



Membranas Porosas De PBAT Contendo Microfibrilas De Celulose Para A Sorção De Elementos Potencialmente Tóxicos

João G. Ribeiro¹, Rodrigo Pretel¹, Gabriel D. Lemes¹, Derval dos S. Rosa^{1*}

1 – Centro de Engenharia e Ciências Sociais, Universidade Federal do ABC (UFABC), Santo André, SP, Brasil
dervalrosa@yahoo.com.br

RESUMO

Neste trabalho, foram preparadas membranas porosas, adsorventes e biodegradáveis de PBAT contendo microfibrilas de celulose (MFC) obtidas a partir de serragem de eucalipto, visando a remoção de elementos potencialmente tóxicos (Cd, Mn, Cr, Ni, Zn e Cu) de soluções aquosas. A caracterização das MFC foi realizada por FTIR, MEV e SLS, confirmando a estrutura e o tamanho microscópico das fibras. As membranas foram preparadas com teores de 0, 1, 3 e 5% de MFC. Imagens de MEV das membranas mostraram uma estrutura de poros interconectados, enquanto os espectros de FTIR sugeriram o encapsulamento das MFC na matriz polimérica de PBAT. Testes de sorção multielementares demonstraram que a incorporação de 5% de MFC aumentou a remoção de cobre de 2% para 9%, evidenciando a eficiência das membranas na adsorção de elementos tóxicos. Os resultados indicam o potencial dessas membranas biodegradáveis para tratamento de efluentes contendo elementos potencialmente tóxicos.

Palavras-Chave: Membrana, PBAT, Celulose, Elementos potencialmente tóxicos, Sorção.

INTRODUÇÃO

A contaminação de recursos hídricos por elementos potencialmente tóxicos, como cádmio (Cd), zinco (Zn), manganês (Mn), cromo (Cr), cobre (Cu) e níquel (Ni), representa um problema crítico, tanto do ponto de vista ambiental quanto de saúde pública. Esses metais, muitas vezes provenientes de atividades industriais, têm a capacidade de se acumular no ambiente, resultando em sérios efeitos tóxicos sobre os ecossistemas e a saúde humana. Diante desse cenário, a busca por métodos eficazes, sustentáveis e de baixo custo para a remoção desses contaminantes em águas residuais é cada vez mais necessária e urgente. (1,2)

Dentre as diversas alternativas disponíveis, as membranas poliméricas têm se destacado como uma solução promissora para a purificação da água. Essas membranas combinam alta eficiência, simplicidade de operação e versatilidade, somando propriedades filtrantes com propriedades adsorptivas podendo remover contaminantes particulados e solúveis. Em particular, o poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) tem despertado interesse devido à sua biodegradabilidade e propriedades mecânicas favoráveis. O PBAT é um copoliéster alifático-aromático que

oferece uma alternativa ambientalmente mais amigável, sem comprometer o desempenho necessário para processos de filtração. (3,4)

Recentemente, a adição de materiais naturais em matrizes poliméricas tem sido explorada como forma de aprimorar as propriedades das membranas. Um exemplo promissor é a celulose microfibrilada (MFC), obtida de fontes renováveis como o serrim de eucalipto. A MFC apresenta uma série de características vantajosas, como alta área superficial, resistência mecânica elevada e a capacidade de interagir com diversos poluentes por meio de adsorção física e ligações químicas. (5,6)

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar membranas poliméricas à base de PBAT, incorporando celulose microfibrilada extraída de serragem de eucalipto. Pretende-se avaliar a eficácia dessas membranas compostas na remoção de Cd, Zn, Mn, Cr, Cu e Ni de águas residuais contaminadas. A integração da MFC visa aumentar a capacidade de adsorção e melhorar o desempenho geral das membranas, oferecendo uma abordagem sustentável para a purificação de águas.

Neste estudo, serão discutidos os processos de síntese e caracterização das membranas de PBAT/MFC, englobando suas propriedades morfológicas, composicionais e de adsorção. Além disso, será apresentada a avaliação da eficácia dessas membranas na remoção dos metais pesados citados, por meio de experimentos de adsorção em batelada. A combinação da biodegradabilidade do PBAT com as propriedades adsorventes naturais da MFC busca contribuir para o desenvolvimento de soluções ecológicas e eficazes para mitigar a poluição por metais pesados em sistemas hídricos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais:

Para a produção das membranas será utilizado o PBAT, de nome comercial Ecoflex® 87 F Blend C1200, manufaturado na BASF SE (Alemanha). A serragem de eucalipto (*Eucalyptus citriodora*) utilizada para a produção de MFC foi obtida após colheita e corte no estado do Mato Grosso do Sul (MT, Brasil). Os reagentes químicos utilizados foram clorito de sódio (NaClO_2), cloreto de sódio (NaCl) hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), etanol, ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), nitratos de cádmio, zinco, manganês, cobre e níquel e dicromado de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) adquiridos da Labsynth Produtos para Laboratórios (SP, Brasil).

Métodos:

As fibras de eucalipto foram tratadas para a remoção de lignina e hemicelulose, isolando a celulose. Inicialmente, as fibras foram moídas em um moinho de facas e secas em estufa a 70 °C por 24 h. Em seguida, as fibras foram tratadas com uma

solução de NaClO_2 (3,8% m/v) a 50 °C por 2 h, lavadas até pH neutro e secas novamente a 70 °C por 12 h. Posteriormente, as fibras foram submetidas a uma solução de NaOH (10% m/v) e KOH (10% m/v) à temperatura ambiente por 2 h, sendo novamente lavadas até pH neutro e secas por 12 h. Por fim, o material foi umedecido com uma solução de etanol (80% v/v) e moído em um moinho de bolas por 3 h para obtenção da microcelulose fibrilada (MFC). (7)

Para o preparo das membranas, foi preparada uma solução 5% (m/m) do polímero em clorofórmio, à qual foi adicionada uma solução de porógeno (NaCl supersaturado) na proporção de 6% m/m em relação à massa de PBAT, utilizando ultrassom de ponteira (Sonics & Materials, modelo VCX-750) na amplitude de 40% por 2 minutos até a dispersão do porógeno na solução polimérica. (8)

A adição da MFC na membrana é feita através de uma dispersão na concentração de 10 mg/mL da celulose microfibrilada em clorofórmio. A partir das soluções preparadas, foram produzidas membranas compósitas do tipo *layer-by-layer*, aplicando-as em uma matriz inerte (vidro) utilizando um aerógrafo (Vonder, Brasil). Foram aplicados 5 mL da solução polimérica em uma placa de vidro de 10x5 cm, seguida pela aplicação da dispersão de MFC (0, 1, 3 e 5% m/m), e, por fim, são aplicados mais 5 mL da solução polimérica, fechando a estrutura da membrana com uma camada de MFC entre duas de PBAT.

As membranas formadas são então submersas em um banho de água por 15 minutos, ocorrendo a separação de fases das membranas e a dissolução do porógeno. Para a secagem, as membranas serão borrifadas com água ultrapura, depositadas sobre papel absorvente, e secas em estufa por 6 horas a 60 °C. (8)

Para o estudo da estrutura química da celulose microfibrilada e das membranas produzidas, foram realizadas análises por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) utilizando um Espectrofotômetro Frontier 94942 (PerkinElmer, EUA). As microfibrilas de celulose terão seu tamanho avaliado por espalhamento de luz estática (SLS) utilizando o equipamento Better Size® ST (Lianing, China), que mede por espalhamento de laser contínuo o tamanho de partículas de 0,1 μm a 1000 μm .

A afinidade das membranas em relação aos contaminantes metálicos foi investigada em efluente simulado contendo seis íons coexistentes (Cd(II) , Cr(VI) , Cu(II) , Ni(II) , Mn(II) e Zn(II)). As soluções metálicas foram preparadas dissolvendo os sais metálicos ($\text{Cd(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em água ultrapura com pH entre 3,5 e 4,0. A concentração total de íons (Cd(II) , Cr(VI) , Cu(II) , Ni(II) , Mn(II) e Zn(II)) foi de 1,000 mmol L^{-1} ($0,161 \pm 0,024 \text{ mmol L}^{-1}$ cada). Os testes foram realizados sob agitação (~150 rpm) à temperatura ambiente (~25 °C), com dosagem de 1,0 g L^{-1} e pH entre 3,5 e 4,0 em frascos de Erlenmeyer (125 mL). Após 24 h, as concentrações dos metais foram medidas por cromatografia iônica, CI (940 Professional IC Vario, Metrohm, Suíça). As porcentagens de remoção (%R) foram calculadas pela equação (1):

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Onde C_0 e C_e representam a concentração inicial e em equilíbrio dos íons metálicos na solução (mmol.L^{-1}), respectivamente.

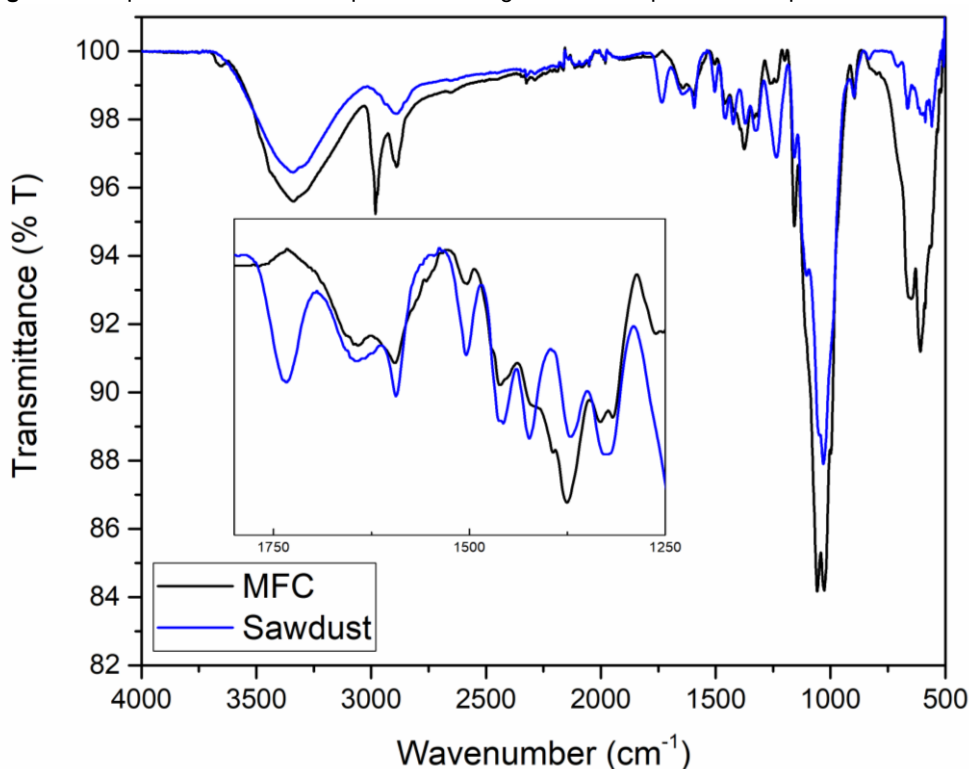
Para o estudo da morfologia dos materiais, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando o equipamento FEI Quanta 250 (FEI Company, EUA). As amostras foram previamente pulverizadas com de 25 nm de espessura de ouro usando um sputter coater Leica EM ACE 200 (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Alemanha)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Isolamento da MFC:

O isolamento da celulose, bem como a produção do material microfibrilado, foram comprovados pelas caracterizações por MEV, FTIR e SLS. O espectro de FTIR

Figura 1 - Espectros de FTIR comparando serragem de eucalipto e a MFC produzida.

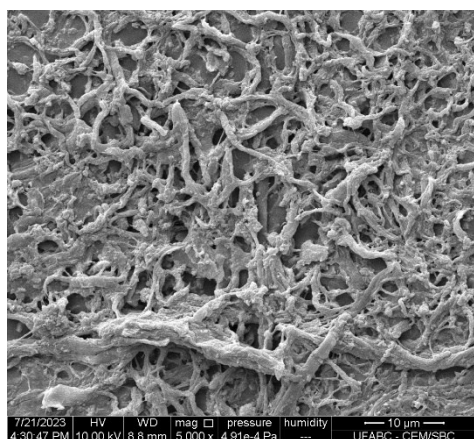


ilustrado na Figura 1 ilustra a perda dos grupos funcionais característicos de hemicelulose e lignina, como o estiramento C=O dos grupos éster presentes na hemicelulose e lignina, em 1734 cm^{-1} e a vibração esquelética dos anéis aromáticos de lignina e hemicelulose em 1506 cm^{-1} , além da manutenção dos sinais característicos dos grupos funcionais da celulose, caracterizando um isolamento efetivo. A atribuição completa dos sinais do espectro de MFC se encontra na Tabela 1. (9,10)

Tabela 1 - Atribuição dos sinais de FTIR da MFC.

Modo Vibracional	ν (cm ⁻¹)
O-H estiramento	3342
C-H estiramento	2890
C-H estiramento	2981
O-H torção	1377
C-O estiramento antissimétrico em ponte	1158
C-O estiramento	1058
estiramento β -glicosídeo	896

Figura 2 - Microscopia Eletrônica das fibras de MFC.

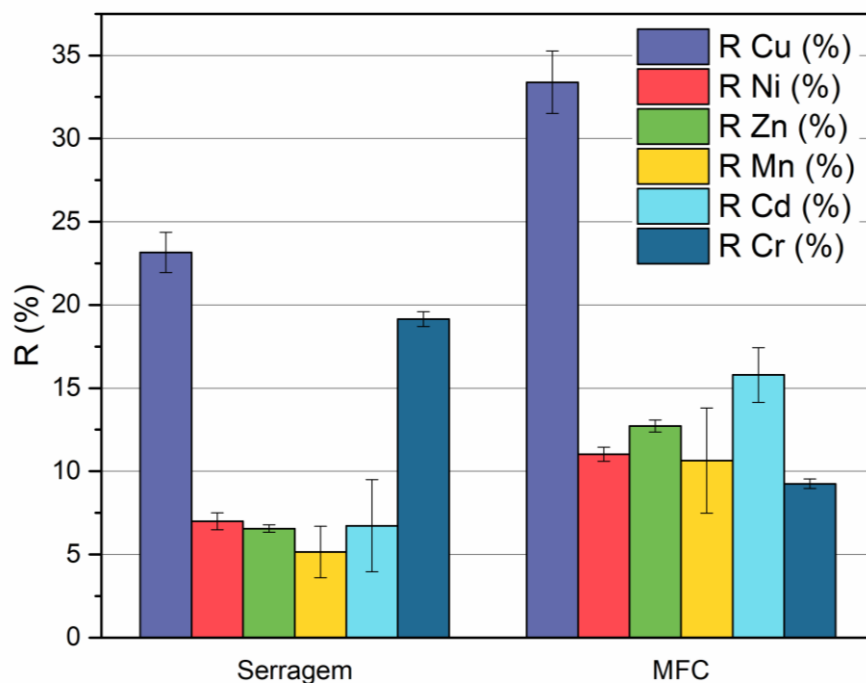


Quanto à morfologia e tamanho das microfibrilas, foram empregadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espalhamento estático de luz (SLS). A partir das imagens de MEV (Figura 2), é possível calcular um diâmetro médio de 944 nm nas estruturas, o que as caracteriza como microfibrilas, por apresentarem fibras de celulose com diâmetro superior a 100 nm. (11) Já a análise de SLS forneceu uma gaussiana com a distribuição dos diâmetros hidrodinâmicos das MFC, sendo obtido um diâmetro médio de 31,67 μ m e D90 (diâmetro de 90% das partículas) abaixo de 82,74 μ m, confirmando a escala micrométrica das partículas.

O desempenho de adsorção das MFC foi comparado ao da serragem de eucalipto em um ensaio multielementar contendo Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺ e Cr⁶⁺ numa concentração total de 1mmol.L⁻¹ em pH 4. A partir do gráfico de colunas da Figura 3, que representa a remoção percentual de íons metálicos em cada material, é possível observar um aumento na remoção de todos os cátions divalentes após os tratamentos químicos e mecânicos da serragem produzindo a MFC, com destaque para o Cu²⁺, cuja remoção saltou de 23 para 33%. Este desempenho indica uma maior afinidade dos cátions divalentes pelas hidroxilas disponíveis na superfície das microfibrilas de celulose em relação aos grupos funcionais presentes na serragem, um material lignocelulósico. (12) Já para o Cr⁶⁺, o qual em solução se apresenta sob a forma do oxiânion dicromato ([Cr₂O₇]²⁻), a tendência é inversa, devido ao seu caráter aniônico, o qual apresenta maior afinidade pelos grupos funcionais presentes na

hemicelulose e lignina presentes na serragem, justificando a redução observada na porcentagem de remoção de 19% na serragem para 9% na MFC. (13)

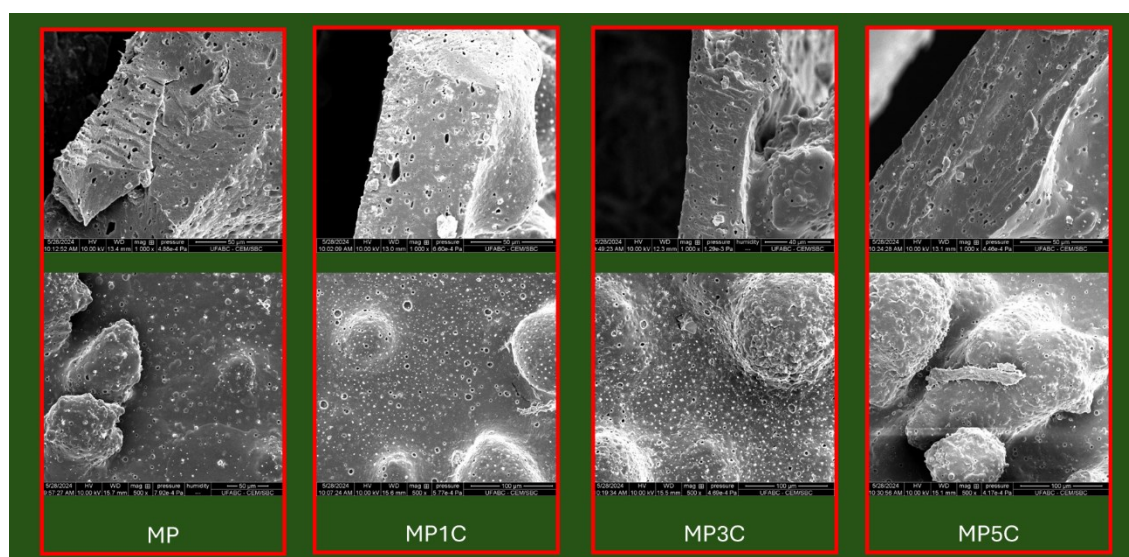
Figura 3 - Percentual de remoção de íons metálicos para Serragem de Eucalipto e MFC em ensaios multielementares.



Membranas compósitas de PBAT contendo MFC:

A Figura 4 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície e da secção transversal das membranas de PBAT com 0, 1, 3 e 5% de MFC.

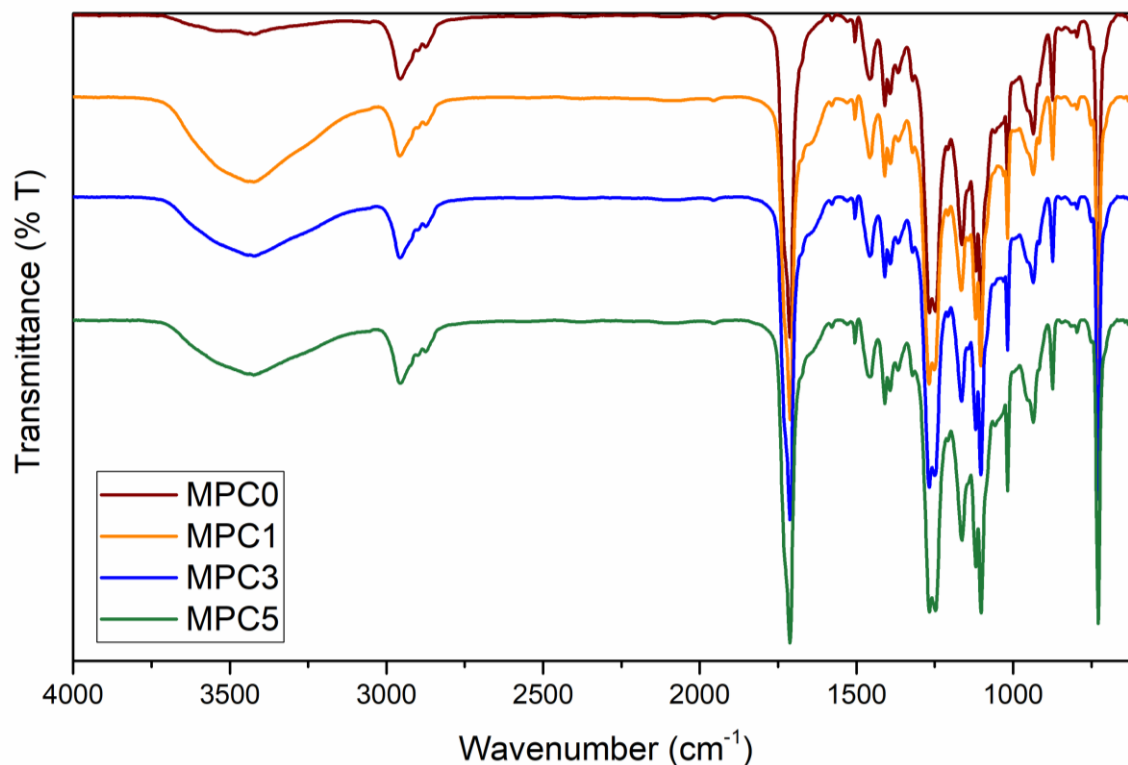
Figura 4 - Microscopias Eletrônicas da secção transversal e superfície de membranas de PBAT com diferentes teores de MFC.



As imagens revelam uma estrutura porosa que atravessa toda a espessura da

membrana, com poros interconectados. Além disso, pode-se observar uma grande quantidade de poros com tamanhos uniformes e uma notável rugosidade, que amplia a área de contato da membrana, favorecendo a interação com os adsorvatos durante o processo de adsorção. (14)

Figura 5 - Espectros de FTIR das membranas compósitas layer-by-layer contendo diferentes teores de MFC.



Os espectros de FTIR apresentados na Figura 5 mostram pouca ou nenhuma diferença no padrão de absorção do infravermelho entre as membranas com e sem MFC, com apenas os sinais característicos da matriz polimérica de PBAT sendo evidenciados. Esse resultado pode ser atribuído ao uso da técnica ATR-FTIR, que, ao empregar um cristal de reflectância atenuada, permite que os raios de luz infravermelha penetrem superficialmente na amostra, resultando em um espectro que reflete apenas as camadas mais externas do material. Isso sugere que a maior parte da MFC aplicada está possivelmente encapsulada na estrutura da membrana, já que os sinais típicos da celulose não foram detectados nos espectros FTIR. Este resultado é coerente com a técnica de FTIR utilizada, e com o método de fabricação das membranas, que foram produzidas inserindo propositalmente uma camada de MFC entre duas camadas externas de PBAT. As atribuições dos sinais estão listadas na Tabela 2. (15)

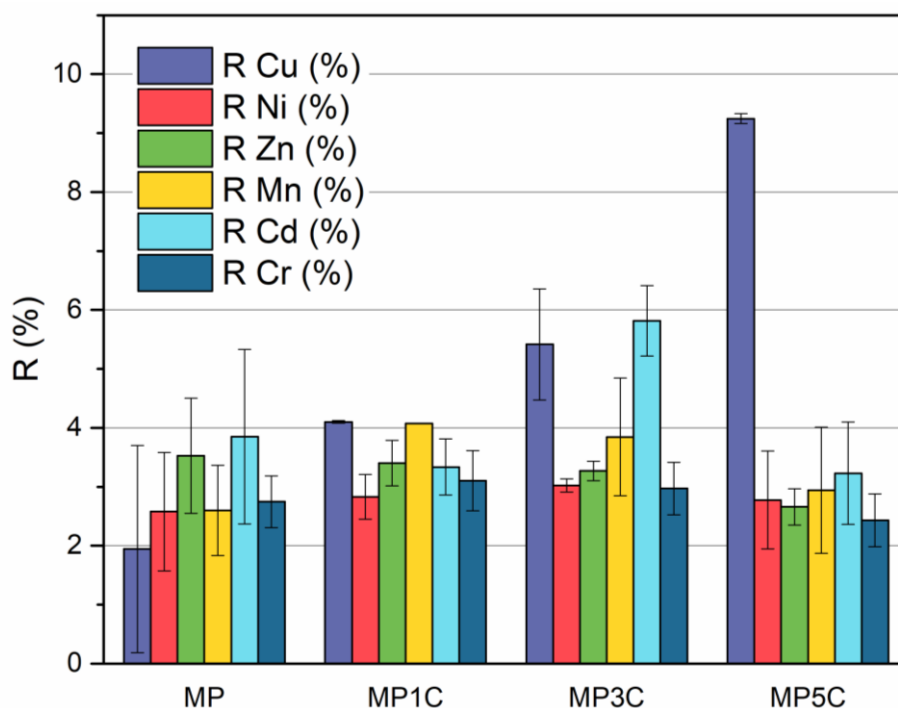
Tabela 2 - Atribuição dos sinais de FTIR das membranas compósitas de PBAT contendo MFC.

Modo vibracional	ν (cm ⁻¹)
=CH estiramento	3065
-CH ₃ estiramento	2958

-CH ₂ estiramento	2875
Ester C=O estiramento	1750
-CH ₂ deformação angular	1410
C-O estiramento	1366
estiramento β-glicosídeo	1267
-CH ₂ <i>wagging</i>	726

Apesar de os espectros de FTIR sugerirem uma baixa disponibilidade de MFC na superfície das membranas, os ensaios de sorção multielementares indicam que a MFC está quimicamente disponível no interior das membranas, sendo acessível aos contaminantes em solução através dos poros das membranas. Na figura 6, na qual estão representados os resultados dos ensaios de sorção multielementar na concentração total de 1 mmol/L de seis íons metálicos, é possível notar uma clara influência da adição da celulose microfibrilada na estrutura das membranas para a capacidade de sorção dos materiais.

Figura 6 - Ensaios de adsorção multielementares das membranas compósitas layer-by-layer contendo diferentes teores de MFC.



Os resultados para os ensaios de sorção das membranas compósitas *layer-by-layer* de PBAT contendo diferentes teores de MFC são coerentes com o padrão de sorção da MFC pura (figura 3), sendo mantida a afinidade superior da MFC pelo cobre em relação aos demais íons metálicos avaliados. A adição da MFC às membranas se mostrou bastante efetiva para o aumento da remoção de íons metálicos em água,

tendo a remoção de cobre aumentado de 2% na membrana pura de PBAT (MP) para 9% na membrana de PBAT contendo 5% de MFC (MP5C).

CONCLUSÃO

Conclui-se que a obtenção de microfibrilas de celulose (MFC) a partir de serragem de eucalipto foi comprovada pelos espectros de FTIR, enquanto análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espalhamento de luz estática (SLS) confirmaram o tamanho micrométrico das MFC. A MFC foi incorporada com sucesso em membranas de PBAT em teores de 0, 1, 3 e 5%, como demonstrado pelas imagens de MEV, que revelaram uma estrutura com poros interconectados. Embora os espectros de FTIR das membranas tenham mostrado apenas sinais do PBAT, sugerindo um possível encapsulamento das MFC, os ensaios de sorção multielementares confirmaram a eficiente incorporação das MFC nas membranas. A interconexão dos poros e a presença de MFC nas membranas resultaram em uma melhoria significativa na remoção de cobre, que aumentou de 2% para 9% com a adição de 5% de MFC. Esses resultados indicam o potencial das membranas de PBAT/MFC como adsorventes eficientes para a remoção de metais pesados em efluentes.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pelo apoio à pesquisa e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Brasil) pelos auxílios à pesquisa (Processos: 2023/04147-8 e 2020/13703-3). Este estudo também foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brasil – Código de Financiamento 001) e pelas Centrais Multiusuário (CEM - UFABC).

REFERÊNCIAS

1. Sharma S, Bhattacharya A. Drinking water contamination and treatment techniques. *Appl Water Sci.* 2017 Jun;7(3):1043–67.
2. Haider FU, Liqun C, Coulter JA, Cheema SA, Wu J, Zhang R, et al. Cadmium toxicity in plants: Impacts and remediation strategies. Vol. 211, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Academic Press; 2021.
3. Qalyoubi L, Al-Othman A, Al-Asheh S. Recent progress and challenges on adsorptive membranes for the removal of pollutants from wastewater. Part I: Fundamentals and classification of membranes. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering.* 2021 Jun 1;3.

4. Kim S, Nam SN, Jang A, Jang M, Park CM, Son A, et al. Review of adsorption–membrane hybrid systems for water and wastewater treatment. Vol. 286, *Chemosphere*. Elsevier Ltd; 2022.
5. Sharma A, Anjana, Rana H, Goswami S. A Comprehensive Review on the Heavy Metal Removal for Water Remediation by the Application of Lignocellulosic Biomass-Derived Nanocellulose. Vol. 30, *Journal of Polymers and the Environment*. Springer; 2022.
6. Qiao A, Cui M, Huang R, Ding G, Qi W, He Z, et al. Advances in nanocellulose-based materials as adsorbents of heavy metals and dyes. Vol. 272, *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd; 2021.
7. Souza AG, Santos DF, Ferreira RR, Pinto VZ, Rosa DS. Innovative process for obtaining modified nanocellulose from soybean straw. *Int J Biol Macromol*. 2020 Dec 15;165:1803–12.
8. Oliveira SA. Membranas biodegradáveis de PBAT, TiO₂ e Moringa oleifera Lam, para microfiltração de água bruta. [Santo André]: Universidade Federal do ABC; 2021.
9. Ferreira RR, Souza AG, Nunes LL, Shahi N, Rangari VK, Rosa D dos S. Use of ball mill to prepare nanocellulose from eucalyptus biomass: Challenges and process optimization by combined method. *Mater Today Commun*. 2020 Mar;22:100755.
10. Ilyas RA, Sapuan SM, Ishak MR. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (*Arenga Pinnata*). *Carbohydr Polym*. 2018 Feb;181:1038–51.
11. Osong SH, Norgren S, Engstrand P. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose*. 2016 Feb 27;23(1):93–123.
12. Yu H, Wang J, Yu J xia, Wang Y, Chi R an. Effects of surface modification on heavy metal adsorption performance and stability of peanut shell and its extracts of cellulose, lignin, and hemicellulose. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020 Jul 4;27(21):26502–10.
13. Miretzky P, Cirelli AF. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *J Hazard Mater*. 2010 Aug 15;180(1–3):1–19.
14. Tahazadeh S, Mohammadi T, Tofighy MA, Khanlari S, Karimi H, Motejadded Emrooz HB. Development of cellulose acetate/metal-organic framework derived porous carbon adsorptive membrane for dye removal applications. *J Memb Sci*. 2021 Nov;638:119692.

15. Meng D, Xie J, Waterhouse GIN, Zhang K, Zhao Q, Wang S, et al. Biodegradable Poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites reinforced with bio-based nanochitin: Preparation, enhanced mechanical and thermal properties. *J Appl Polym Sci.* 2020 Mar 20;137(12).

PBAT Porous Membranes Containing Cellulose Microfibrils For Potentially Toxic Elements Sorption

ABSTRACT

In this study, porous, adsorptive, and biodegradable PBAT membranes containing microfibrillated cellulose (MFC) derived from eucalyptus sawdust were prepared to remove potentially toxic elements (Cd, Mn, Cr, Ni, Zn, and Cu) from aqueous solutions. MFC characterization was performed using FTIR, SEM, and SLS, confirming the microstructure and size of the fibrils. The membranes were prepared with MFC contents of 0, 1, 3, and 5%. SEM images of the membranes revealed an interconnected porous structure, while FTIR spectra suggested the encapsulation of MFC within the PBAT polymer matrix. Multi-element sorption tests demonstrated that incorporating 5% MFC increased copper removal from 2% to 9%, highlighting the membranes' efficiency in adsorbing toxic elements. These results indicate the potential of these biodegradable membranes for treating wastewater containing potentially toxic elements.

Keywords: Membrane, PBAT, Cellulose, Potentially Toxic Elements, Sorption.