
PRO	Biomembrana	155,6	Ishigami <i>et al.</i> , 2017
	Biomembrana	181,5	
	Membrana	200,6	Este trabalho
BB26	Esferas	1,94	Kumar <i>et al.</i> , 2013
	Esferas	76,0	Souza <i>et al.</i> , 2018
	Membrana	225,6	Este trabalho
BG4	Esferas	93,54	Bekçi <i>et al.</i> , 2008
	Grânulos	91,9	Crini <i>et al.</i> , 2007
	Membrana	246,7	Este trabalho

CONCLUSÕES

Membranas de poliacrilonitrila hidrolisadas (hPAN) contendo GO modificado com o corante catiônico safranina (GO-SF) foram preparadas usando reagentes químicos de

baixo custo e modificações químicas clássicas. Elucidações estruturais foram realizadas confirmando as novas conformações dos materiais. A incorporação de GO-SF ao polímero base modificou as subcamadas porosas dos materiais semelhantes com formato de dedos, reduziu a rugosidade da superfície e aumentou a porosidade das membranas. Além de alterações morfológicas, a presença do nanoadsorvente na hPAN tornou a membrana menos hidrofílica e aumentou a carga eletronegativa superficial do material. Tais alterações por sua vez, aumentaram, expressivamente, o potencial de adsorção da membrana para distintas classes de contaminantes em água.

A membrana hPAN@GO-SF apresentou expressivo potencial de adsorção para múltiplos contaminantes em água. Sendo os principais mecanismos de interação adsorvente/adsorbato envolvidos no processo as interações eletrostáticas, π - π e ligação de hidrogênio.

A hPAN@GO-SF apresentou capacidade de adsorção superior para múltiplos contaminantes comparada a outros materiais 3D na literatura e esses resultados são animadores, indicando que as modificações físico-químicas na membrana incorporadas com GO-SF aumentam sua capacidade de remover contaminantes emergentes em água.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP proposta nº2019/25228-0, 2019/07822-2) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Os autores são gratos ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), pelas análises de zeta potencial, AFM e ângulo de contato, precedidas no Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR) e Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNANO), respectivamente. Agradecemos também à Faculdade de Ciências Aplicadas (FCA, UNICAMP) e Faculdade de Tecnologia (FT, UNICAMP) e Laboratório de Caracterização de Biomassa (LRAC, UNICAMP), pelas análises DRX, MEV e FT-IR, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- GHUMRA, D. P., AGARKOTI, C., GOGATE, P. R. (2021), Improvements in effluent treatment technologies in Common Effluent Treatment Plants (CETPs): Review and recent advances, *Process Saf. Environ. Prot.*, Vol. 147, p. 1081-1051.
- XIANG, W., QU, R., WANG, X., WANG, Z., BIN-JUMAH, M., ALLAM, A. A., ZHU, F., HUO, Z. (2020), Removal of 4-chlorophenol, bisphenol A and nonylphenol mixtures by aqueous chlorination and formation of coupling products, *Chem. Eng. J.*, Vol 402, p. 126140.
- WEI, K., YIN, H., PENG, H., LU, G., DANG, Z. (2019), Bioremediation of triphenyl phosphate in river water microcosms: Proteome alteration of *Brevibacillus brevis* and cytotoxicity assessments, *Sci. Total Environ.*, Vol. 649, p. 563-570.
- RIGUETO, C. V. T., NAZARI, M. T., SOUZA, C. F., CADORE, J. S., BRIÃO, V.B, PICCIN, J. S. (2020), Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: An overview of opportunities and challenges, *J. Water Process Eng.* Vol. 35, p. 101231.
- CHINGOMBE, P., SAHA, B., WAKEMAN, R. J. (2005), Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon, *Carbon N. Y.*, Vol. 43, p. 3132-3143.
- ALAM, S. N., SHARMA, N., KUMAR, L. (2017), ynthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*, *Graphene*, Vol. 6, p. 1-18.
- CHEMINSKI, T., NEVES, T. F., SILVA, P. M. M., GUIMARÃES, C. H., PREDIGER, P. (2019), Insertion of phenyl ethyleneglycol units on graphene oxide as stabilizers and its application for surfactant removal, *J. Environ. Chem. Eng.*, Vol. 7, p. 102976.
- MCGRAIL, B. T., RODIER, B. J., PENTZER, E. (2014), Rapid functionalization of graphene oxide in water, *Chem. Mater.*, Vol. 26, p. 5806-5811.

- NEVES, T. F., CAMPAROTTO, N. G., RODRIGUES, E. A., MASTELARO, V. R., DANTAS, R. F., PREDIGER, P. (2022), New graphene oxide-safranin modified@polyacrylonitrile membranes for removal of emerging contaminants: The role of chemical and morphological features, *Chem. Eng. J.*, Vol 446, p. 137176.
- FENG, X., QIU, B., SUN, D. (2022), Enhanced naproxen adsorption by a novel β -cyclodextrin immobilized the three-dimensional macrostructure of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes, *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 290, p. 120837.
- AMMAR, A., AL-ENIZI, A. M., ALMAADEED, M. A. A., KARIM, A. (2016), Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes, *Arab. J. Chem.* Vol. 9, p. 274-286.
- HUMMERS, W. S., OFFEMAN, R. E. (1958), Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 80, p. 1339.
- MALEKI, A., PAYDAR, R. (2015), Graphene oxide-chitosan bionanocomposite: A highly efficient nanocatalyst for the one-pot three-component synthesis of trisubstituted imidazoles under solvent-free conditions, *RSC Adv.*, Vol. 42, p. 33177–33184.
- HU, M., MI, B. (2014), Layer-by-layer assembly of graphene oxide membranes via electrostatic interaction, *J. Memb. Sci.*, Vol. 469, p. 80-87.
- ZHANG, G., YAN, H., JI, S., LIU, Z. (2007), Self-assembly of polyelectrolyte multilayer pervaporation membranes by a dynamic layer-by-layer technique on a hydrolyzed polyacrylonitrile ultrafiltration membrane, *J. Memb. Sci.*, Vol. 292, p. 1-8.
- JAUHARI, M. R., ALMAFIE, L., MARLINA, Z., NAWAWI, Z., SRIYANTI, I. (2021), Physicochemical properties and performance of graphene oxide/polyacrylonitrile composite fibers as supercapacitor electrode materials, *RSC Adv.*, Vol. 11, p. 11233–11243.
- YANG, S., ZHEN, H., SU, B. (2017), Polyimide thin film composite (TFC) membranes: Via interfacial polymerization on hydrolyzed polyacrylonitrile support for solvent resistant nanofiltration, *RSC Adv.*, Vol. 7, p. 42800-42810.
- DIAS, R. A., MEDEIROS, V. N., SILVA, B. I. A., ARAÚJO, E. M., LIRA, H. L. (2020), Study of the influence of viscosity on the morphology of polyethersulfone hollow fiber membranes/additives, *Mater. Res.*, Vol. 22, p. 1-9.
- TAVANGAR, T., HEMMATI, A., KARIMI, M., ASHTIANI, F. Z. (2019), Layer-by-layer assembly of graphene oxide (GO) on sulfonated polyethersulfone (SPES) substrate for effective dye removal, *Polym. Bull.*, Vol. 76, p. 35-52.
- QIU, Z., JI, X., HE, C. (2018), Fabrication of a loose nanofiltration candidate from Polyacrylonitrile/Graphene oxide hybrid membrane via thermally induced phase separation, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 360, p. 122-131.
- OTITOJU, T. A., AHMADIPOUR, M., LI, S., SHOPARWE, N. F., JIE, L. X., OWOLABI, A. L. (2020), Influence of nanoparticle type on the performance of nanocomposite membranes for wastewater treatment, *J. Water Process Eng.*, Vol. 36, p. 101356.
- NG, L. Y., CHUA, H. S., NG, C. Y. (2021), Incorporation of graphene oxide-based nanocomposite in the polymeric membrane for water and wastewater treatment: A review on recent development, *J. Environ. Chem. Eng.*, Vol. 9, p. 105994.
- LI, X., SHU, R., WU, J., ZHANG, J., WAN, Z. (2021), Fabrication of nitrogen-doped reduced graphene oxide/cobalt ferrite hybrid nanocomposites as broadband electromagnetic wave absorbers in both X and Ku bands, *Synth. Met.*, Vol. 271, p. 116621.
- HOU, R., HE, Y., YU, H., MA, J., GAO, Y., BAI, Y., CHEN, J. (2021). Intercalation of N-doped graphene into graphene oxide-based membranes to improve their overall nanofiltration performance, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 775, p. 138657.

- TEIXEIRA, M. R., ROSA, M. J., NYXTRÖM, M. (2005). The role of membrane charge on nanofiltration performance, *J. Memb. Sci.*, Vol. 265, p. 160-166.
- BELUCI, N. C. L., MATEUS, G. A. P., MIYASHIRO, C. S., HOMEM, N. C., GOMES R. G., FAGUNDES-KLEN, R. BERGAMASCO, R., VIEIRA, A. M. S. (2019), Hybrid treatment of coagulation/flocculation process followed by ultrafiltration in TiO₂-modified membranes to improve the removal of reactive black 5 dye, *Sci. Total Environ.*, Vol. 664, p. 222-229.
- ALARDHI, S. M., ALBAYATI, J. M., ALRUBAYE, J. M. (2020), A hybrid adsorption membrane process for removal of dye from synthetic and actual wastewater, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, Vol. 157, p. 108113.
- ELWAKEEL, K. Z., EL-BINDARY, A. A., ISMAIL, A., MORSHIDY, A. M. (2016), Sorptive removal of Remazol Brilliant Blue R from aqueous solution by diethylenetriamine functionalized magnetic macro-reticular hybrid material, *RSC Adv.*, Vol. 6, p. 22395-22410.
- PELOSI, B. T., LIMA, L. K. S., VIEIRA, M. G. A. (2014), Removal of the synthetic dye Remazol Brilliant Blue R from textile industry wastewaters by biosorption on the macrophyte *Salvinia natans*, *Braz. J. Chem. Eng.*, Vol. 31, p. 1035-1045.
- XIONG, G., WANG, B. B., YOU, L-X., REN, B-Y., HE, Y-K., DING, F., DRAGUTAN, I., DRAGUTAN, V., SUN, Y-G. (2019), Hypervalent silicon-based, anionic porous organic polymers with solid microsphere or hollow nanotube morphologies and exceptional capacity for selective adsorption of cationic dyes, *J. Mater. Chem.*, Vol. 7, p. 5628-5641.
- XIONG, G., ZHANG, Q., REN, B., YOU, L., DING, F., HE, Y., FAN, X., SUN, Y. (2020), Highly Efficient and Selective Adsorption of Cationic Dyes in Aqueous Media on Microporous Hyper Crosslinked Polymer with Abundant and Evenly Dispersed Sulfonic Groups, *ChemistrySelect.*, Vol. 5, p. 6541-6548.
- BIN, T. KULSHRESHTHA, A. K., ALSHAKHSHIR, R., HEM, S. L. (1999), Adsorption of benzalkonium chloride by filter membranes: Mechanisms and effect of formulation and processing parameters, *Pharm. Dev. Technol.*, Vol. 4, p. 151-165.
- ISHIGAMI, T., CHERN, M. S., SUGA, K., OKAMOTO, Y., UMAKOSHI, H. (2017), Adsorption behavior of propranolol on negatively-charged liposomes and its influence on membrane fluidity and polarity, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 17, p. 1721-1728.
- KUMAR, M. TAMILARASAN, R., SIVAKUMAR, V. (2013), Adsorption of benzalkonium chloride by filter membranes: Mechanisms and effect of formulation and processing parameters, *Pharm. Dev. Technol.*, Vol. 4, p. 151-165.
- SOUZA, T. N. V., CARVALHO, S. M. L., VIEIRA, M. G. A., SILVA, M. G. C., BRASIL, D. S. B. (2018), Adsorption of basic dyes onto activated carbon: Experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 448, p. 662-670.
- BEKÇİ, Z., OZVERİ, C., SEKİ, Y., YURDAKOÇ, K. (2008), Sorption of malachite green on chitosan bead, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 154, p. 254-261.
- CRINI, G., PEINDY, H. N., GIMBERT, F., ROBERT, C. (2007), Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies, *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 53, p. 97-110.