

# MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MEMBRANAS COMERCIAIS DE MICROFILTRAÇÃO PARA REMOÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS

Rebecca Manesco Paixão<sup>1</sup>, Luiz Henrique Biscaia Ribeiro da Silva<sup>2</sup>, Isabela Maria Reck<sup>3</sup>,  
Marcelo Fernandes Vieira<sup>4</sup>, Rosangela Bergamasco<sup>5</sup>, Angélica Marquetotti Salcedo  
Vieira<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Doutoranda em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. Bolsista CAPES. rebeccapaixao@gmail.com

<sup>2</sup> Doutorando em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. Bolsista CAPES. luizhbiscaia@gmail.com

<sup>3</sup> Doutoranda em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Maringá. Bolsista CAPES. isabelareck@hotmail.com

<sup>4</sup> Docente em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. mfvieira2@uem.br

<sup>5</sup> Docente em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. rbergamasco@uem.br

<sup>6</sup> Docente em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. amsvieira@uem.br

## RESUMO

A modificação da superfície de membranas comerciais é reportada na literatura devido à habilidade de melhorar algumas características das membranas, tais como rugosidade, hidrofiliabilidade e cargas de superfície. Dentre as técnicas existentes para modificação da superfície das membranas destaca-se o *coating* por filtração, que consiste na filtração de soluções modificadoras através dos poros da membrana. Dessa forma, o objetivo do presente estudo foi modificar a superfície de membranas comerciais de microfiltração de polietersulfona (PES) a partir da filtração sequencial de ácido sulfúrico (10%), polímero polietilenoimina (PEI) e de óxido de grafeno (OG) funcionalizado com ácido tânico (AT) para remoção dos corantes alimentícios aniônicos: amaranço, amarelo crepúsculo e azul brilhante. As remoções alcançadas foram de 93,58%, 97,99% e 100% respectivamente, demonstrando que as membranas produzidas foram capazes de alcançar elevadas taxas de remoção dos corantes.

**PALAVRAS-CHAVE:** Microfiltração; Óxido de grafeno; Ácido tânico; Corante alimentício.

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria de alimentos é uma das que mais crescem no mundo, e que muito utilizam os corantes em seus produtos, uma vez que alimentos coloridos seduzem as pessoas pela visão (PRADO; GODOY, 2007).

O corante amarelo crepúsculo possui fórmula molecular  $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$  e massa molar de 452,36 g/mol; na literatura também é conhecido como amarelo crepúsculo FCF, amarelo alaranjado S, amarelo FD&C 6 ou C.I. 15985. O corante amaranço possui fórmula molecular  $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$  e massa molar de 640,47 g/mol; também é conhecido como Vermelho FD&C 2, E123, C.I. Vermelho para Alimentos 9, Vermelho Ácido 27, Azorubina S ou C.I. 16185. O corante azul brilhante possui fórmula molecular  $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_2$  e massa molar de 792,84 g/mol; também é conhecido como azul brilhante FCF, azul FD&C 1 ou C.I. 42090. Os três corantes citados são alimentícios e aniônicos.

A cor que os corantes causam na água é desagradável e indesejável, neste sentido, torna-se necessária sua remoção dos efluentes líquidos industriais, antes que sejam despejados nos corpos hídricos receptores. Processos convencionais de tratamento, muitas vezes são ineficientes para sua remoção, devido à origem sintética e estrutura molecular complexa (RECK; PAIXÃO, 2016; PAIXÃO et al., 2019). Dessa forma, técnicas avançadas de tratamento são empregadas, à exemplo dos processos de separação por membranas (PSMs).

Nas palavras de Habert, Borges e Nobrega (2006, p. 9), as membranas são definidas como: “uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases”. No entanto, no que diz respeito aos PSMs, Gupta e Suhas (2009) citam que dentre os processos de filtração, a microfiltração não é muito empregada para a remoção de corantes, uma vez que seus poros são de maiores dimensões, e assim, comumente são empregados processos de ultrafiltração e nanofiltração.

A modificação da superfície de membranas é reportada na literatura devido à sua habilidade de agir diretamente em fatores relacionados ao fenômeno, como hidrofobicidade, rugosidade e cargas da membrana (GALIANO et al., 2015), sendo dessa forma, possível de produzir membranas de ultra ou até mesmo de nanofiltração, a partir de membranas de microfiltração.

A sulfonação de membranas de polietersulfona (PES) é reportada na literatura e consiste na introdução de um grupo sulfônico ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) na estrutura de uma molécula ou íon no lugar de um átomo de hidrogênio; neste sentido, para membranas de PES, ocorre uma reação de substituição aromática eletrofílica (ZHAO et al., 2013). Além disso, a utilização do polímero polietilenoimina (PEI) e do óxido de grafeno (OG) também são reportadas, sendo utilizados como polication e polianino respectivamente (LIM et al., 2017a; HOMEM et al., 2019; PAIXÃO et al., 2019).

Dessa forma, o presente trabalho buscou modificar a superfície de membranas comerciais de microfiltração de polietersulfona, por meio da técnica *flow-trough-coating* com ácido sulfúrico, polietilenoimina e óxido de grafeno funcionalizado com ácido tânico, com vistas a melhorar as propriedades das mesmas, em termos de remoção de corantes alimentícios aniônicos presentes em solução aquosa.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 PREPARO DA SOLUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO/ÁCIDO TÂNICO

O óxido de grafeno foi preparado por meio da metodologia modificada de Hummer's (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). A solução aquosa de óxido de grafeno foi preparada pela esfoliação por sonicação por 4 horas, e em seguida, 4 mg de ácido tânico foi adicionado à solução de óxido de grafeno, na concentração de 40 mg/L, sob solução tampão para que a reação ocorresse (LIM et al., 2017).

### 2.2 PREPARO DA SOLUÇÃO DE CORANTE

Foram utilizados três corantes alimentícios: amaranço, amarelo crepúsculo e azul brilhante, doados pela empresa 2 RODAS. As soluções de corante foram preparadas na concentração inicial de 10 mg/L.

### 2.3 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS MEMBRANAS DE MICROFILTRAÇÃO

Foram utilizadas membranas comerciais de microfiltração de polietersulfona (PES) da marca Sartorius® com poro de 0,2  $\mu\text{m}$ . A modificação de sua superfície foi conduzida por meio da filtração sequencial das soluções modificadoras: ácido sulfúrico, PEI e OG/AT.

Primeiramente, filtrou-se solução de ácido sulfúrico (P.A.) 10% sob ação da gravidade, de modo a sulfonar a superfície da membrana (ZHAO et al., 2013); em seguida, filtrou-se solução contendo 5 mg de PEI sob pH 3 a fim de dispor grupos positivos à superfície da membrana; e por fim, filtrou-se a solução de OG/AT.

### 2.4 ENSAIOS DE MICROFILTRAÇÃO

Os ensaios de microfiltração foram conduzidos à temperatura ambiente de 25° C, utilizando uma célula de filtração do tipo “dead-end”, com área efetiva de 11,34 cm<sup>2</sup>. Primeiramente, a água destilada foi filtrada pela membrana, na pressão de 3 bar por 1 hora, cujo fluxo foi calculado por meio da seguinte fórmula:

$$J_F = \frac{m}{\rho \cdot t \cdot A} \quad \text{Equação 11}$$

Em que  $J_F$  representa o fluxo inicial ( $J_0$ ) e o fluxo final ( $J_2$ ) de água e de corante ( $J_1$ ) pela membrana (L/h.m<sup>2</sup>),  $m$  é a massa total (kg) do permeado coletado em tempos pré determinados ( $h$ ),  $\rho$  é a massa específica da água (kg/m<sup>3</sup>) e  $A$  é a área efetiva da membrana (m<sup>2</sup>).

Na sequência, uma solução do corante alimentício, na concentração de 10 mg/L foi filtrada pela membrana. A remoção foi determinada por meio da Equação 2:

$$R = \left(1 - \frac{c_1}{c_0}\right) \times 100\% \quad \text{Equação 2}$$

Em que  $c_0$  e  $c_1$  são as concentrações do corante (mg/L) na solução de alimentação e no permeado, respectivamente. As concentrações dos corantes foram determinadas por meio de espectrofotômetro UV-VIS HACH DR 5000, amaranço a 518 nm, amarelo crepúsculo a 470 nm e azul brilhante a 630 nm.

## 2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE MICROFILTRAÇÃO

A análise das cargas das soluções de OG e de PEI foi conduzida por meio da utilização do equipamento Beckman Coulter Delsa (TM) Nano Zeta Potential and Submicron Particle Size Analyzer, em conjunto com o *software* Particle Analyzer Delsa™ Nano UI versão 3.73 seguindo o procedimento descrito pelo fabricante. O pH das soluções de foram ajustados com soluções de NaOH e HCl.

A morfologia da membrana modificada foi determinada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando equipamento Quanta FEI, modelo 250. A caracterização da membrana comercial sem modificação também foi feita para fins comparativos.

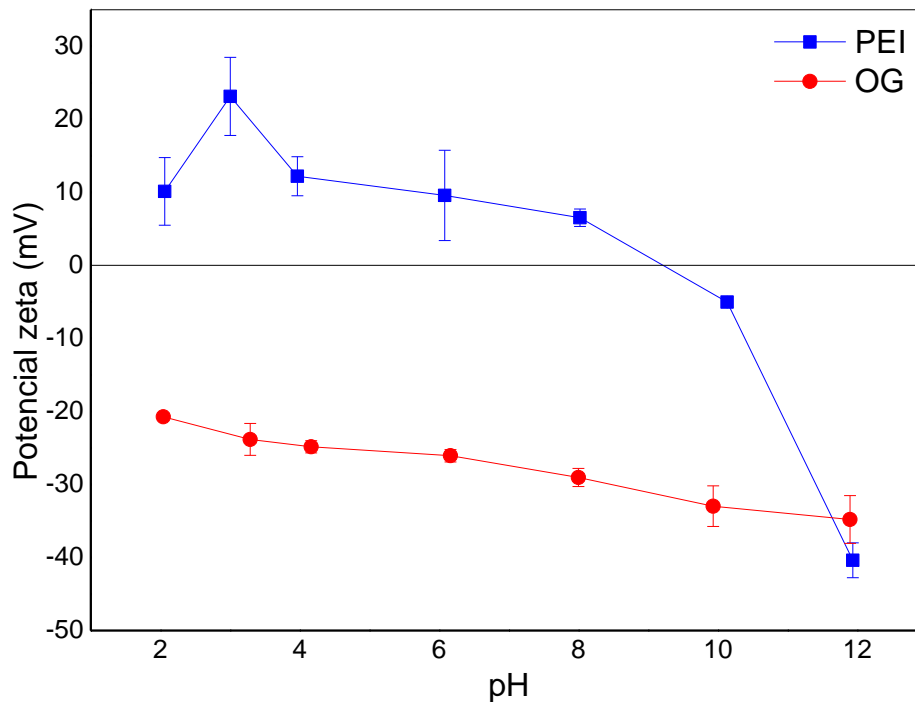
O ângulo de contato das membranas permite classificá-las em hidrofóbicas ou hidrofílicas. Seu valor foi determinado indiretamente pela medida de uma gota presa pela base (gota séssil), em triplicata, por meio do equipamento Tanteq Contact Angle Meter – modelo Cam-Micro.

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) mede o nível vibracional das moléculas, permitindo avaliar os grupos funcionais presentes em sua estrutura. Os espectros foram obtidos por meio do espectrômetro FTIR Vertex (modelo 70v) equipado com acessório horizontal de refletância total atenuada (ATR).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

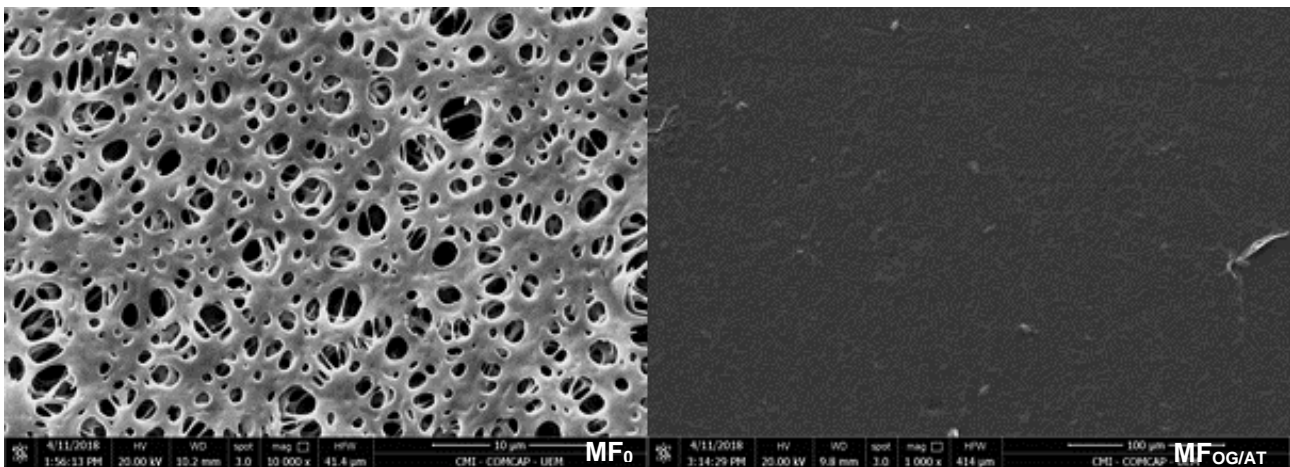
A análise das cargas das soluções de PEI e de OG, sob diferentes pHs, encontra-se na Figura 1.



**Figura 1:** Determinação do potencial zeta para as soluções de PEI e OG.

Observa-se que a solução de polietilenoimina utilizada neste estudo é positiva em uma ampla faixa de pH, principalmente sob pH 3; isso se deve aos seus compostos aminos. Por sua vez, a solução de óxido de grafeno apresentou cargas negativas variando-se o pH de 2 a 12, o que se deve aos grupos OH presentes em sua estrutura. Dessa forma, pressupõe-se que a superfície da membrana modificada apresenta carga negativa, viabilizando a retenção de corantes aniônicos.

A Figura 2 ilustra as micrografias das membranas sem modificação ( $MF_0$ ) e  $MF_{OG/AT}$  na magnitude de 1.000 vezes.



**Figura 2:** Micrografia das membranas de microfiltração.

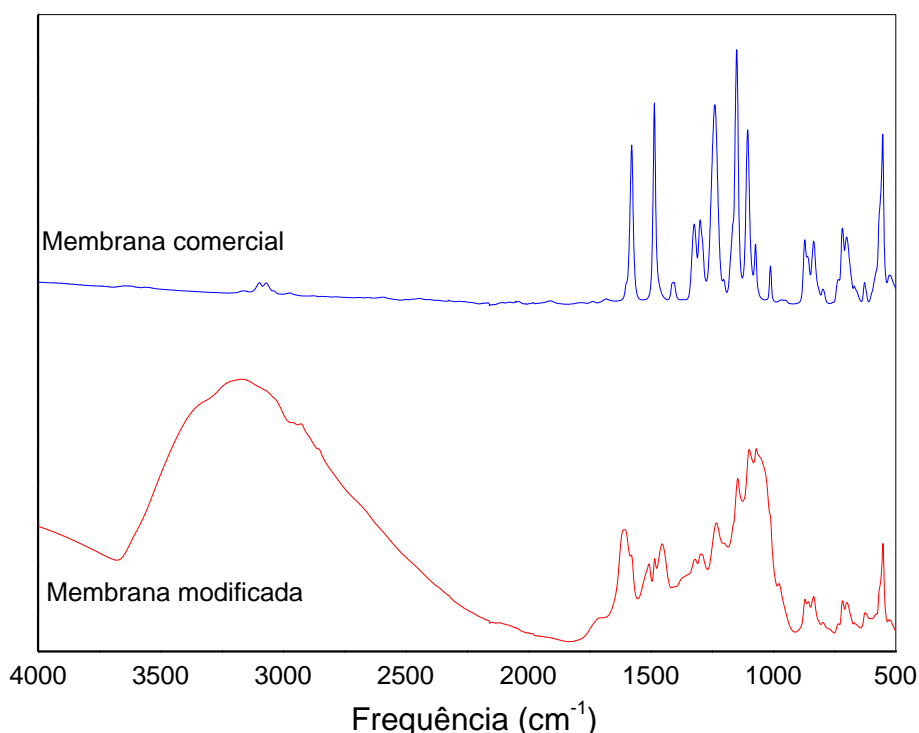
A partir da Figura 2 observa-se que a membrana pura ( $MF_0$ ) possui uma superfície porosa com poros distribuídos de forma heterogênea. No entanto, sua morfologia é alterada a partir da introdução dos grupos sulfônicos, aminos e de OG/AT. Para esta, observa-se

que houve a deposição de uma camada rugosa sobre a superfície da membrana, o que é característico do óxido de grafeno, e cuja micrografia é semelhante àquela encontradas por (LIM et al., 2017).

Quanto ao ângulo de contato, a membrana comercial de microfiltração de PES apresentou ângulo de  $50 \pm 9^\circ$ , enquanto que a membrana modificada, produzida neste estudo, apresentou ângulo de  $79 \pm 9^\circ$ . Por meio dos resultados obtidos, nota-se que a modificação das membranas permitiu aumento do ângulo de contato, de modo que elas se tornaram ligeiramente mais hidrofóbicas quando comparadas à membrana comercial.

O valor obtido para a membrana modificada é explicado por LIM et al. (2017) uma vez que o *cross linking* do PEI pode diminuir o número de grupos funcionais de oxigênio hidrofílico no OG; além disso o *coating* do AT é acompanhado do processo de polimerização oxidativo.

Quanto à análise de FTIR-ATR, os espectros obtidos encontram-se na Figura 3.



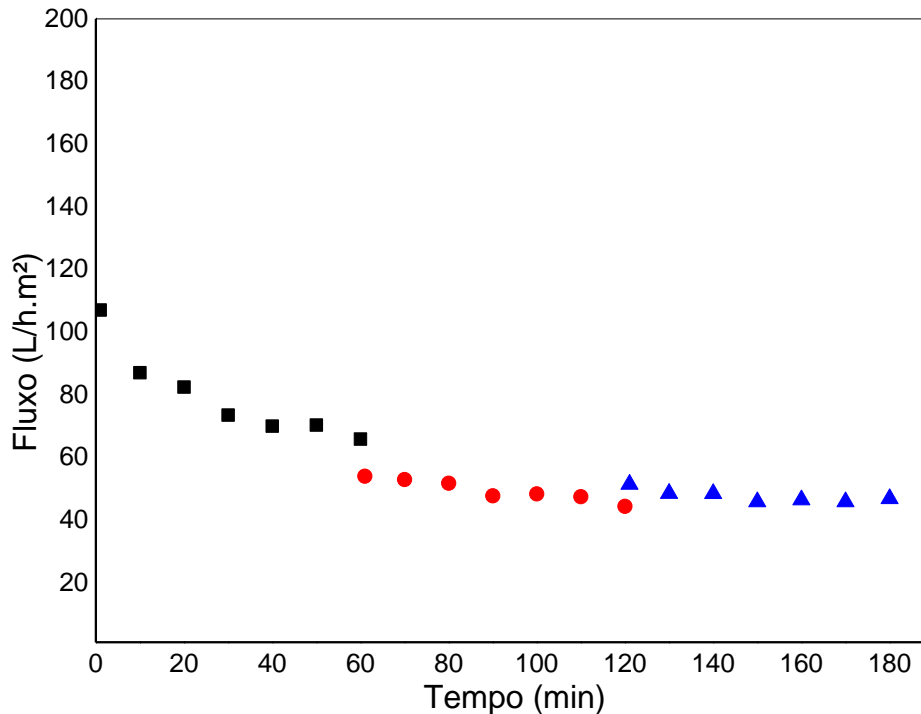
**Figura 3:** espectrografias das membranas de microfiltração.

Verifica-se que o espectro obtido para a membrana comercial é muito similar ao encontrado na literatura para membranas produzidas a partir deste material (GHIGGI, 2014). De acordo com este autor, os picos nas bandas de 834 e 1011  $\text{cm}^{-1}$  referem-se a deformação C-H de anel aromático parassubstituído; em 1484 e 1576  $\text{cm}^{-1}$ , as bandas referem-se ao estiramento C=C, enquanto que entre 3000 e 3150  $\text{cm}^{-1}$  pode-se observar estiramentos C-H. Os picos encontrados na faixa de 100  $\text{cm}^{-1}$  (mais especificamente, 1146, 1297 e 1320) são característicos do estiramento O=S=O, e em 1235  $\text{cm}^{-1}$  do estiramento C-O-C. Por fim, o pico em 716  $\text{cm}^{-1}$  atribui-se ao estiramento C-S.

Já para a membrana modificada, nota-se um pico em 1183  $\text{cm}^{-1}$  referente a banda C-N. Além disso, a banda alargada em 3302  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao  $\text{NH}_2$  (SABIR et al., 2016). Também observa-se picos de absorção em 1486  $\text{cm}^{-1}$  e 1585  $\text{cm}^{-1}$ , os quais correspondem as ligações C-N e C=N (LIM et al., 2017), comprovando a reação entre o PEI e o AT.

### 3.2 ENSAIOS DE MICROFILTRAÇÃO

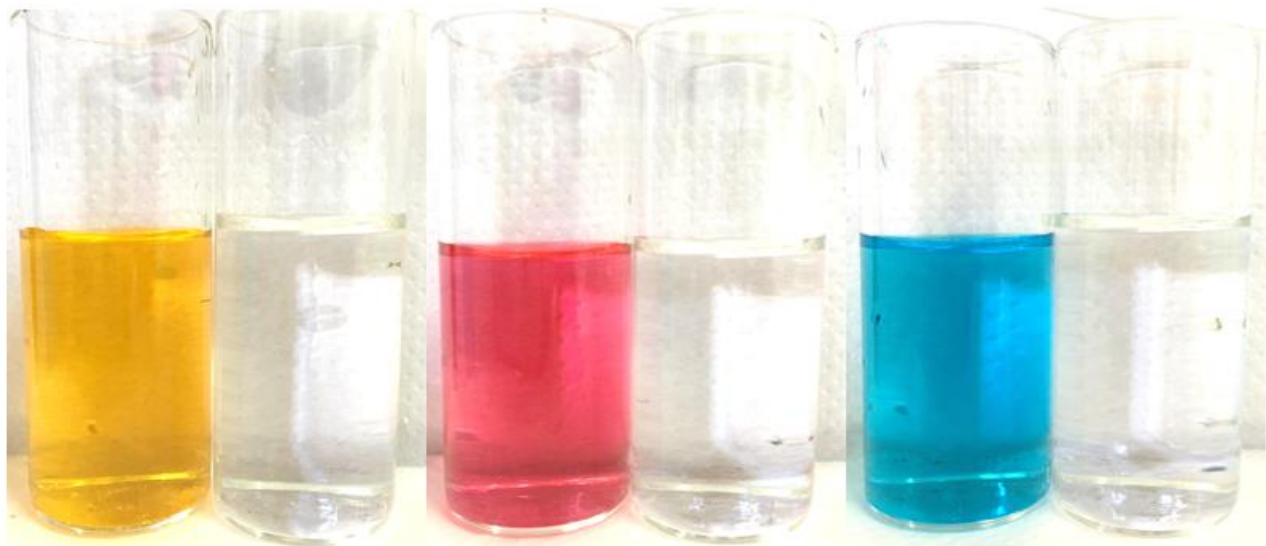
Os fluxos de permeado inicial ( $J_0$ ), de permeado da solução contaminante ( $J_1$ ) e de permeado final ( $J_2$ ) obtidos para a membranas produzida encontram-se na Figura 4.



**Figura 4:** fluxos inicial, de corante e final.

A partir da Figura 4, nota-se que há um decréscimo do fluxo nos primeiros minutos de filtração, até sua completa estabilização por volta de 30 minutos; esse comportamento da curva é característico em ensaios de filtração, devido à compactação que ocorre na membrana, por causa da pressão que é exercida.

A média de retenção dos corantes alimentícios (Figura 5), ao longo de 1 hora de filtração foi de 93,58 % para o corante amarelo crepúsculo, 97,99 % para o corante amaranço e 100 % para o corante azul brilhante. Essas remoções estão de acordo com a massa molar dos corantes (452,36 g/mol, 640,47 g/mol e 792,84 g/mol, respectivamente), o que indica que para a membrana modificada está havendo repulsão das espécies de acordo com a massa molar, além da repulsão de cargas iguais.



**Figura 5:** remoção dos corantes. (a) amarelo crepúsculo. (b) amaranto. (c) azul brilhante.

#### 4 CONCLUSÃO

O sucesso da modificação da superfície das membranas comerciais de microfiltração de polietersulfona foi confirmado por meio da análise de MEV, quando comparamos com a membrana comercial, sem modificação.

Na aplicação das membranas modificadas em ensaios de filtração para remoção dos corantes alimentícios azul brilhante, amarelo crepúsculo e amaranto presente em solução aquosa, foi possível verificar que a remoção está diretamente ligada à massa molar dos mesmos, de modo que todas as remoções foram superiores a 90%. Isso indica que o objetivo da modificação da superfície de membranas comerciais foi alcançado, de modo que as mesmas tornaram-se mais seletivas.

#### REFERÊNCIAS

GALIANO, F.; FIGOLI, A.; AHMED, S.; JOHNSON, D.; ALTINKAYA, A.; VELTRI, L.; LUCA, G. De; MANCUSO, R.; HILAL, N.; GABRIELE, B.; HOINKIS, J. A step forward to a more efficient wastewater treatment by membrane surface modification via polymerizable bicontinuous microemulsion. **Journal of Membrane Science**, v. 482, p. 103–114, 2015.

GHIGGI, F. F. **Preparo e caracterização de membranas de ultrafiltração de polietersulfona/Ftaloil-quitosana com propriedade antifouling**. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>>.

HOMEM, N. C.; BELUCI, N. C. L.; AMORIM, S.; REIS, R.; VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R.; AMORIM, M. T. P. Surface modification of a polyethersulfone microfiltration membrane with graphene oxide for reactive dyes removal. **Applied Surface Science**, v. 486, p. 499–507, 2019.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the**

**American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958.

LIM, M. Y.; CHOI, Y. S.; KIM, J.; KIM, K.; SHIN, H.; KIM, J. J.; SHIN, D. M.; LEE, J. C. Cross-linked graphene oxide membrane having high ion selectivity and antibacterial activity prepared using tannic acid-functionalized graphene oxide and polyethyleneimine. **Journal of Membrane Science**, v. 521, p. 1–9, 2017a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.067>>.

PAIXÃO, R. M.; SILVA, L. H. B. R.; RECK, I. M.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S. Deposition of graphene nanoparticles associated with tannic acid in microfiltration membrane for removal of food colouring. **Environmental Technology**, p. 1–8, 2019.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Teores de corantes artificiais em alimentos determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. **Quim. Nova**, v. 30, n. 2, p. 268–273, 2007.

RECK, I. M.; PAIXÃO, R. M. Impactos ambientais dos corantes azo e tratamentos de remoção: uma revisão. **UNINGÁ Review**, v. 28, n. 2, p. 61–66, 2016.

SABIR, A.; FALATH, W.; JACOB, K. I.; SHAFIQ, M.; MUNAWAR, M. A.; ISLAM, A.; GULL, N.; BUTT, M. T. Z.; SANAULLAH, K.; JAMIL, T. Hyperbranched polyethyleneimine induced polycationic membranes for improved fouling resistance and high RO performance. **European Polymer Journal**, v. 85, p. 266–278, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.032>>.

ZHAO, C.; XUE, J.; RAN, F.; SUN, S. Modification of polyethersulfone - A review of methods. **Progress in Materials Science**, v. 58, p. 76–150, 2013.