

DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS UTILIZANDO MEMBRANAS POLIMÉRICAS FOTOCATALÍTICAS

Data de submissão: 21/09/2023

Data de aceite: 27/10/2023

Ana Clara Wanderlei do Espírito Santo

Escola de Química, Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/6979055071024700>

Larissa Loureiro Salgueiro Silva

Escola de Química, Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/4937714650618111>

Aline Marques Ferreira Linhares

Programa de Engenharia Química,
COPPE, Universidade Federal do Rio de
Janeiro
Rio de Janeiro – RJ
Link para o [http://lattes.cnpq.
br/1811575893844772](http://lattes.cnpq.br/1811575893844772)

Cristiano Piacsek Borges

Programa de Engenharia Química,
COPPE, Universidade Federal do Rio de
Janeiro
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/2694587316946422>

Fabiana Valéria da Fonseca

Escola de Química, Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro – RJ
<http://lattes.cnpq.br/8778107230566167>

RESUMO: Uma das preocupações da área de tratamento de águas e efluentes é a presença de contaminantes orgânicos recalcitrantes, cuja degradação não ocorre por tratamentos convencionais. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) e o Processo de Separação com Membranas (PSM) destacam-se entre as tecnologias de tratamento por conseguirem os degradar. Para superar as problemáticas desses processos, POA e PSM podem ser combinados pela impregnação de nanopartículas em membranas gerando um processo híbrido. Assim, o atual estudo visa analisar e comparar a degradação de corante por processo híbrido PSM/ POA utilizando membrana polimérica funcionalizada com nanopartículas de Fe^0 (nZVI) e TiO_2 . O corante Vermelho de Drimaren (VDR) foi utilizado como um contaminante modelo para verificar as condições operacionais ideais deste processo. Foram retiradas alíquotas em tempos específicos do permeado para análise de concentração VDR e vazão. Para a membrana de nZVI, percebeu-se que a melhor condição ocorria com o controle de pH. Utilizando a mesma membrana, os resultados obtidos para o processo sem luz UV foi de 30% de remoção de VDR após

1 h de operação, enquanto com a adição, aumentou consideravelmente, atingindo 43%. Já nas membranas funcionalizadas com TiO_2 , a remoção de VDR sem UV manteve-se em 21% após 1 h. Contudo a adição do UV elevou a remoção para 67%. Os processos com UV que foram conduzidos por 2 h atingiram 58% e 85% de remoção para a membrana com nZVI e TiO_2 , respectivamente, indicando elevada efetividade do processo híbrido com nanopartícula de TiO_2 . Comparando a vazão de permeado da membrana com nZVI, a condição sem UV apresentou uma estabilidade média de $0,21 \pm 0,01$ L/min, enquanto para o teste com UV, ocorreu um aumento de 0,14 para 0,47 L/min após 2 h. No caso das membranas com TiO_2 , notou-se que a vazão permaneceu estável ($\sim 0,49 \pm 0,06$ L/min).

PALAVRAS-CHAVE: POA, fotocatalise, membranas, tratamento de águas

DEGRADATION OF ORGANIC CONTAMINANTS USING PHOTOCATALYTIC POLYMERIC MEMBRANES

ABSTRACT: The recalcitrant organic contaminants are one of the water and effluent treatment preoccupations because their degradation does not happen with conventional treatment. The advanced oxidative process (AOP) and the membrane separation process (MSP) are two technologies in highlight that can degrade them. Combining these processes with nanoparticle impregnation in membranes, known as a hybrid process, can overcome the problems associated with AOP and MSP. Thus, this work aims to analyze and compare the dye degradation with the hybrid process MSP/AOP using a polymeric membrane functionalized with Fe^0 (nZVI) and TiO_2 nanoparticles. The Drimaren Red Dye (DRD) was used as a model contaminant to check the ideal operational conditions in this process. Permeated aliquots were removed from the system at specific times to evaluate removal of DRD and flow. The best condition for nZVI membrane was with pH control associated. In a process without UV light, the membrane previously mentioned achieved 30% DRD removal within 1 hour of operation. However, a process with UV light increased the DRD removal to 43%. On the other hand, in the membrane functionalized with TiO_2 , the DRD removal without UV light was 21% within 1 hour, and with UV light, the DRD removal was enhanced to 67%. The processes with UV light conducted for 2 hours reached 58% and 85% of the removal to nZVI and TiO_2 membrane, respectively, which indicate the hybrid process with TiO_2 nanoparticles' high effectivity. In the nZVI membrane, the condition without UV light presented an average stability of $0,21 \pm 0,01$ L/min in permeate flow, while with UV light, the flow increased from 0,14 to 0,47 L/min within 2 hours. Nevertheless, in the case of the TiO_2 membrane, the flow remained steady at $\sim 0,49 \pm 0,06$ L/min.

KEYWORDS: AOP, photocatalysts, membrane, water treatment

1 | INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios para a área de tratamento de efluentes é a remoção de poluentes recalcitrantes, como corantes e fármacos, de forma eficaz e segura. Muitos estudos encontram-se em desenvolvimento envolvendo temáticas, como emprego de nanopartículas para acelerar reações catalíticas, processos oxidativos avançados (POA) para mineralizar compostos, processos de separação por membranas (PSM) para separar

contaminantes seletivamente, entre outros.

Os (POA) são processos que durante a reação liberam o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), se destaca devido ao seu alto poder oxidativo e baixa seletividade, garantindo a oxidação de compostos de difícil remoção (Parsons, 2004). Essas características contribuem para a elevada eficiência do método na oxidação dos contaminantes, os removendo ou mineralizando. Algumas reações de POA podem ser destacadas: UV/ H_2O_2 , Fotocatálise heterogênea ou Fenton (PARSONS, 2004).

Dentre esses, o processo UV/ H_2O_2 é a forma mais direta e simples de gerar radicais hidroxilas. A incidência da luz no comprimento de onda 254 nm no peróxido de hidrogênio é capaz de gerar 2 radicais (PARSONS, 2004).

A fotocatalise heterogênea ocorre pela utilização de semicondutores, como catalisadores na fase sólida, e a radiação UV (254 nm). Há diversos compostos que podem ser usados, como TiO_2 , ZnO, Al_2O_3 , CeO_2 , porém o mais empregado é dióxido de titânio, devido a sua alta capacidade fotocatalítica. O dióxido de titânio quando em presença de luz UV, absorve energia gerando um potencial redutor capaz de reduzir o oxigênio e a água originando o $\cdot\text{OH}$. Além dessa capacidade, o TiO_2 também é usado para aumentar a hidrofobicidade de diversos materiais, porém, como desvantagem, pode rapidamente agregar-se dificultando seu uso (LUO *et al.*, 2005).

Já o processo Fenton ocorre com a presença de um agente oxidante, normalmente peróxido de hidrogênio, e um catalisador, na maioria dos casos sais ou óxidos de ferro; enquanto o processo Foto-Fenton, além desses elementos, envolve a radiação UV. Esta segunda opção de processo consiste em gerar o radical hidroxila a partir de Fe(II), porém, em quantidade excedente, pode ser prejudicial à reação. Por esse motivo, diferentes formas de fonte de ferro têm sido estudadas, como o ferro de valência zero em nanoescala (nZVI), que através da sua liberação lenta de Fe(II) consegue manter seus níveis ideais para ocorrência de reação (KANG *et al.*, 2018).

Outra metodologia que permite a remoção de contaminantes orgânicos é o Processo de Separação por Membranas, o qual separa o efluente em duas correntes, permeado e concentrado, ao ser aplicado um gradiente de pressão, concentração ou de temperatura (SILVA, 2020). As membranas podem apresentar diferentes tipos de materiais e configurações, porém a problemática que está presente em todas são as incrustações, que são acúmulos de partículas sobre a superfície da membrana afetando a eficiência do processo de separação (FONSECA *et al.*, 2022).

O processo híbrido de PSM com POA surge como a inovação para minimizar problemáticas de ambos os processos e conseqüentemente aumentar a eficiência de remoção de contaminantes orgânicos. Uma maneira de realizar tal junção é a impregnação de membranas poliméricas com nanopartículas fotocatalíticas a fim de se evitar incrustações na superfície da membrana além de evitar que as nanopartículas formem aglomerados diminuindo a sua área específica e, de certa forma, a sua eficiência (PARSON, 2004;

SILVA, 2020) Para aumentar a afinidade entre os dois compostos pode ser necessário um agente quelante que permita uma maior interação entre ambos além de evitar a aglomeração das nanopartículas (FONSECA *et al.*, 2022). O poli(ácido acrílico) (PAA) é um bom exemplo para tal fim, pois é um polímero sintético gerado a partir do ácido acrílico que, devido a sua capacidade de troca iônica, se torna um importante agente de impregnação de nanopartículas de ferro em membranas (SILVA *et al.*, 2021). Logo, uma sugestão de processo híbrido seria a impregnação de nanopartículas de ferro zero ou de dióxido de titânio em membranas poliméricas utilizando o PAA como agente quelante.

Nos últimos anos, diversos trabalhos sobre impregnação de nanopartículas em membranas poliméricas estão sendo desenvolvidos. Um dos principais problemas relatados é a forma de preparo da membrana polimérica. Zhang *et al.* (2023) relata a dificuldade de produzir uma membrana polimérica funcionalizada com nanopartículas de TiO_2 (ZHANG *et al.*, 2023). No caso do presente estudo, membranas de nylon surgem como um diferencial para este processo, pois são resistentes a ambientes oxidativos e possuem naturalmente elevada hidrofiliabilidade (ALSHAHRANI *et al.*, 2022).

2 | OBJETIVO

Este estudo visa comparar e estudar a eficiência de remoção de corante, Vermelho de Drimaren, utilizando membranas de nylon funcionalizadas com nZVI e TiO_2 e a influência da radiação UV e controle de condições na degradação do contaminante

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema híbrido PSM/POA é composto por uma bomba peristáltica, um reservatório (5L), recirculação de concentrado e permeado, com possibilidade de coleta de permeado. O equipamento contém uma célula de membrana que permite passagem da radiação UV-254nm para a superfície da membrana através de uma placa de quartzo e lâmpada de UV (24 W, 2833 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) (SILVA, 2020; SILVA *et al.*, 2021).

Membranas comerciais de Nylon 0,45 μm , pura e funcionalizada, foram avaliadas nesse sistema.

A funcionalização com PAA ocorreu por meio da técnica de imersão em solução contendo 20% v/v de ácido acrílico (AA), 0,98% mol/mol de Etileno glicol (EG)/ AA e 1% mol/mol de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{AA}$ (SILVA, 2021).

A impregnação com nZVI ocorreu pela imersão da membrana de nylon/PAA em água desoxigenada por 10 minutos, seguida pela imersão em solução de NaCl 10g/L (pH 10 \pm 0,5), originando membranas de $\text{Na}^+/\text{PAA}/\text{nylon}$, de forma a facilitar a troca iônica com íons de ferro. Após a membrana foi inserida em solução de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5g/L) e MeOH (10% v/v) por 10 minutos, formando membranas de $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}/\text{PAA}/\text{nylon}$, seguida de solução NaBH_4 (10 g/L) por 30 segundos, para geração de Fe^0 (SILVA, 2021).

Para as membranas funcionalizadas com TiO_2 , o método escolhido para a impregnação também foi a imersão. A imersão da membrana polimérica PAA/nylon ocorreu em solução de dióxido de titânio comercial (1% v/v).

O corante utilizado Vermelho de Drimaren (VDR) é conhecido por estar presente em resíduos de indústrias têxteis, ser recalcitrante e, portanto, considerado um contaminante modelo para verificar as condições operacionais ideais deste novo processo híbrido PSM/POA (SILVA *et al.*, 2021). A concentração de corante foi determinada através de espectrofotômetro (Shimadzu 1800) em comprimento de onda 517 nm.

Os testes de eficiência do processo híbrido PSM/POA com membranas fotocatalíticas foi conduzido com $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mM}$, $[\text{VDR}]_0 = 5 \text{ mg/L}$, pressão = 1 bar e pH 4,5. Alíquotas do permeado foram recolhidas em determinados intervalos de tempo. Tais condições foram baseadas em estudos prévios da literatura e testes em soluções (PARSON, 2004; SILVA, 2020; SILVA *et al.*, 2021). Efeitos de adsorção do composto na membrana foram desconsiderados após realização de testes branco e antes de cada experimento.

4 | RESULTADOS

4.1 VERIFICAÇÃO DO CONTROLE DE PH

O controle de pH da solução presente no reservatório durante o processo híbrido PSM/POA teve como objetivo a verificação da influência deste parâmetro na remoção de VDR. Os testes foram realizados com a membrana funcionalizada com nanopartículas nZVI com a adição de H_2O_2 e sem a radiação UV (Figura 1).

Os testes sem o controle do pH resultaram em apenas 10 % de remoção do contaminante, enquanto o ajuste e monitoramento do pH resultou em uma remoção de 30%, indicando a necessidade do controle deste parâmetro de processo.

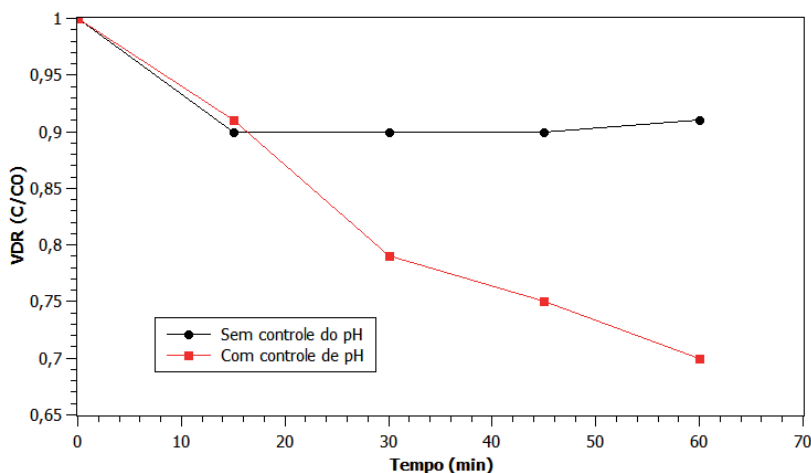


Figura 1: Remoção de corante VDR no processo PSM/POA com e sem ajuste de pH

4.2 INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS FOTO-CATALÍTICOS

Em relação a influência da radiação da luz UV, foram comparados os resultados para membranas funcionalizadas com nZVI e TiO_2 .

O processo exposto à luz UV com nZVI removeu cerca de 13% a mais que o sem radiação, o qual conseguiu remover apenas 30% do corante inicial (Figura 2).

Já para o caso da membrana funcionalizada com TiO_2 , observou-se a mesma tendência, onde notou-se que após 1 h, o processo com a luz UV apresentou resultados mais satisfatórios, restando apenas 33% da concentração inicial de VDR no permeado, enquanto o teste sem a irradiação apresentou remoção de no máximo 21%.

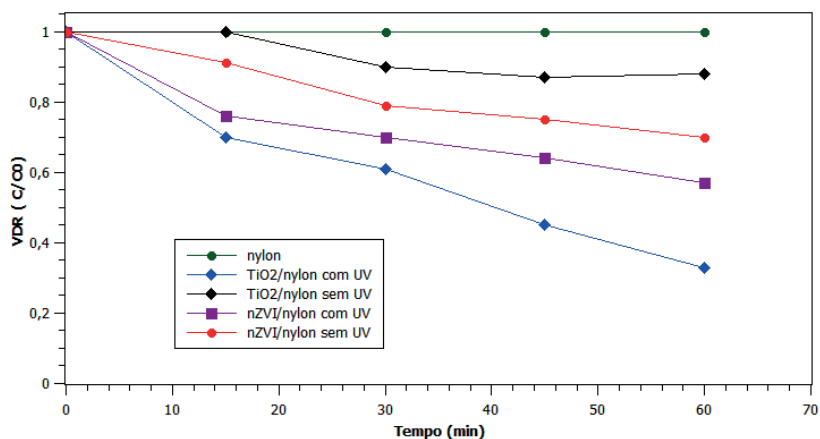


Figura 3: Resultados da influência do UV para cada membrana e Branco

A partir da investigação de tempos de processo maiores, de até 2 h, conseguiu-se atingir remoções de até 27% e 85% com membranas de TiO_2 /nylon sem e com a presença a luz UV, respectivamente. Enquanto a membrana nZVI/nylon com UV atingiu 58% de remoção após o mesmo intervalo de tempo.

4.3 FLUXO DO PERMEADO:

Para todos os testes discutidos anteriormente, a vazão foi medida nos intervalos de tempo determinados. No caso de membrana nZVI com controle de pH e sem UV, a vazão apresentou uma certa estabilidade média de 0,21 L/min, enquanto a mesma membrana com a radiação apresentou variação durante o decorrer do experimento, a qual apresentou 0,14 L/min no tempo inicial e no final 0,47 L/min, sendo a vazão média de 0,30 L/min com desvio padrão de 0,08.

No caso das membranas com TiO_2 , sem a radiação, o processo apresentou uma vazão média de 0,38L/min sendo o desvio padrão de 0,11. Já com a luz UV, 0,46 L/min de média e 0,05 de desvio padrão.

5 | DISCUSSÃO:

O primeiro resultado apresentado se refere ao controle do pH no reservatório para o processo utilizando a membrana impregnada com nZVI. Os dados demonstram que a manutenção dessa variável de processo alcançou melhores resultados de degradação do corante, 30% de remoção, frente ao sem ajuste de pH, apenas 10% de remoção. Uma das características para a ocorrência do processo Fenton é o pH mais baixo (PARSONS, 2004). O prosseguimento da reação de oxidação libera radicais hidroxilas e conseqüentemente o íon hidroxila, aumentando, assim, o pH. Essa conseqüência retira o processo da sua conjectura ideal, pH mais baixo, reduzindo a sua eficácia no tratamento. Tal perspectiva é observada nos resultados desse teste, ao mostrar que aquele que apresenta o menor pH obtém o melhor resultado. Como a intenção do estudo é comparativo entre as membranas com diferentes nanopartículas, para os testes com a membrana de TiO_2 também escolheu-se controlar o pH visto que apresentou bons índices de degradação para a outra membrana.

O segundo teste apresentado mostrou a influência da luz UV no processo. Tanto para a membrana com nZVI quanto para a membrana impregnada com dióxido de titânio, obteve-se o melhor resultado com a presença da radiação (13% e 58% a mais de remoção, respectivamente). Porém, um aspecto que deve ser ressaltado é que além da melhora expressiva da degradação quando se utiliza a segunda membrana, a vazão com a membrana contendo ferro varia consideravelmente enquanto a com dióxido de titânio é mais estável. Esse fato demonstra que a membrana com nZVI não protege adequadamente a estrutura polimérica da membrana, diferentemente da com TiO_2 . Cabe destacar ainda que, o processo com TiO_2 possui uma vazão maior, provavelmente em função da sua característica hidrofílica. Estes fatos também foram comprovados por Silva et al, 2020 em reações em solução.

Ao analisar os resultados das membranas percebe-se que a melhor remoção do permeado usando a luz UV, encontra-se na membrana TiO_2 /nylon ao remover consideravelmente o corante.

6 | CONCLUSÃO

O estudo visou investigar a operação de um novo sistema PSM/POA. Os resultados apontaram que o controle de pH é um ponto importante para o desempenho do processo, além de melhora significativa da degradação do corante com a utilização de radiação UV.

A membrana impregnada com TiO_2 apresentou o melhor desempenho na remoção de corante com a luz UV, além de proteger a membrana polimérica da radiação, diferentemente da membrana de nZVI/nylon, a qual apresentou possíveis problemas na matriz polimérica refletindo a falta de estabilidade na vazão do permeado.

AGRADECIMENTOS

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro – FAPERJ- Proc. n° E-26/200.918/2021 e PIBIC-UFRJ.

REFERÊNCIAS

- A.A. Alshahrani, H. Al-Zoubi, S.E. Alotaibi, H.M.A. Hassan, I.H. Alsohaimi, K.M. Alotaibi, M.S. Alshammari, L. Nghiem, M.i.h. Panhuis, **Assessment of commercialized nylon membranes integrated with thin layer of MWCNTs for potential use in desalination process**, Journal of Materials Research and Technology 21 (2022) 872-883. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.09.084>
- FONSECA, FABIANA V. ; SILVA, L. L. S. ; LINHARES, A. M. F. ; BORGES, C. P. . **Current trends of nano-enhanced polymeric membranes for water and wastewater reclamation**. In: DIMITRIOS A. GIANNAKOUDAKIS; LUCAS MEILI; IOANNIS ANASTOPOULOS. (Org.). NOVEL MATERIALS FOR ENVIRONMENTAL REMEDIATION APPLICATIONS. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2022, v. 1, p. 1-606.
- Kang, Y.-G., Yoon, H., Lee, W., Kim, E., & Chang, Y.-S. (2018). **Comparative study of peroxide oxidants activated by nZVI: Removal of 1,4-Dioxane and arsenic(III) in contaminated waters**. Chemical Engineering Journal, 334, 2511–2519. doi:10.1016/j.cej.2017.11.076
- Luo, M.-L., Zhao, J.-Q., Tang, W., & Pu, C.-S. (2005). **Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles**. Applied Surface Science, 249(1-4), 76–84. doi:10.1016/j.apsusc.2004.11.054
- Parsons, S., **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**. 2004, London: IWA Publishing
- Silva, L. L. S., Abdelraheem, W., Nadagouda, M. N., Rocco, A. M., Dionysiou, D. D., Fonseca, F. V., & Borges, C. P. (2021). **Novel microwave-driven synthesis of hydrophilic polyvinylidene fluoride/polyacrylic acid (PVDF/PAA) membranes and decoration with nano zero-valent-iron (nZVI) for water treatment applications**. Journal of Membrane Science, 620, 118817. doi:10.1016/j.memsci.2020.118817
- SILVA, Larissa Loureiro Salgueiro. **Development of catalytic membranes decorated with nanoparticles for emergent pollutant removal from water**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.
- G. Zhang, Y. Yu, Y. Tu, Y. Liu, J. Huang, X. Yin, Y. Feng, **Preparation of reusable UHMWPE/TiO₂ photocatalytic microporous membrane reactors for eficiente degradation of organic pollutants in water**, Sep. Purif. Technol. 305 (2023), 122515. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122515>