

PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS CONTENDO BIOMASSA DE MICROALGAS E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE METAIS EM EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA

Palavras-Chave: GALVANOPLASTIA, ZINCO, MEMBRANAS POLIMÉRICAS, MICROALGA, ADSORÇÃO

Autores:

Thayna Andrade Reis, UNICAMP – FT

Paula Mayara Morais da Silva – UNICAMP – FT

Profa. Dra. Patrícia Prediger (orientadora), UNICAMP – FT

Prof. Dr. Augusto Ducati Luchessi (co-orientador), UNICAMP - FCA

1. INTRODUÇÃO:

Os metais, como o zinco, são essenciais para várias formas de vida, mas seu uso em excesso em diversos setores industriais pode resultar na liberação de efluentes com altos níveis de zinco, o que é prejudicial ao meio ambiente e à saúde humana [1]. Dessa forma, a necessidade de métodos eficazes para a remoção de zinco de efluentes é essencial. Para isso, a adsorção é uma técnica promissora, pois é eficaz e econômica. Os adsorventes naturais, como a biomassa de microalgas, são interessantes por serem de fácil obtenção naturais e não tóxicos, além de terem mostrado eficiência na remoção de metais [2,3]. Para impedir que a biomassa (pó) seja lixiviada, diversos materiais sólidos têm sido utilizados na imobilização desses adsorventes, como exemplo, membranas porosas. O poliuretano (PU) tem sido utilizado na produção de membranas poliméricas por rotofiação, que é um método promissor para larga escala, capaz de gerar fibras contínuas, de baixo custo e com controle da porosidade de acordo com o método de produção [4–7].

Dessa forma, este estudo busca desenvolver membranas de PU com diferentes concentrações de biomassa de microalgas, utilizando a técnica de rotofiação, para remover zinco de efluentes de galvanoplastia. A pesquisa utilizou efluentes reais coletados de indústrias de São Paulo.

3. METODOLOGIA:

3.1. Produção e caracterização das membranas

O PU foi dissolvido em tetraidrofurano (THF) e a biomassa seca de microalgas (*Chlamydomonas reinhardtii*) foi adicionada à solução, gerando suspensões de 10%, 15% e 20% (m/m). As suspensões foram homogeneizadas por banho ultrassônico (Ultrasonic Clear, Unique) e agitação mecânica (T 10 Basic Ultra-Turrax, IKA Inc), e levadas ao equipamento de rotofiação (*home made*). As membranas foram estudadas por FTIR (FTIR Bruker equipment), microscopia confocal (LSCM VK-X200) e potencial zeta (Malvern ZetaSizer Nano series Nano-ZS, model ZEN3600).

3.2. Análise do efluente de galvanoplastia

O efluente foi analisado pela concentração de zinco (espectrômetro de absorção atômica, iCE 3000 Series da Thermo SCIENTIFIC), pH (sensION™ da Hach), turbidez (turbidímetro TB-2000 da MS TECNOPON Instrumentação), e, condutividade e sólidos dissolvidos totais (SDT, MB-11 da Marte).

3.3. Análise de adsorção de metais de efluente de galvanoplastia pelas membranas

Os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata variando-se as membranas com concentração de biomassa de microalgas (10%, 15% e 20%) e pH (1-6). As membranas foram imersas em 5 mL de efluente de zinco (5 mg/L). Os béqueres foram agitados a 180 rpm em shaker orbital (Incubadora Shaker Luca-222, Lucadema), e as concentrações de zinco foram medidas usando espectroscopia de absorção atômica, para calcular a porcentagem de remoção do zinco.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

4.1. Caracterização do efluente

A análise inicial do efluente mostrou uma condutividade de 1155 mS/cm, turbidez de 0,64 NTU, STD de 58,4 g/L e pH 12,3. A concentração de zinco medida foi de 17,195 g/L, comum para efluentes de galvanoplastia [8].

4.2. Caracterização das membranas

As membranas foram analisadas por microscopia confocal (Fig 1), FTIR (Fig 2a) e potencial zeta (Fig 2b). As imagens de microscopia mostram a estrutura fibrosa das membranas, com maior homogeneização das fibras após a adição de microalgas. No FTIR foi observado no espectro da membrana de PU_0% bandas em 3330 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} , 1716 cm^{-1} , 1532 cm^{-1} e 1097 cm^{-1} , indicando a presença de grupos O–H, alongamento –CH₂ assimétrico, alongamento –CH₂ simétrico, C=O, C=C e C–O–C, respectivamente [9-11]. Nos espectros de FTIR das membranas de PU_biomassa (10-20%) essas bandas também são observadas, porém aparecem deslocadas, indicando interação entre o PU e a biomassa [12].

As medidas de potencial zeta mostraram que todas as membranas apresentaram carga superficiais negativas, principalmente após a adição da biomassa de microalgas. A membrana de PU_10% apresentou potencial zeta entre –1,61 e –8 mV, enquanto a com 10% de microalgas variou de

-16 a -21 mV. Para a membrana com 15% de microalgas, os valores foram de -16 a -40,3 mV, e para a com 20%, as medidas variaram de -20,9 a -39 mB, confirmando a carga negativa da biomassa de microalgas [13,14].

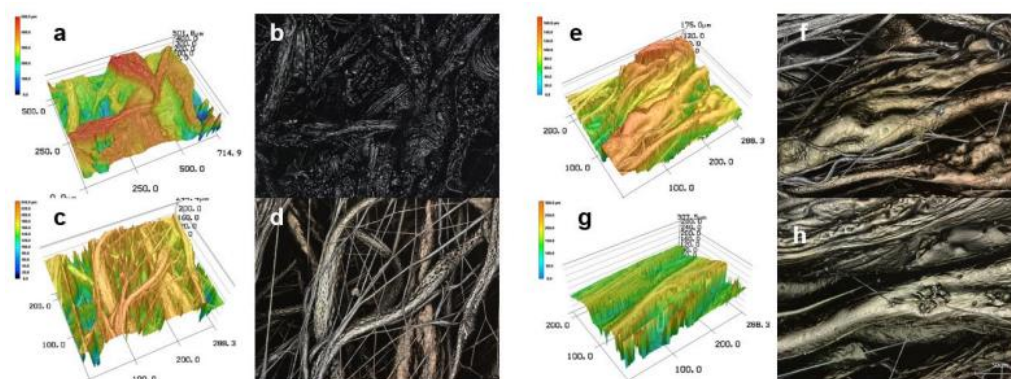


Fig 1. Microscopia confocal das membranas de PU com microalga: a-b: 0% de microalga; c-d: 10% de microalga; e-f: 15% de microalga; g-h: 20% de microalga.

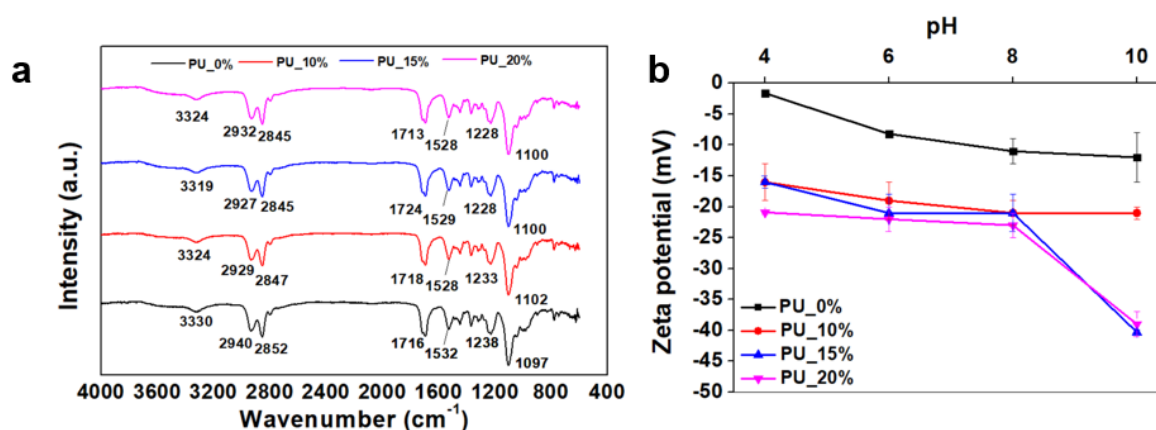


Fig 2. Caracterização das membranas de PU (0-20% biomassa): (a) FTIR; (b) potencial zeta.

4.3. Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção de zinco do efluente foram de galvanoplastia foram conduzidos com a concentração de zinco de 5 mg/L e tempo de contato de 24 horas, variando-se a concentração de microalgas nas membranas (Fig 3a). Os resultados mostraram que as membranas de PU com 0%, 10%, 15% e 20% de microalgas removeram 1,1%, 48%, 57% e 73% de zinco, respectivamente. Assim, a membrana com 20% de microalgas foi a mais eficiente para remoção de zinco, sugerindo que a eficiência da adsorção está vinculada à concentração de microalgas. Os ensaios posteriores foram realizados com a membrana de 20%. Posteriormente, foram realizados testes de adsorção de zinco variando o pH entre 1 e 6 (Fig 3b). Através destes experimentos observou-se que a capacidade de adsorção da membrana é influenciada pelo pH, com a maior taxa de remoção ocorrendo em pH 6, alcançando-se uma alta taxa de remoção de 86,1%.

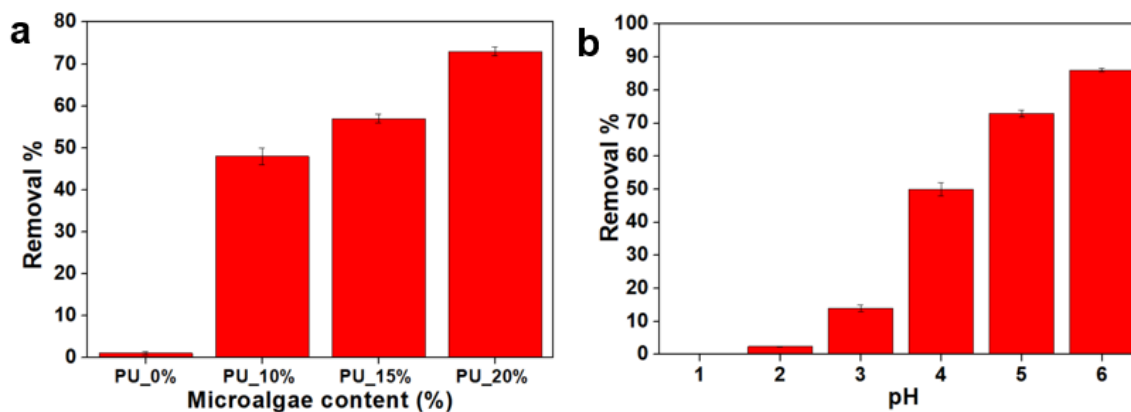


Fig 3. Dados de capacidade e porcentagem de adsorção das membranas de PU em concentração de 5mg/L durante 24h de diferentes concentrações de microalga; (d) dados de capacidade e porcentagem de adsorção das membranas de PU-20% de microalga para o zinco em concentração de 5mg/L durante 24h variando-se o pH (1-6).

CONCLUSÕES:

Este estudo desenvolveu membranas de PU com 10 a 20% de biomassa de microalgas, caracterizadas por medidas de potencial zeta, FTIR e microscopia confocal. Os resultados mostraram que as membranas possuem cargas superficiais negativas e as imagens de microscopia confocal sugerem a capacidade da biomassa de microalgas de preencher espaços vazios entre as fibras das membranas, aumentando sua eficácia como adsorventes. Nos testes de adsorção de zinco de efluentes de galvanoplastia, a membrana com 20% de biomassa foi a mais eficaz, especialmente em pH 6, alcançando uma alta taxa de adsorção de 86,1%. Esses achados sugerem que o mecanismo de adsorção do Zn^{2+} é impulsionado por interações eletrostáticas.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (311419/2022-4), ao Fundo de Apoio às Atividades de Ensino, Pesquisa e Extensão (FAEPEX) (2207/23, 2529/23), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (2022/14834-0; 2022/09919-2), e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

BIBLIOGRAFIA

[1] J. Hua Zu, X. Han Pan, X. Dong Su, F. Liu, J. Zhan, Y. He, J. Geng Chen. **Adsorption of Zn (II) from aqueous solution and separation of zinc isotopes by displacement chromatography using chelating adsorbent.** J Chromatogr A 1717, 2024.

- [2] X. Sun, H. Huang, Y. Zhu, Y. Du, L. Yao, X. Jiang, P. Gao. **Adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ onto *Spirulina platensis* harvested by polyacrylamide in single and binary solution systems.** Colloids Surf A Physicochem Eng Asp 583, 2019.
- [3] X. Jiang, X. Zhou, C. Li, Z. Wan, L. Yao, P. Gao. **Adsorption of copper by flocculated *Chlamydomonas microspheara* microalgae and polyaluminium chloride in heavy metal-contaminated water.** J Appl Phycol 31, 2019.
- [4] I.C.P. Rodrigues, L.F. Woigt, K.D. Pereira, A.D. Luchessi, É.S.N. Lopes, T.J. Webster, L.P. Gabriel. **Low-cost hybrid scaffolds based on polyurethane and gelatin.** Journal of Materials Research and Technology, 2020.
- [5] Y. Lu, Y. Li, S. Zhang, G. Xu, K. Fu, H. Lee, X. Zhang. **Parameter study and characterization for polyacrylonitrile nanofibers fabricated via centrifugal spinning process.** Eur Polym J 49, 2013.
- [6] G. Zhao, C. Sui, L. Miao, J. Li, L. Wen, G. Cheng, C. Zhao, W. Hao, Y. Sang, J. Li, Z. Zhang, Y. Zhao, F. Wang, R. Liu, X. He, C. Wang. **Strong and continuous MXene/sodium alginate composite fibers prepared by immersion rotary jet spinning process with outstanding electromagnetic interference shielding performance.** Chemical Engineering Journal 469, 2023.
- [7] M.M. Machado-Paula, M.A.F. Corat, M. Lancellotti, G. Mi, F.R. Marciano, M.L. Vega, A.A. Hidalgo, T.J. Webster, A.O. Lobo. **A comparison between electrospinning and rotary-jet spinning to produce PCL fibers with low bacteria colonization.** Materials Science and Engineering: C 111, 2020.
- [8] V. Mishra, C. Balomajumder, V.K. Agarwal. **Biological removal of heavy metal zinc from industrial effluent by Zinc sequestering bacterium VMSDCM.** Clean Technol Environ Policy 16, 2014.
- [9] P. Silva, N. Camparotto, T. Neves, A. Carrara, V. Mastelaro, R. Oliveira, P. Prediger. **Green composites based on magnetic N-doped carbons: Synergetic effect on the simultaneous adsorption of emerging contaminants from water.** Journal of Water Process Engineering, 2024.
- [10] P. Silva, N. Camparotto, T. Neves, V. Mastelaro, B. Nunes, C. Picone, P. Prediger. **Instantaneous adsorption and synergic effect in simultaneous removal of complex dyes through nanocellulose/graphene oxide nanocomposites: Batch, fixed-bed experiments and mechanism.** Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2021.
- [11] M. Chandran, I. Shamna, A. Anusha, M. Bhagiyalakshmi. **Synthesis of mesoporous carbon-polymeric hybrid material for energy storage application.** SN Appl Sci 1, 2019.
- [12] T. Neves, N. Camparotto, E. Rodrigues, V. Mastelaro, R. Dantas, P. Prediger. **New graphene oxide-safranin modified[®] polyacrylonitrile membranes for removal of emerging contaminants: The role of chemical and morphological features.** Chemical Engineering Journal, 2022.
- [13] L. Aditya, H.P. Vu, L.N. Nguyen, T.M.I. Mahlia, N.B. Hoang, L.D. Nghiem. **Microalgae enrichment for biomass harvesting and water reuse by ceramic microfiltration membranes.** J Memb Sci 669, 2023.
- [14] G. Yoo, Y. Yoo, J.H. Kwon, C. Darpito, S.K. Mishra, K. Pak, M.S. Park, S.G. Im, J.W. Yang. **An effective cost-efficient extraction method of biomass from wet microalgae with a functional polymeric membrane.** Green Chemistry 16, 2013.