



XXVII

CONGRESO
IBEROAMERICANO
DE CATÁLISIS 2020

Octubre 26-28

Libro de resúmenes
en extenso del
CICAT 2020

ISSN-en trámite

MEMBRANAS DE CARBONO PARA ATIVAÇÃO DE PERSULFATO E DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS**Octávia Vieira, Rui S. Ribeiro*, Marta Pedrosa, Ana R. Lado Ribeiro, Adrián M.T. Silva***Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal***E-mail: rsribeiro@fe.up.pt***Resumo**

Tendo em vista o desenvolvimento de membranas catalíticas robustas para promover a oxidação de micropoluentes (MPs) orgânicos por ativação de persulfato em modo de operação em contínuo, foi preparado um óxido de grafeno reduzido (rGO) funcionalizado com nitrogénio. Este material isento de metais foi designado por rGO-M, já que se utilizou melamina (M) como precursor de nitrogénio. Posteriormente, o material rGO-M foi incorporado como fase ativa em uma matriz polimérica de PVDF. A membrana compósita resultante (rGO-M–PVDF) foi, então, aplicada na oxidação por ativação de persulfato de soluções aquosas contendo 3 MPs em simultâneo ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada), nomeadamente ofloxacina (OFX), ciprofloxacina (CIP) e enrofloxacina (EFX). O seu desempenho foi comparado com o alcançado com membranas obtidas por filtração simples do material rGO-M sobre um suporte de PTFE. Ensaio realizados em água ultrapura (UP) durante 24 h, com um caudal de 0.1 mL min^{-1} , demonstraram a eficiência das membranas compósitas rGO-M–PVDF para a degradação de MPs orgânicos resultante da ativação de persulfato em modo de operação em contínuo. Os ensaios preliminares realizados com água do rio em vez de água UP, destacaram a necessidade de estudos adicionais para o estudo do efeito de matriz aquosa e otimização do processo.

Palavras-chave: Membranas compósitas de carbono, Catalisador isento de metais, Oxidação com ativação do persulfato, Operação em contínuo, Contaminantes de preocupação emergente.

Abstract

Seeking to develop robust catalytic membranes for activated persulfate oxidation of organic micropollutants (MPs) in continuous mode of operation, reduced graphene oxide (rGO) doped with nitrogen was prepared. This metal-free catalyst was denoted as rGO-M, since melamine (M) was used as nitrogen source. RGO-M was then incorporated as active phase within a polymeric matrix of PVDF. The resulting composite membrane (rGO-M–PVDF) was employed in activated persulfate oxidation of aqueous solutions containing 3 MPs simultaneously ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ each), namely ofloxacin (OFX), ciprofloxacin (CIP) and enrofloxacin (EFX). Its performance was compared to that achieved with membranes obtained by simple filtration of rGO-M into a PTFE substrate. Experiments performed in ultrapure (UP) water with a flowrate of 0.1 mL min^{-1} , revealed the effectiveness of the composite rGO-M–PVDF membranes for activated persulfate oxidation of organic MPs in continuous mode of operation. Preliminary experiments performed with river water, instead of UP water, highlighted the need for additional studies on water matrix effects and process optimization.

Keywords: Composite carbon membranes, Metal-free Catalyst, Activated persulfate oxidation, continuous operation, Contaminants of emerging concern.

1. Introdução

A presença de micropoluentes (MPs) orgânicos na água representa um potencial risco para a saúde das populações e dos ecossistemas [1], razão pela qual a União Europeia tem emitido Diretivas (2008/105/EC e 2013/39/EU) para definir substâncias prioritárias que devem ser monitorizadas, bem como Decisões (2015/495/EU e 2018/840/EU) para definir e atualizar uma lista de contaminantes de preocupação emergente, para os quais se considera necessário adquirir mais conhecimento acerca do seu impacto.

MPs orgânicos tóxicos e bio-recalcitrantes, como pesticidas, hormonas, produtos de higiene pessoal, compostos industriais e compostos farmacêuticos, são normalmente libertados no meio aquático em concentrações vestigiais (na escala de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$). Em grande medida, esta libertação sistemática de MPs ocorre graças à incapacidade dos processos de tratamento de águas residuais por métodos biológicos convencionais em os remover. Por conseguinte, o desenvolvimento de tecnologias para a degradação de MPs orgânicos tóxicos e bio-recalcitrantes tem recebido grande atenção por parte da comunidade científica, em particular os chamados processos avançados de oxidação (AOPs – *advanced oxidation processes*) e/ou as tecnologias avançadas de oxidação (AOTs – *advanced oxidation technologies*).

Os AOPs são baseados na geração e capacidade oxidante de radicais hidroxilo (HO^\bullet), ao passo que a designação mais abrangente de AOTs se refere a tecnologias de tratamento de água que envolvem outras espécies oxidantes, como os radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$). De facto, o potencial das AOTs baseadas em $\text{SO}_4^{\bullet-}$ tem vindo a ser amplamente reconhecido pela comunidade científica, em grande medida devido ao seu elevado potencial de oxidação (entre +2.5 e +3.1 V). Peroximonossulfato ou persulfato são normalmente utilizados como fonte para a geração de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Para tal, a fonte oxidante precisa de ser ativada, o que pode acontecer de diversas formas. Os processos mais comuns baseiam-se na ativação térmica, alcalina, por radiação, ou utilizando catalisadores (metálicos ou não) [2]. Os radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ formados são, então, responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos presentes em fase aquosa. Todo este processo é designado por oxidação por ativação de persulfato.

No nosso grupo de investigação, temos vindo a desenvolver materiais à base de carbono para ativação de persulfato, com e sem metais adicionados [3-6]. Contudo, é sabido que a utilização de materiais com metais pode levar à

contaminação secundária da água tratada devido a fenómenos de lixiviação [7]. Assim, temos envidado esforços para desenvolver materiais de carbono isentos de metais para ativação de persulfato. Neste contexto, desenvolveu-se um material da família do grafeno com reconhecida eficiência para este processo, nomeadamente um óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogénio, designado por rGO-M, já que se utilizou melamina (M) como precursor de nitrogénio [6].

O passo seguinte passa pelo desenvolvimento de membranas de carbono que permitam ultrapassar os constrangimentos associados à utilização de materiais em pó e, assim, permitir a implementação de sistemas de tratamento de águas por ativação de persulfato em modo de operação em contínuo. Com esse objetivo em mente, foram realizados estudos preliminares com membranas obtidas por filtração sob vácuo do material rGO-M sobre um suporte de PTFE [6]. No presente estudo, pretende-se otimizar o desenho e processo de fabrico de membranas de carbono, de forma a obter membranas catalíticas mais robustas para operação em contínuo. O material rGO-M será, assim, incorporado como fase ativa em uma matriz polimérica de fluoreto de polivinilideno (PVDF – *Poly(vinylidene fluoride)*). Optou-se por PVDF devido à elevada resistência química, estabilidade térmica e mecânica, e carácter inerte tipicamente apresentado pelas membranas fabricadas com este polímero [8].

A membrana nanocompósita de PVDF e rGO-M (designada por rGO-M-PVDF) foi caracterizada e aplicada na oxidação com ativação de persulfato de sódio (SPS – *sodium persulfate*) de soluções aquosas contendo 3 MPs em simultâneo, cada um com uma concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Os MPs selecionados para este estudo são antibióticos da classe das fluoriquinolonas, nomeadamente ofloxacina (OFX), ciprofloxacina (CIP) e enrofloxacina (EFX). A Figura 1 apresenta uma breve caracterização destes compostos. Para além de estudos com água ultrapura (UP), foi utilizada água do rio (*cf.* Tabela 1). Desta forma, foi possível estudar o sistema catalítico desenvolvido em condições mais próximas da realidade.

2. Experimental

2.1. Matrizes aquosas

Para além de água ultrapura (UP; pH = 5.9), foi utilizada água do rio (pH = 7.4) para a preparação de soluções contendo os 3 compostos orgânicos selecionados como MPs modelo para este estudo. As propriedades gerais da água do rio e dos MPs

apresentam-se na Tabela 1 e Figura 1, respectivamente.

2.2. Síntese de óxido de grafeno reduzido funcionalizado com nitrogénio (rGO-M)

Numa primeira etapa, óxido de grafite foi preparado por oxidação química de grafite (tamanho de partícula <math><20\ \mu\text{m}</math>; Sigma-Aldrich, ref. 282863). Para o efeito, utilizou-se um método de Hummers modificado, com emprego de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio. A descrição detalhada do processo de síntese pode ser consultada em publicação anterior [9].

Após lavagem e secagem, o óxido de grafite resultante foi submetido a pirólise na presença de melamina, como precursor de nitrogénio. Para o efeito, foi adaptado um método descrito anteriormente [10]. Concretamente, 0.5 g de óxido de grafite e 0.4 g de melamina foram suspensos em 30 mL de etanol absoluto, por ação de um banho ultrassónico (30 min). De seguida, a mistura foi distribuída em dois cadinhos de porcelana, seca a 60 °C e submetida a tratamento térmico a 350 °C durante 30 min em mufla com ar estático (Nabertherm P330, Alemanha). Após lavagem com água destilada, o material resultante foi seco a 60 °C e denominado de rGO-M, em que rGO advém do facto de se tratar de um óxido de grafeno reduzido e M advém da utilização de melamina (M) como precursor de nitrogénio.

2.3. Fabricação de membranas catalíticas à base de carbono

2.3.1. Membranas suportadas

As membranas suportadas foram obtidas por filtração sob vácuo de uma dispersão de 15 mg do material rGO-M em 30 mL de 1-metil-2-pirrolidona (NMP), sobre um suporte de PTFE (Millipore JGWP; com tamanho de poro = 0.2 μm e área útil = 2.10 cm^2). A descrição detalhada do processo de fabricação pode ser consultada em publicação anterior [6].

2.3.2. Membranas poliméricas (rGO-M-PVDF)

As membranas poliméricas foram fabricadas por inclusão do material rGO-M numa matriz de PVDF. Para o efeito, foi adaptado um método descrito anteriormente [11], de forma a considerar uma fração de rGO-M correspondente a 6.4% da massa total dos precursores utilizados para a

Tabela 1. Caracterização geral da água do rio utilizada neste estudo

Parâmetro	Valor (mg L^{-1})
Carbono orgânico dissolvido	3.96 ± 0.05
Carbono inorgânico dissolvido	14.01 ± 0.04
Sólidos dissolvidos totais	120 ± 10
Iões	
Cloreto	13.26 ± 0.01
Nitrato	3.55 ± 0.01
Sulfato	22.50 ± 0.55
Fosfato	< 0.05
Catiões	
Sódio	11.14 ± 0.01
Potássio	1.83 ± 0.02
Cálcio	25.15 ± 0.09
Magnésio	5.13 ± 0.01

fabricação das membranas. Para o efeito, Concretamente, 0.464 g de rGO-M foram adicionados a uma solução com 0.07 g de polivinilpirrolidona em 6 mL de NMP. Após sonicação durante 3 h, adicionou-se 1.07 g de PVDF à mistura. A polimerização ocorreu depois a 40 °C durante 48 h. Posteriormente, a solução polimérica foi distribuída sobre uma placa de vidro e espalhada de forma uniforme com recurso a um aplicador de filme regulável (Elcometer 3580, Michigan). Este aplicador permite o ajuste fino da espessura de fluidos espessos, como é o caso da

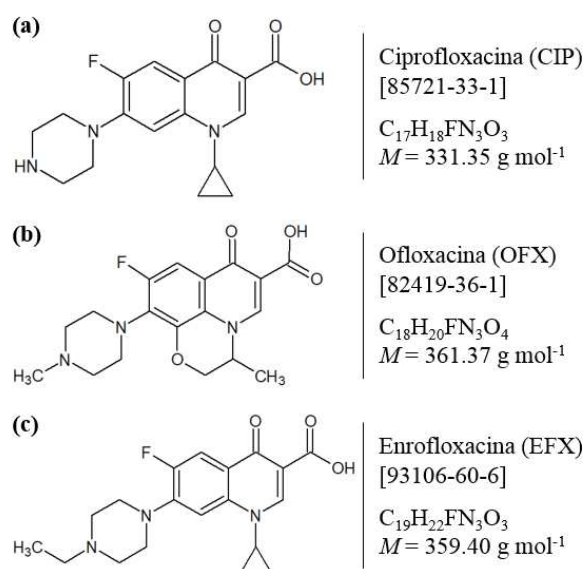


Figura 1. Compostos orgânicos selecionados como micropoluentes (MPs) modelo para este estudo, nomeadamente (a) ciprofloxacina (CIP), (b) ofloxacina (OFX) e (c) enrofloxacina (EFX).

solução polimérica aqui preparada. Neste caso, selecionou-se uma espessura de 50 μm . Por fim, o filme foi submerso em água destilada, de forma a promover a sua coagulação. O resultado foi uma membrana lisa, em forma de folha, que depois foi cortada em porções com 1.64 cm de diâmetro interno (área útil = 2.10 cm^2), denominada de rGO-M-PVDF e mantida em água destilada até à sua utilização. A descrição mais detalhada do processo de fabricação – incluindo imagens ilustrativas, pode ser consultada em publicação anterior [12].

2.4. Técnicas de caracterização

Quer o material rGO-M (na forma de pó), quer a membrana polimérica rGO-M-PVDF, foram objeto de ampla caracterização. As técnicas utilizadas incluem fisissorção de N_2 (área superficial e porosidade), análise termogravimétrica, análise elementar, dessorção a temperatura programada (TPD), espectroscopia fotoeletrónica de Raios-X (XPS), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), medições de ângulo de contacto de uma gota de água, espectroscopia de Raman, microscopia eletrónica de Varrimento (SEM), difração de Raios-X (XRD), microscopia eletrónica de transmissão (TEM) e difração de elétrons. Neste trabalho será apresentado um breve resumo dos resultados obtidos. A descrição mais detalhada das técnicas de caracterização utilizadas – e dos respetivos resultados, pode ser consultada em publicações anteriores [6, 12].

2.5. Experiências de oxidação com ativação de persulfato

As experiências de ativação de persulfato de sódio para remoção de MPs foram realizadas em modo de operação em contínuo e à temperatura ambiente ($22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Para o efeito, a membrana de carbono a testar foi colocada entre duas falanges de vidro presas por uma garra metálica, conforme representado na Figura 2. A solução influente, contendo os 3 MPs em estudo ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada um) e SPS (25 mg L^{-1}) foi alimentada ao sistema com um caudal de 0.10 mL min^{-1} . Testes de adsorção foram realizados exatamente nas mesmas condições, mas na ausência de SPS. Todas as experiências foram realizadas sem qualquer ajuste de pH, *i.e.*, considerando o pH inerente à água UP (pH = 5.9) ou à água do rio (pH = 7.4).

2.6. Métodos analíticos

As concentrações dos 3 MPs em estudo foram

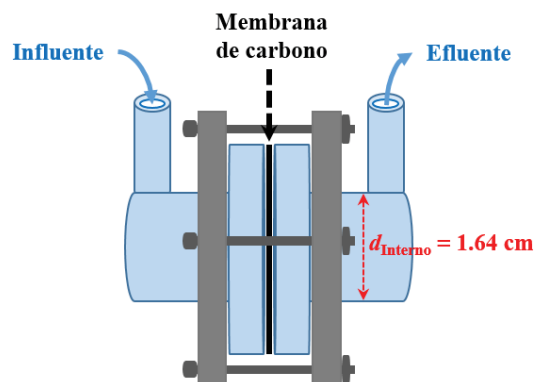


Figura 2. Representação esquemática da célula de vidro utilizada nas experiências realizadas em modo de operação em contínuo.

determinadas por cromatografia líquida de ultra alta eficiência (UHLPC – *ultra-high-performance liquid chromatography*), acoplada a um detetor de fluorescência. A concentração de SPS foi determinada por um método colorimétrico com sulfato de N, N-dietil-p-phenilenediamina. A descrição mais detalhada dos métodos analíticos pode ser consultada em publicação anterior [12].

2.7. Fluxo de permeado e taxa de remoção mássica

O fluxo de permeado (F_{Permeado}) foi monitorizado ao longo das experiências de oxidação com ativação de persulfato, de acordo com a expressão descrita na Eq. 1. V , S e Δt representam o volume de água permeada, a área útil da membrana e o tempo de amostragem, respetivamente.

O desempenho das membranas de carbono para a oxidação de MPs por ativação de persulfato foi avaliado em termos de taxa de remoção mássica ($m_{\text{Remoção}}$), obtida, para cada poluente, de acordo com a expressão descrita na Eq. 2. $C_{\text{Influente}}$ e C_{Efluente} representam a concentração de cada poluente à entrada e à saída da célula de vidro representada na Figura 2.

$$F_{\text{permeado}} = \frac{V}{S \Delta t} \quad (3)$$

$$m_{\text{Remoção}} = F_{\text{Permeado}} \times (C_{\text{Influente}} - C_{\text{Efluente}}) \quad (4)$$

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos materiais desenvolvidos

O material rGO-M possui uma área específica (S_{BET}) de $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (determinado por fisissorção de N_2) e um teor total de nitrogénio de 23.78% (m/m) (determinado por análise elementar) [6]. Uma análise mais fina, por XPS, permitiu identificar os

diferentes tipos de nitrogénio existentes na sua superfície (*cf.* tabela 2). Já a ocorrência de espécies oxigenadas foi estudada por TPD, tendo-se chegado a um teor total de oxigénio de 6.3% (m/m) na superfície do material rGO-M (assumindo que todo o oxigénio superficial é libertado como CO₂ e/ou CO) [12].

Medições de ângulo de contacto de uma gota de água, realizadas com o material rGO-M (na forma de membrana suportada) e com a membrana polimérica rGO-M–PVDF, permitiram concluir que o material rGO-M é altamente hidrófilo (ângulo de contacto <20°), devido à grande quantidade de ácidos carboxílicos existentes na sua superfície (918 μmol g⁻¹, conforme determinado por TPD), enquanto que a membrana polimérica apresenta um carácter bastante menos hidrófilo (ângulo de contacto = 69 ± 3°).

As propriedades e distribuição do material rGO-M na matriz polimérica de PVDF foi estudada por técnicas como SEM, TEM, XRD e espectroscopia de Raman, tendo-se verificado que o material rGO-M é distribuído de forma homogénea, quer nos poros superficiais, quer nos canais transversais da membrana rGO-M–PVDF, sem que as propriedades originais de ambos os componentes destas membranas compósitas sejam alteradas de forma significativa.

3.2. Ativação de persulfato e degradação de MPs orgânicos

O desempenho das membranas suportadas na ativação de persulfato e degradação dos 3 MPs em estudo foi inicialmente avaliado através de ensaios realizados em água UP durante 24 h, como apresentado na Figura 3a. Conforme se verifica, a adição de SPS leva a um aumento bastante significativo nas $m_{\text{Remoção}}$ obtidas. Por outro lado, os resultados apresentados na Figura 4a comprovam a capacidade desta membrana em promover a decomposição de SPS. Resultados similares foram obtidos com as membranas poliméricas rGO-M–PVDF (*cf.* Figuras 3b e 4a). Estes resultados comprovam a capacidade de membranas compósitas de PVDF e rGO-M para degradar MPs orgânicos por ativação de persulfato em modo de operação em contínuo.

Os valores médios de F_{Permeado} obtidos durante as 24 h dos ensaios de ativação de persulfato realizados com as membranas suportadas e poliméricas foram de 31.1 ± 0.6 L m⁻² h⁻¹ e 31.1 ± 1.5 L m⁻² h⁻¹, respetivamente, o que evidencia a ausência de fenómenos de colmatção significativos em ambas as membranas de carbono.

Tabela 2. Concentração superficial de nitrogénio pirrólico (N5), piridínico (N6) e quaternário (NQ), obtida por análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X. Resultados adaptados de [6]

Material	Concentração superficial (% atómica)		
	N5	N6	NQ
rGO-M	41.56	38.07	20.37

Foram realizadas experiências preliminares com água do rio em vez de água UP. Verificou-se que o desempenho deste processo de tratamento diminui, quer quando se considera a remoção de MPs (*cf.* Figura 4a), quer quando se considera a decomposição de SPS (*cf.* Figura 4b). Este efeito de matriz pode ser explicado pela complexidade da água do rio utilizada (*cf.* Tabela 1).

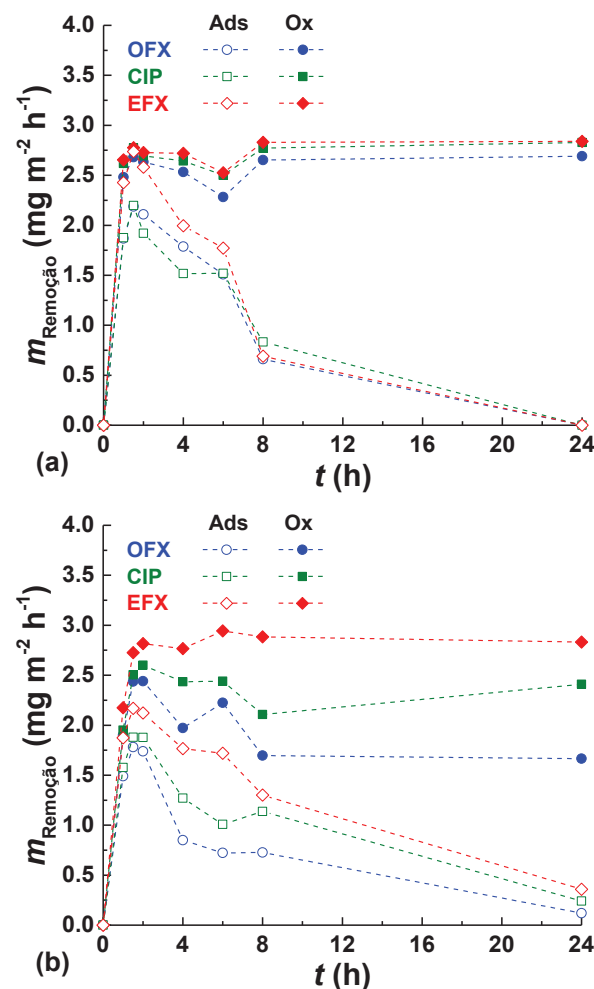


Figura 3. Taxas de remoção mássica ($m_{\text{Remoção}}$) de OFX, CIP e EFX obtidas em ensaios de adsorção (ads) e de oxidação por ativação de persulfato (ox) realizados em água UP com membranas (a) suportadas e (b) poliméricas (rGO-M–PVDF), nas condições experimentais descritas na Secção 2.5.

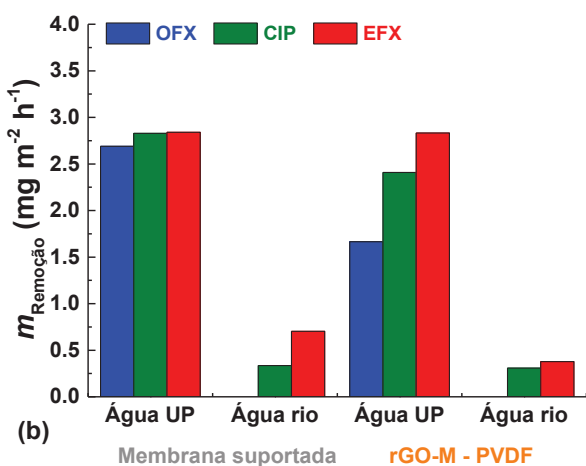
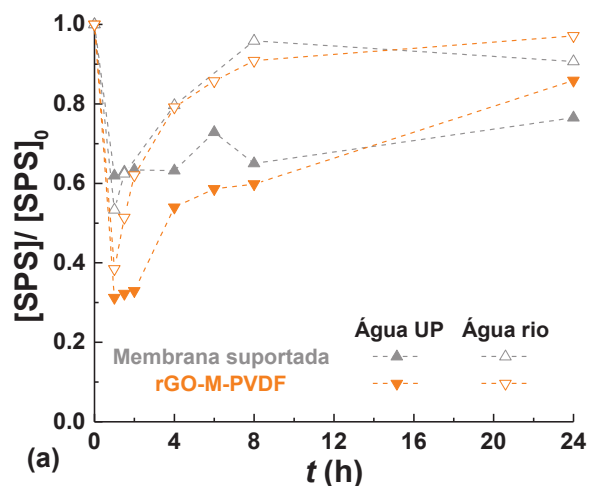


Figura 4. (a) Evolução da concentração de persulfato de sódio (SPS) ao longo do tempo e (b) taxas de remoção mássica ($m_{\text{Remoção}}$) de OFX, CIP e EFX obtidas após 24 h, em ensaios de oxidação por ativação de persulfato realizados nas condições experimentais descritas na Secção 2.5.

4. Conclusões

Neste trabalho foi demonstrada a capacidade de membranas compósitas de PVDF e óxido de grafeno reduzido funcionalizado com nitrogénio (rGO-M) para a degradação de MPs orgânicos por ativação de persulfato em modo de operação em contínuo. Este sistema catalítico isento de metais carece de otimização para viabilizar a sua aplicação no tratamento de águas reais.

5. Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo projeto NORTE-01-0145-FEDER-031049 (InSpeCt – PTDC/EAM-AMB/31049/2017) – financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020) e com o apoio financeiro da FCT/MCTES através de fundos

nacionais (PIDDAC). Gostaríamos também de agradecer a colaboração científica no âmbito do Financiamento Base – UIDB/50020/2020 do Laboratório Associado LSRE-LCM – financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

R.S. Ribeiro agradece à FISOCAT – Federação Iberoamericana de Sociedades de Catálise, e à SPQ – Sociedade Portuguesa de Química, pela atribuição da "Beca Joven Investigador – FISOCAT 2020"

6. Referências

- [1] L. Rizzo, S. Malato, D. Antakyali, V.G. Beretsou, M.B. Đolić, W. Gernjak, E. Heath, I. Ivancev-Tumbas, P. Karaolia, A.R. Lado Ribeiro, G. Mascolo, C.S. McArdell, H. Schaar, A.M.T. Silva, D. Fatta-Kassinos. *Science of The Total Environment* 655 (2019) 986.
- [2] Q. Zhao, Q. Mao, Y. Zhou, J. Wei, X. Liu, J. Yang, L. Luo, J. Zhang, H. Chen, H. Chen, L. Tang. *Chemosphere* 189 (2017) 224.
- [3] M.E. Metheniti, Z. Frontistis, R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, J.L. Faria, H.T. Gomes, D. Mantzavinos. *Environmental Science and Pollution Research* 25 (2018) 34801.
- [4] A. Outsiou, Z. Frontistis, R.S. Ribeiro, M. Antonopoulou, I.K. Konstantinou, A.M.T. Silva, J.L. Faria, H.T. Gomes, D. Mantzavinos. *Water Research* 124 (2017) 97.
- [5] R.S. Ribeiro, Z. Frontistis, D. Mantzavinos, A.M.T. Silva, J.L. Faria, H.T. Gomes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 94 (2019) 2425.
- [6] M. Pedrosa, G. Drazic, P.B. Tavares, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva. *Chemical Engineering Journal* 369 (2019) 223.
- [7] X. Duan, H. Sun, S. Wang. *Accounts of Chemical Research* 51 (2018) 678.
- [8] F. Liu, N.A. Hashim, Y. Liu, M.R.M. Abed, K. Li. *Journal of Membrane Science* 375 (2011) 1.
- [9] M. Pedrosa, L.M. Pastrana-Martínez, M.F.R. Pereira, J.L. Faria, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva. *Chemical Engineering Journal* 348 (2018) 888.
- [10] D. Li, X. Duan, H. Sun, J. Kang, H. Zhang, M.O. Tade, S. Wang. *Carbon* 115 (2017) 649.
- [11] S. Ayyaru, Y.-H. Ahn. *Journal of Membrane Science* 525 (2017) 210.
- [12] O. Vieira, R.S. Ribeiro, M. Pedrosa, A.R. Lado Ribeiro, A.M.T. Silva. *Chemical Engineering Journal* 402 (2020) 126117.