

OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MEMBRANAS DE AC INCORPORADAS COM AgNPs NO TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA COM *Microcystis aeruginosa*

B.S. Pereira¹, L.O.R. Moreti², R. Bergamasco², A.F.B. Piccioli², E.E. Garcia², J.G.B. Santin², E.A.G. Pineda², D.M.F. Oliveira², A.A.W. Hechenleitner².

¹Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5.790 Jd. Universitário, Maringá-Paraná-Brasil, CEP 87020-900, e-mail **brunapereirauem@gmail.com*

²Universidade Estadual de Maringá.

*Nas últimas décadas vêm sendo desenvolvidos sistemas de filtração específicos. Um contaminante importante de águas é o micro-organismo *Microcystis aeruginosa*. Neste trabalho foram preparadas nanopartículas de prata (AgNPs) e incorporadas em membranas de acetato de celulose (MAC) com propriedade de ultrafiltração. Estas foram utilizadas no tratamento de água contaminada com *M. aeruginosa*. As AgNPs foram sintetizadas por um método sol-gel e redução química de um sal de prata. Um ou cinco por cento de AgNPs foram incorporadas nas membranas que foram preparadas pelo método de inversão de fases. Membranas simétricas e assimétricas foram obtidas quando incorporadas com 1 ou 5% de AgNPs, respectivamente. As membranas de ultrafiltração obtidas possuem diâmetro médio de poro de 10 nm. Os valores de turbidez para a água filtrada com a membrana de AC foi 7 uT, enquanto que com as membranas com 1 ou 5% de AgNPs foi entre 5 e 3 NTU.*

Palavras-chaves: nanopartículas de prata, membrana de acetato de celulose, ultrafiltração, *microcystis aeruginosa*.

INTRODUÇÃO

A tecnologia de membranas baseia-se na exclusão, usando uma barreira seletiva, com base no tamanho dos poros. Estas podem ser classificadas em microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (RO). O

diâmetro médio dos poros diminui de MF para UF, NF e RO. Devido às alterações no diâmetro médio de poros, a pressão aplicada aumenta com a diminuição do poro (1).

Em particular, os diâmetro médio dos poros nas membranas de UF são de 2 a 100 nm, e retem colóides, vírus, bactérias e proteínas (1, 2). Membranas de UF são utilizadas no tratamento de águas residuais, devido à sua capacidade para remover contaminantes, além do processo consumir pouca energia em comparação com NF ou RO. Estas membranas têm sido usadas em nanotecnologia, em alimentos, processamento de bebidas, indústria química, entre outras áreas (3). UF pode produzir permeavel com turbidez abaixo de 0,1 NTU e portanto baixo impacto ambiental (4). No entanto, a incrustação na camada filtrante é uma barreira à tecnologia de membrana, pois os contaminantes são adsorvidos na superfície e dentro da parede dos poros, levando à diminuição do fluxo durante o processo de filtração da água, que altera a seletividade da membrana (3). Estudos têm mostrado que o elevado peso molecular de material orgânico, por exemplo, *M. aeruginosa* contribui para o entupimento da membrana de UF. Moléculas hidrofílicas podem causar um declínio no fluxo enquanto as moléculas hidrofóbicas são responsáveis pelo entupimento irreversível (5).

Estudos mostram que a incorporação de nanopartículas de prata (AgNPs) em membranas aumentam o fluxo de água, por exemplo, Park et al. (2016), incorporaram AgNPs em membrana de PVDF com aplicação em UF, e a incorporação de AgNPs aumentou o fluxo de água na membrana em 1,5 %, e mostrou incrustação de 12% (6). Huang e colaboradores sintetizaram AgNPs *in situ* sobre membranas de polissulfona de ultrafiltração por meio de deposição de polidopamina mostrando que a adsorção de 20 mM de AgNPs na membrana aumentou o fluxo de água em 35% em comparação com a membrana de polissulfona, e apresentou incrustação de 17%. Os autores sugerem que o aumento do fluxo de água pode estar relacionado com o aumento da hidrofiliidade da amostra com prata (2).

Objetivos

Preparar e caracterizar membranas de acetato de celulose incorporadas com 1 e 5% de AgNPs. Avaliar o desempenho destas membranas utilizando uma água sintética, que contem *M. Aeruginosa*.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Acetato de celulose (M_w 50.000 $g\text{mol}^{-1}$, 39,7 $g\text{mol}^{-1}$ % de acetilação) e polivinilpirrolidona (PM 1.300.000) foram adquiridos da Sigma-Aldrich . Ácido acético glacial, acetona e nitrato de prata foram adquiridos da Synth. Cloridrato de hidroxilamina foi obtido da Vetec. Dodecilsulfato de sódio foi adquirido da Kasvi. Estes materiais foram utilizados como recebidos sem purificação. Foram usados outros materiais como o fio de níquel-cromo (espessura de 0,4 mm), uma placa de vidro (20x20 cm), água destilada e água Milli-Q.

Água de estudo contendo culturas de *Microcystis aeruginosa*: água sintética

A cepa de *Microcystis aeruginosa*, foi gentilmente cedida pela prof^a Dr^a Maria do Carmo Bittencourt, do Brazilian Cyanobacterial Collection da Universidade de São Paulo (BCCUSP), de forma a permitir a realização do presente estudo.

Essa espécie foi cultivada em estrutura construída no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (DEQ/UEM). Para a realização dos cultivos procurou-se manter o máximo de assepsia possível, não tendo sido verificado a contaminação do cultivo durante o período de estudo. A cepa foi mantida em meio de cultivo ASM-1, composto apenas por substâncias inorgânicas, preparado no dia anterior a cada repicagem.

A estrutura utilizada para os cultivos constitui-se de uma calha (15 cm x 1,45 cm) com duas lâmpadas fluorescentes (Phillips TLT 20 W/75 S), localizadas a uma altura de 45 cm da base, mantido o regime de foto-período de 12h (claro/escuro). Durante todo o período de cultivo, a temperatura foi monitorada, tendo-se verificado variação entre 25 e 30°C. A inoculação das culturas de *M. aeruginosa* foi realizada a cada 20 dias, seguindo a proporção de inoculo:meio (1:9). Foram mantidas em erlenmeyers de 2L, até atingir uma concentração na ordem de 10^4 céls.mL⁻¹, que é considerada representativa de uma floração. Essa concentração foi escolhida

também com base nesse valor ser empregado comumente em trabalhos que visam avaliar a remoção de microalgas (14-16).

Optou-se por trabalhar com a água de estudo com valores de turbidez inicial na faixa de 30 ± 10 NTU, já que segundo o monitoramento por contagem de células, esta turbidez equivale à uma concentração de 10^4 cél.mL⁻¹ para a espécie de *M. aeruginosa*

Preparação das MAC

Inicialmente foi preparada uma solução contendo 10% (m/m) de AC, 17% (m/m) de ácido acético, 23% (m/m) de água e 50% (m/m) de acetona. Em seguida, 20 mL dessa solução foram distribuídas em uma placa de vidro contendo dois fios níquel-cromo esticados (com espessura de 0,4 mm) para possibilitar um controle na espessura das MAC. Após cinco minutos de evaporação do solvente a placa de vidro foi introduzida em um recipiente contendo água destilada em temperatura de 10 °C para coagulação do polímero. As membranas obtidas foram mantidas em um recipiente (com água destilada) em temperatura de aproximadamente 10°C, ou liofilizadas para futuras caracterizações. A superfície em contato com o vidro foi identificada com fosca (F), e a superfície em contato com ar como brilhante (B) depois da liofilização das MAC.

Síntese de AgNPs

Nanopartículas de prata foram sintetizadas em duas variações envolvendo a redução química de um sal de prata (7), e um método sol-gel adaptado por Fernandes *et al.*, 2009 (8). Inicialmente, duas soluções aquosas foram preparadas, PVP (5% m/v) e AgNO₃ (0,05 mol L⁻¹). Estas foram misturadas na proporção íon metálico:unidade monomérica de PVP 1:2. Subsequentemente, uma solução aquosa de cloridrato de hidroxilamina (0,2 mol L⁻¹) foi adicionada gota a gota à solução de Ag⁺:PVP e mantida sob agitação vigorosa, em temperatura de aproximadamente 27 °C por duas horas (fim da etapa de redução química de um sal de prata). Posteriormente, a solução resultante foi aquecida para evaporação de água e queima inicial da matéria orgânica. O sólido precursor obtido deste modo foi calcinado em atmosfera de ar a 600 °C por 4 horas para a obtenção de prata nanoparticulada (fim da segunda etapa: método sol-gel adaptado).

Preparação de AgNPs incorporadas nas MAC

0,25 g ou 1,5 g de AgNPs obtidas como descrito na seção anterior foram adicionadas em 5 mL de uma solução aquosa de dodecil sulfato de sódio ($0,005 \text{ mol. L}^{-1}$), foram sonicadas por 180 s e mantidas em repouso para eliminação de bolhas. Essa dispersão foi adicionada gota a gota (sob agitação) na solução de AC (10% (m/m) de AC, 17% (m/m) de ácido acético, 23% (m/m) de água e 50% (m/m) de acetona) para obter 1% e 5% de AgNPs em relação a % de massa de AC, respectivamente. Após a homogeneização as AgNPs incorporadas nas MAC foram preparadas da mesma maneira que as MAC, descritas no tópico anterior.

Caracterização da MAC e AgNPs incorporada na MAC

Os difratogramas de Raios-X da superfície fosca das MAC e AgNPs incorporadas nas MAC foram obtidos utilizando um espectrômetro SHIMADZU D6000, utilizando um tubo com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ $1,54 \text{ \AA}$. As condições experimentais usadas foram: $2\Theta = 10\text{-}80^\circ$ e $2^\circ/\text{min}$. O diâmetro médio dos cristalitos de prata (d) foi estimado por meio da equação de Scherrer ⁽⁹⁾ após a média aritmética dos picos característicos de prata em $2\Theta = 38,1, 44,3, 64,4, \text{ e } 77,4^\circ$, usando a Equação A.

$$d = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{A})$$

Em que λ é o comprimento de onda dos raios-X, B é a distância das larguras à meia altura dos picos da amostra, e Θ_B o ângulo de Bragg correspondente.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície fosca, brilhante, e da seção transversal de membranas sem e com prata foram obtidas utilizando um microscópio SHIMADZU SSX-550 Supercan. As imagens de MEV da seção transversal das membranas foram obtidas de amostras imersas em nitrogênio líquido e logo fraturadas. As amostras foram preparadas de acordo com um procedimento padrão, fixado com cola condutora e revestida com uma fina camada de ouro.

As medidas de área específica, diâmetro e volume dos poros das membranas foram feitas por adsorção de N_2 , utilizando o aparelho QUANTA CHROME – Nova

1000 series, aplicando o modelo BET e o modelo BJH. Aproximadamente 9,8 mg de cada amostra foi tratada com fluxo de N₂.

Medidas de ângulo de contato de água mili-Q nas membranas de AC e de AC/AgNPs foram realizadas utilizando Tanteq Contact Angle Meter - modelo Cam-Micro.

Permeabilidade

Um sistema de ultrafiltração *dead-end* (RJ Pam) foi utilizado nesta pesquisa. O sistema consistia em um módulo de membranas seletiva, com uma capacidade de 4L acoplado a um cilindro de N₂. O fluxo de água permeável as membranas (para o cálculo da permeabilidade) foi realizado utilizando pressões de 0,5 a 3 bar. O fluxo de água foi calculado de acordo com a equação B (10).

$$J = \left(\frac{\Delta V}{A \Delta t} \right) \quad (B)$$

Em que J é o fluxo de água (L/h.m²), ΔV é o volume de permeato, A é a área da membrana (m²) e Δt é o tempo de permeação (h). A permeabilidade consiste no coeficiente angular da reta obtida pela razão do fluxo de água em função da pressão.

Fouling

O entupimento ou “fouling” de membranas foi calculado de acordo com a Equação C:

$$Entupimento = 1 - \left(\frac{fp}{fa} \right) \quad (C)$$

Na qual, *fp* é o fluxo de água medido após o processo de filtração com a água contendo células, e *fa* é o fluxo de água antes da realização do experimento, ou seja, o fluxo da membrana limpa.

Turbidez

A turbidez das amostras de água após a filtração com as membranas foi estimada por meio de um Turbidímetro /HACH 2100P.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das membranas obtidas

Resultados de DRX da superfície fosca da MAC e MAC com AgNPs foram obtidos (Figura 1). Observou-se um comportamento típico de material amorfo para a membrana de AC. Três grandes picos na região de $2\theta = 10,9, 16,8$ e $20,4^\circ$ são correspondes à estrutura de triacetato de celulose ⁽¹¹⁾. Após a adição de AgNPs, aparecem novos picos na região de $2\theta = 38,1; 44,3; 64,4$ e $77,4^\circ$ atribuídos aos planos cristalográficos (111), (200), (220) e (311), que são característicos de nanopartículas de prata com estrutura *fcc* (JCPDS # 893722) ⁽¹²⁾. Os difratogramas de DRX da amostra contendo 1% de AgNPs não mostram todos os picos característicos de prata, possivelmente devido à pequena quantidade de metal. A equação de Scherrer foi utilizada para estimar o tamanho das partículas de prata na MAC utilizando dados de DRX, e o resultado foi de 49 ± 2 nm.

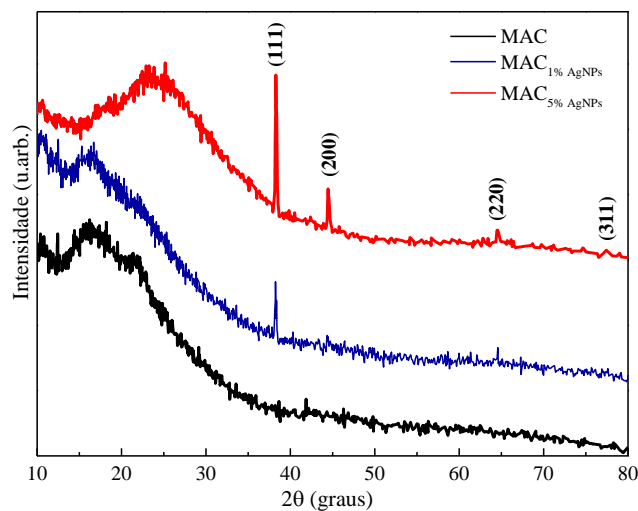


Figura 1. Difratogramas de raios-X para a superfície fosca das membranas estudadas.

As propriedades morfológicas das membranas foram investigadas por MEV, como mostrando na Figura 2. Imagens da superfície fosca (F) e brilhante (B) da MAC e MAC com AgNPs. Para a superfície brilhante, imagens de MEV da MAC mostram poros fechados, nesta superfície uma quantidade maior do solvente foi

evaporado (superfície em contacto com o ar). Observa-se na superfície brilhante da MAC com 1 e 5 % de AgNPs, aglomerados de partículas com morfologia esférica. Para a superfície fosca da MAC, as imagens de MEV mostram os poros mais abertos (superfície em contacto com o vidro), considerando que o solvente ficou aprisionado na rede polimérica. É possível observar aglomerados esféricos de AgNPs na superfície fosca da MAC com 1 e 5 % de AgNPs, proporcional à quantidade de prata adicionada.

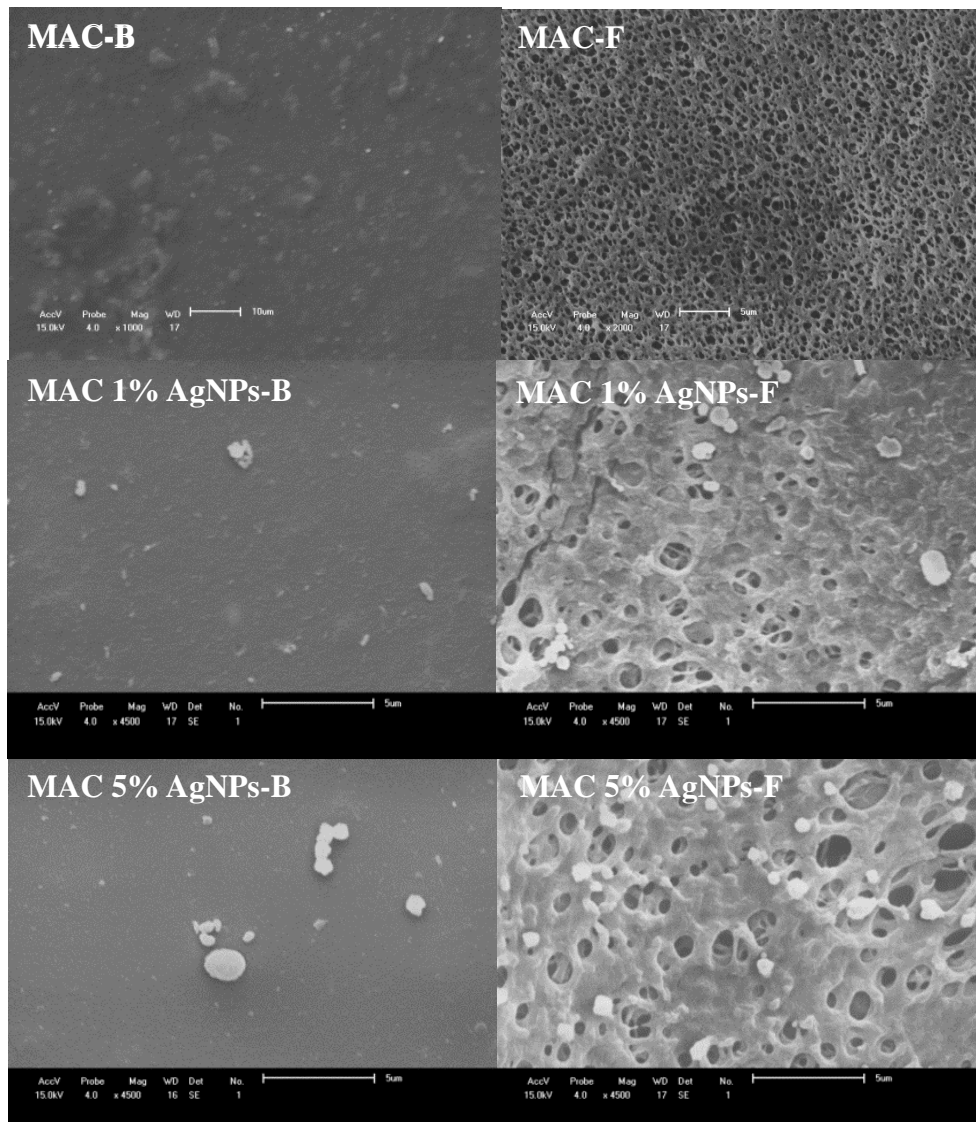


Figura 2. Imagens de MEV da superfície brilhante (B) e fosca (F) das membranas obtidas.

O método da gota sésil foi utilizado para estimar o ângulo de contato sobre a superfície B da membrana, e os valores são mostrando na Tabela 1. Esses dados mostram que a incorporação de AgNPs não afeta as interações intermoleculares

com a superfície da membrana, o que não origina mudanças no ângulo de contato. Para a incorporação de 1% de AgNPs na MAC o ângulo de contato é 4° menor que no da MAC, e essa tendência não foi confirmada com a MAC com 5% AgNPs, que mostra o mesmo ângulo de contato da MAC, indicando que as AgNPs estão provavelmente encapsuladas pelas cadeias do polímero AC.

Tabela 1. Ângulo de contato das membranas desenvolvidas neste trabalho.

Amostra	Ângulo de contato (°)
MAC	80±2
MAC _{1% AgNPs}	76±1
MAC _{5% AgNPs}	80±1

A área superficial específica, diâmetro dos poros e volume dos poros foram obtidos utilizando isotermas de adsorção de N₂, usando os modelos de BET e BJH. Os resultados (Tabela 2) mostram um pequeno aumento na área superficial das MAC com AgNPs comparada com a MAC, enquanto que o diâmetro e volume dos poros mostraram uma tendência inversa.

Tabela 2. Dados obtidos por isoterma de adsorção de N₂.

Amostra	*Área superficial específica (m²/g)	**Volume dos poros (cm³/g)	**Diâmetro dos poros (nm)
MAC	88,97	0,30	16,25
MAC _{1% AgNPs}	91,82	0,28	15,16
MAC _{5% AgNPs}	93,22	0,13	13,97

* Estimado pelo modelo BET

** Estimado pelo modelo BJH

Permeabilidade das membranas obtidas

A permeabilidade foi calculada pela razão entre o fluxo e a pressão aplicada. O valor da permeabilidade para a MAC foi 214 LPH/m², enquanto que para a MAC com 1 ou 5% foram 716 e 1305 LPH/m², respectivamente. No geral, o valor da permeabilidade aumenta da MAC para a MAC incorporada com AgNPs, e este aumento é proporcional a quantidade de AgNPs. Essa observação pode ser atribuída ao aumento de hidrofiliabilidade causada pelas AgNPs, que já é relatada na literatura ⁽¹³⁾.

Fouling

Após o processo de filtração, o fouling para a MAC, MAC_{1% AgNPs} e MAC_{5% AgNPs} foi 12 %, 9,9% e 24%, respectivamente. A MAC_{1% AgNPs} mostrou menor fouling que a MAC e MAC_{5% AgNPs}.

Turbidez

Foi avaliada a turbidez de água (com *M. aeruginosa*) filtrada com as membranas sem e com AgNPs, a MAC apresentou turbidez de 7 NTU, enquanto que para a MAC com 1 e 5% de AgNPs foram de 5 e 3 NTU, respectivamente.

CONCLUSÃO

Foram obtidas membranas de acetato de celulose incorporadas com nanopartículas de prata pelo método de inversão de fases. O diâmetro médio de cristalitos de prata, estimados pela equação de Scherrer foi de 49 nm, e apresentaram estrutura cúbica de face centrada. As membranas com prata possuem propriedade de ultrafiltração, pois apresentam diâmetro médio dos poros ao redor de 16 nm. As AgNPs influenciaram significativamente na permeabilidade das membranas, aumentando a quantidade de prata, houve aumento na permeabilidade. Os ensaios de turbidez mostraram que a água filtrada com membranas está dentro do limite de potabilidade, fornecidos pela organização mundial da saúde.

REFERENCIAS

- (1) MUNIRASU, S.; HAIJA, M.A.; BANAT, F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—A review. *Process Saf. Environ.*, v. 100, p. 183–202, 2016.
- (2) HUANG, L.; ZHAO, S.; WANG, Z.; WU, J.; WANG, J.; WANG, S. In situ immobilization of silver nanoparticles for improving permeability, antifouling and anti-bacterial properties of ultrafiltration membrane. *J. Membrane Sci.*, v. 499, p. 269–281, 2016.
- (3) KANAGARAJ, P.; NAGENDRAN, A.; RANA, D.; MATSUURA, T. Separation of macromolecular proteins and removal of humic acid by cellulose acetate modified UF membranes. *Int. J. Biol. Macromol.*, v. 89, p. 81–88, 2016.
- (4) MONNOT, M.; LABORIE, S.; CABASSUD, C. Granular activated carbon filtration plus ultrafiltration as a pretreatment to seawater desalination lines: Impact on water quality and UF fouling. *Desalination*, v. 383, p. 1–11, 2016.
- (5) MERLE, T.; DRAMAS, L.; GUTIERREZ, L.; MOLINA, V. G.; CROUE, J. P. Investigation of severe UF membrane fouling induced by three marine algal species. *Water Res.*, v. 93, p.10-19, 2016.
- (6) PARK, S. Y.; CHUNG, J. W.; HUNG, Y. K.; CHAE, S.; KWAK, S. Y. Amphiphilic thiol functional linker mediated sustainable anti-Biofouling ultrafiltration nanocomposite comprising a silver nanoparticles and poly(vinylidene fluoride) membrane, *Acs Appl. Mater. Interfaces*, v. 5, p. 10705–10714, 2013.
- (7) PEREIRA, B. S.; SILVA, M. F.; BITTENCOURT, P. R. S; DE OLIVEIRA, D. M. F.; PINEDA, E. A. G.; HECHENLEITNER, A. A. W. Cellophane and filter paper as cellulosic support for silver nanoparticles and its thermal decomposition catalysis. *Carbohydr. Polym.*, v. 133, p. 277-283, 2015.
- (8) FERNANDES, D. M.; HECHENLEITNER, A. A. W.; SILVA, M. F.; LIMA, M. K.; BITTENCOURT, P. R. S.; SILVA, R.; MELO, M. A. C.; PINEDA, E. A. G. Preparation and characterization of NiO, Fe₂O₃, Ni_{0.04}Zn_{0.96}O and Fe_{0.03}Zn_{0.97}O nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, v. 118, p. 447-452, 2009.
- (9) LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 11, p. 102-113, 1978.
- (10) EMADZADEH, D.; LAU, W. J.; ISMAIL, A. F. Synthesis of thin film nanocomposite forward osmosis membrane with enhancement in water flux without sacrificing salt rejection, *Desalination*, v. 330, p.90–99, 2013.

- (11) SHAIKH, H. M.; PANDARE, K. I. V.; GREESHMA, N.; Nair, Anjani J. VARMA, N. A. Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer, *Carbohydr. Polym.*, v. 76, p. 23–29, 2009.
- (12) GEETHA, K.; UMADEVI, M.; SATHE, G. V.; VANELLE, P.; TERME, T.; KHOUMERI, O. Surface Enhanced Raman Spectroscopic investigations of 2-bromo-3-methylamino-1,4-naphthoquinone on silver nanoparticles. *Spectrochim. Acta A.*, v. 136, Part C, p. 1967-1973, 2015.
- (13) HUANG, L.; ZHAO, S.; WANG, Z.; WU, J.; WANG, J.; WANG, S. In situ immobilization of silver nanoparticles for improving permeability, antifouling and anti-bacterial properties of ultrafiltration membrane. *J. Membrane Sci.*, v. 499, p. 269–281, 2016.

**OBTAINING, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF AgNPs
INCORPORATED IN CA MEMBRANES IN THE WATER TREATMENT
CONTAMINATED WITH *Microcystis Aeruginosa***

*In the last decades have been developed specific filtering systems. An important water contaminant is *Microcystis aeruginosa* microorganism. In this work, silver nanoparticles (AgNPs) were prepared and incorporated in cellulose acetate membrane (CAM) with ultrafiltration property. These were used in the water treatment contaminated with *aeruginosa*. AgNPs were synthesized by a sol-gel method, and chemical reduction of a silver salt. 1 or 5% AgNPs have been incorporated in membranes that were prepared by phase inversion method. Symmetric and asymmetric membranes were obtained when incorporated with 1 or 5% AgNPs, respectively. The obtained ultrafiltration membranes have an average pore diameter of 10 nm. The values for turbidity of the water filtered through the membrane was 7 uT to CAM, whereas with for the membrane with 1 or 5% AgNPs was between 5 and 3 NTU.*

Keywords: silver nanoparticles, cellulose acetate membrane, ultrafiltration, *Microcystis aeruginosa*.