



Funcionalização de Membranas de Polietersulfona com Metal Organic Frameworks (MOF Zif-8) para a Remoção de Amoxicilina

Functionalization of Polyethersulfone Membranes with Metal Organic Frameworks (MOF Zif-8) for Removal of Amoxicillin

João Vitor Fernandes da Costa¹, Vitor Arcolini Veine², Marcio Eduardo Berezuk³,
Maria Carolina Sérgio Gomes⁴, Fernanda Lini Seixas⁵

RESUMO

Devido ao uso e o descarte incorreto de fármacos surge a necessidade da busca por desenvolver métodos específicos para tratamento de águas residuais, eficazes diante desses contaminantes, diante dessa problemática, o estudo buscou analisar o processo de funcionalização de membranas poliméricas comerciais de polietersulfona por meio da incorporação de Metal Organic Frameworks (MOF Zif-8). Estes materiais compostos podem ser utilizados para separação de amoxicilina presente em efluentes. As membranas funcionalizadas foram avaliadas quanto ao fluxo permeado de água, e a capacidade de retenção de amoxicilina, apresentando valores de retenção próximos a 60%, comparados aos 13,5% de membranas não funcionalizadas.

PALAVRAS-CHAVE: amoxicilina; membranas; MOF.

ABSTRACT

Due to the incorrect use and disposal of pharmaceuticals, there is a need to to develop specific methods for treating wastewater, effective in the face of these contaminants. In view of this problem, the study sought to analyze the functionalization process of commercial polyethersulfone polymeric membranes through incorporation of Metal Organic Frameworks (MOF Zif-8). These composite materials can be used to separate amoxicillin present in effluents. The functionalized membranes were evaluated for water permeate flux and amoxicillin retention capacity, showing retention values close to 60%, compared to 13.5% for non-functionalized membranes.

KEYWORDS: amoxicillin; membrane; MOF.

INTRODUÇÃO

Os processos convencionais de tratamento de água se mostram extremamente ineficazes na remoção ou degradação de fármacos em águas residuais, exigindo que se apliquem métodos avançados de tratamento (INTERNATIONAL GEOSPHERE-BIOSPHERE PROGRAMME, 2015).

Metal Organic Frameworks (MOF) são substâncias químicas formadas por uma estrutura cristalina de íons metálicos aglomerados, com materiais orgânicos como ligantes,

¹ Aluno de iniciação Científica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: jcosta.2001@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 9363090714990406.

² Aluno de iniciação Científica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: vitorarcoliniveine@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 7900376241241077.

³ Docente no Curso de Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: berezuk@utfpr.edu.br. ID Lattes: 4700434717490143.

⁴ Docente no Curso de Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: mariagomes@utfpr.edu.br. ID Lattes: 1382247871161845.

⁵ Docente no Curso de Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: fernandaseixas@utfpr.edu.br. ID Lattes: 3334510668739358.

apresenta como principal característica a superfície específica elevada e o grande número de poros (KIM *et al.*, 2020).

As membranas podem ser funcionalizadas, em um processo onde a superfície da membrana é carregada, permitindo a adição de outros materiais como as MOFs, à superfície da membrana alterando diversas características da membrana composta (MOAREFIAN; GOLESTANI; BAHMANPOUR, 2014).

O presente estudo busca apresentar dados relevantes sobre o processo de funcionalização de membranas comerciais de polietersulfona com adição de MOF Zif-8, e o comparativo entre membranas comerciais funcionalizadas e não funcionalizadas no processo de separação de soluções contendo amoxicilina.

METODOLOGIA

FUNCIONALIZAÇÃO

Para as membranas comerciais de polietersulfona da marca FilterPro foi realizado processo de funcionalização, iniciado pela etapa de sulfonação. A MOF Zif-8 usada neste trabalho foi sintetizada por outro grupo de pesquisa da UTFPR-Apucarana segundo metodologia proposta por Banerjee *et al.* (2008).

A membrana foi colocada em funil de Buchner, uma solução de ácido sulfúrico 10% (H_2SO_4), foi adicionada ao funil, permeando membrana por 60 minutos. Em seguida, foi preparada uma solução de 25 mL, uma contendo o adsorvente, e outra contendo polietierimida (PEI) ambas com concentração de 1 g L^{-1} e $1,5\text{ g L}^{-1}$, respectivamente. Posteriormente, a solução foi adicionada ao funil e permeada pela membrana por 1 hora. A Figura 1 mostra o aparato de permeação usado.

Figura 1 – Etapa de permeação da membrana comercial



Fonte: Autoria própria (2023)

Após a permeação, a membrana foi mantida em temperatura ambiente por 24 horas, para completa secagem.

COMPACTAÇÃO E FLUXO PERMEADO

Para compactação e análise de fluxo permeado da membrana utilizou-se o módulo experimental de filtração perpendicular para membranas planas, conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2 – Módulo experimental de filtração com membranas



Fonte: Autoria própria (2023)

A membrana foi colocada no módulo, em seguida o mesmo foi preenchido constantemente com água até a altura máxima relacionadas às pressões hidrostáticas de 0,026; 0,021; 0,016 e 0,011 bar. As alturas de coluna d'água relativas a cada pressão foram calculadas usando a equação 1.

$$P = g \cdot \rho \cdot h \quad (1)$$

Onde, P é pressão hidrostática sobre a membrana (Pa), g é a aceleração da gravidade ($m \cdot s^{-2}$), h é altura da coluna d'água (m), ρ é a massa específica do líquido ($kg \cdot m^{-3}$).

Para compactação foi utilizado a maior pressão de 0,026 Pa, e o cálculo do fluxo permeado, a partir da equação 2.

$$J_{perm} = \frac{m_p}{A \cdot t} \quad (2)$$

Onde, J_{perm} é o fluxo permeado ($kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$), m_p é a massa de permeado (kg), t é tempo (h) e A é área de filtração da membrana (m^2).

RETENÇÃO

A avaliação do percentual de retenção foi calculado após os ensaios de retenção, onde foi adicionado ao módulo experimental 1 litro de solução de amoxicilina de concentração 10 mg L^{-1} . Manteve-se a quantidade de solução constante ao longo do experimento por meio de preenchimento manual. Foram coletadas alíquotas de permeado nos tempos de 2,5 ;5; 10; 20; 30; 40; 50 e 60 minutos, e do retentado ao final do processo de filtração.

A concentração do permeado foi calculada por meio da leitura de absorvância em espectrofotômetro da marca Agilent modelo Carry-60 em 229 nm.

O percentual de remoção foi calculado pela Equação 3.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_{al}}\right) \cdot 100 \quad (3)$$

Onde, R é o percentual de retenção da membrana (%), C_{al} é a concentração da solução de alimentação ($kg \cdot L^{-1}$) e C_p é a concentração do permeado ($kg \cdot L^{-1}$).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

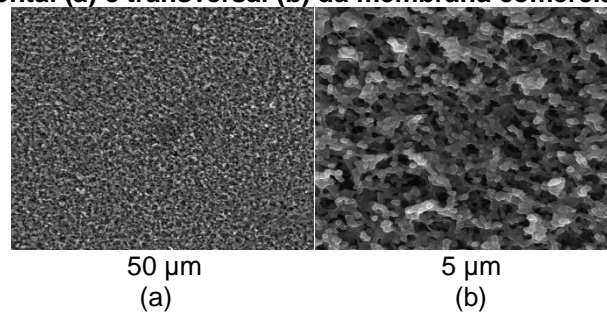
CARACTERIZAÇÃO DA MOF

Para caracterização granulométrica da MOF, foi realizado um ensaio em peneiras vibratórias da série Tyler de malhas 120, 170, 270 e 400. Onde se verificou a maior parte da massa retida na peneira de malha 270. Assim, foram utilizadas para a incorporação nas membranas as partículas de MOF retidas entre as peneiras de 170 e 270 MESH, de diâmetro médio de 0,0705 mm.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

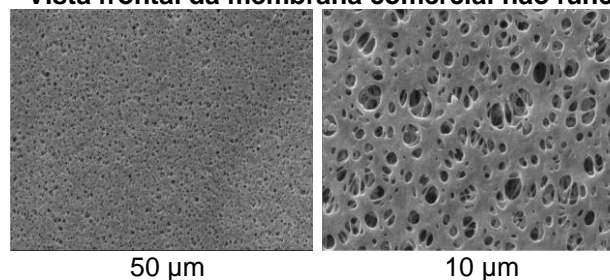
As Figuras 4 e 5 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as membranas funcionalizadas e sem tratamento. É possível observar que houve uma modificação efetiva da camada superficial da membrana, indicando que o processo de incorporação da MOF na superfície da membrana foi eficiente. Além disso, observa-se que há a presença de grânulos nos poros internos da membrana funcionalizada (Figura 4 a), indicando que a MOF pode ter se difundido e se incorporado à estrutura interna da membrana.

Figura 4 – Vista frontal (a) e transversal (b) da membrana comercial funcionalizada



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 5 – Vista frontal da membrana comercial não funcionalizada

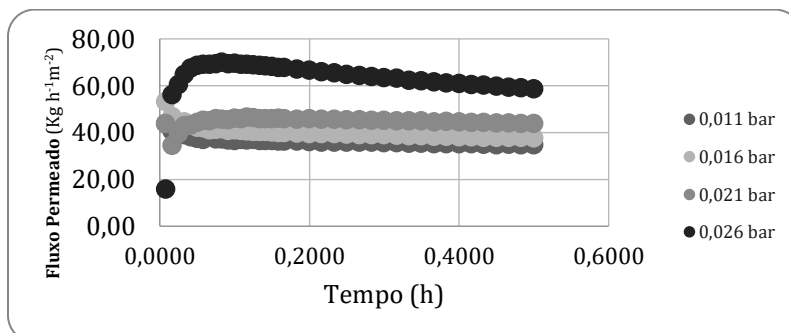


Fonte: Adaptado de Grigoletto (2022)

COMPACTAÇÃO

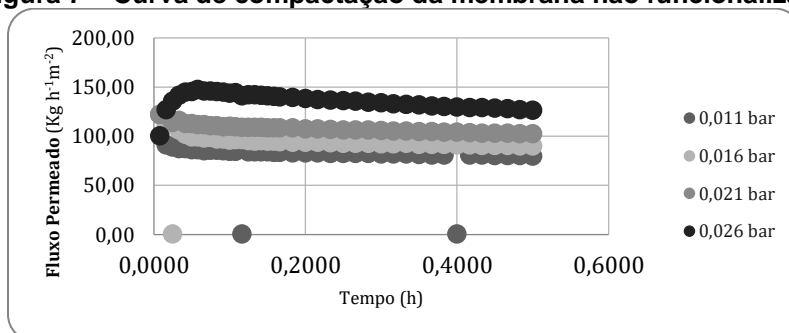
A contabilização do fluxo permeado foi possível nas pressões descritas na metodologia, e os dados permitiram a criação das curvas de compactação mostradas nas Figuras 6 e 7.

Figura 6 – Curva de compactação da membrana funcionalizada



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 7 – Curva de compactação da membrana não funcionalizada



Fonte: Autoria própria (2023)

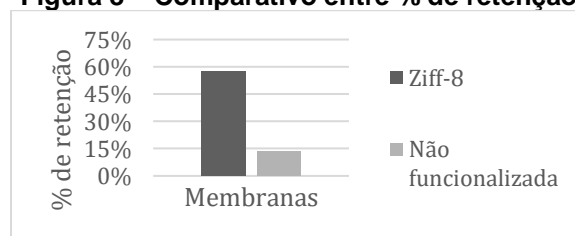
O gráfico acima mostra que a membrana funcionalizada apresentou fluxo permeado menor que a membrana não funcionalizada, forte indício que a MOF se aderiu à superfície da membrana.

RETENÇÃO

Os dados de absorvância coletados do ensaio de retenção foram tratados a partir da curva de calibração previamente construída e foi calculado a concentração do permeado.

A partir da Equação 3 foi calculado o percentual de retenção das membranas comerciais, a Figura 8, traz o comparativo entre elas.

Figura 8 – Comparativo entre % de retenção



Fonte: Autoria própria (2023)

Como se pode observar a membrana funcionalizada com a MOF Zif-8 apresentou um percentual de retenção de cerca de 57,7%, superior ao valor de retenção encontrado para a membrana não funcionalizada (13,5%). Este fato indica que pode estar ocorrendo um processo de adsorção da amoxicilina na estrutura da MOF, no entanto, estudos



adicionais a respeito deste processo devem ser realizados para melhor compreensão dos mecanismos de adsorção associados à retenção da amoxicilina.

CONCLUSÕES

O processo utilizado para a incorporação das MOFs na membrana mostrou-se eficiente. As membranas compostas apresentaram valores superiores de retenção de amoxicilina em comparação às membranas comerciais sem tratamento. Assim, este trabalho mostra-se promissor no sentido do desenvolvimento de um material mais eficiente para o tratamento de efluentes contendo amoxicilina.

Agradecimentos

Agradeço a Prof^a Dr^a Fernanda Lini Seixas por sua orientação e apoio valiosos ao longo deste projeto de pesquisa. Também gostaria de agradecer aos professores, Dr^a Maria Carolina Sergi Gomes e Dr Marcio Eduardo Berezuk, por suas contribuições significativas.

Agradeço aos técnicos do Laboratório Multiusuário da UTFPR de Apucarana (LAMAP) pelo suporte que tornou este trabalho possível. Além disso, agradeço meu estimado amigo Vitor Arcolini Veine por seus *insights* e assistência.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

BANERJEE, R. et al. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂Capture. **Science**, v. 319, n. 5865, p. 939–943, 15 fev. 2008.

GRIGOLETO, L. C. **Membranas poliméricas funcionalizadas aplicadas ao tratamento de soluções contendo amoxicilina**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2022. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/31187>.

INTERNATIONAL GEOSPHERE-BIOSPHERE PROGRAMME. **Great Acceleration - IGBP**. Disponível em: <http://www.igbp.net/globalchange/greatacceleration.4.1b8ae20512db692f2a680001630.html>.

KIM, S. et al. A metal organic framework-ultrafiltration hybrid system for removing selected pharmaceuticals and natural organic matter. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, n. 382, p. 122920, fev. 2020.

MOAREFIAN, A.; GOLESTANI, H. A.; BAHMANPOUR, H. Removal of Amoxicillin from Wastewater by self-made Polyethersulfone Membrane Using Nanofiltration. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, n. 1, 22 out. 2014.

OBOTEY EZUGBE, E.; RATHILAL, S. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: a Review. **Membranes**, v. 10, n. 5, p. 89, 1 maio 2020.