

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

Área de concentração: Infraestrutura e Meio Ambiente

Tese de Doutorado

SÍNTESE DE MEMBRANAS COMPÓSITAS
MODIFICADAS COM ÓXIDO DE GRAFENO E
POLIETILENOGLICOL PARA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES EMERGENTES DA ÁGUA

Jéssica Stefanello Cadore

Passo Fundo

2023



CIP – Catalogação na Publicação

C125s Cadore, Jéssica Stefanello
Síntese de membranas compósitas modificadas com
óxido de grafeno e polietilenoglicol para remoção de
contaminantes emergentes da água [recurso eletrônico] /
Jéssica Stefanello Cadore. – 2023.
3 MB ; PDF.

Orientador: Prof. Dr. Vandré Barbosa Brião.
Coorientador: Prof. Dr. Marçal Jose Rodrigues Pires.
Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de
Passo Fundo, 2023.

1. Membranas filtrantes. 2. Óxido de grafeno. 3. Água
- Purificação. 4. Polietilenoglicol. I. Brião, Vandré
Barbosa, orientador. II. Pires, Marçal Jose Rodrigues,
coorientador. III. Título.

CDU: 628.1

Catalogação: Bibliotecária Jucelei Rodrigues Domingues - CRB 10/1569

**Síntese de membranas compósitas modificadas com
óxido de grafeno e polietilenoglicol para remoção de
contaminantes emergentes da água**

Jéssica Stefanello Cadore

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Passo Fundo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Vandr e Barbosa Brião
Universidade de Passo Fundo (UPF)

Coorientador: Prof. Dr. Marçal Jose Rodrigues Pires
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS)

Comissão examinadora:

Prof.(a) Dra. Camila Baldasso
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof. Dr. José Carlos Mierzwa
Universidade de São Paulo (USP)

Prof.(a) Dra. Aline Dettmer
Universidade de Passo Fundo (UPF)

Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin
Universidade de Passo Fundo (UPF)

**Passo Fundo
2023**

*Dedico este trabalho ao meu pai Zaire (in memoriam),
que não mediu esforços para tornar este sonho realidade.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por me conceder saúde, força e coragem para enfrentar os diferentes obstáculos que encontrei pelo caminho. Por me oportunizar viver momentos como estes.

Ao meu pai Zaire (*in memoriam*), que me acompanhou, apoiou e incentivou ao longo de toda a minha trajetória acadêmica, partindo repentinamente no finalzinho de meu doutorado. Com certeza sem o seu apoio e amparo eu jamais teria chegado até aqui. Obrigada por todo zelo, tantos quilômetros rodados, idas e vindas na rodoviária e pela preocupação comigo. Sei que está cuidando de mim aí de cima.

À minha mãe Leoní, não tenho palavras que possam expressar a gratidão que sinto por tudo que a senhora fez e faz por mim. Obrigada por toda a amizade, apoio, cuidado e carinho para comigo sempre, por ser a minha fortaleza, pelo apoio e amor incondicionais e por ter me oportunizado priorizar os estudos.

Ao meu amor Jackson, por ser o meu maior incentivador, por sempre acreditar em mim até quando eu mesma duvidei, por sempre estar ao meu lado e percorrer comigo toda essa trajetória, por ser o meu refúgio e meu ponto de equilíbrio, por toda compreensão e amor.

Aos meus irmãos Tamiris e Everton, por estarem sempre ao meu lado e por me inspirarem a seguir os meus sonhos.

Ao professor Dr. Vandr  B. Brião, por ter sido a minha melhor escolha para a orienta o de doutorado. Sou grata pela confiança, paciência e dedica o. Por sempre me desafiar e por me auxiliar a vencer estes desafios. Paralelo ao doutorado, me oportunizou a bolsa como *Research Assistant*, onde aprendi muito e me proporcionou o intercâmbio para a Inglaterra. Com certeza uma das melhores experiências de minha vida. Obrigada por entender os meus limites e por compreender a minha ausência nos momentos difíceis que vivi ao longo deste percurso.  s uma grande inspira o aos seus alunos, exemplo de pessoa e profissional!

Ao meu coorientador, Prof. Marçal J. R. Pires, pelo profissionalismo e suporte prestado para a realiza o de análises na PUCRS.

Ao colega Lucas F. Fabro, por todo o apoio técnico prestado e todo o conhecimento compartilhado, por sempre estar disponível para me auxiliar nos desafios encontrados no decorrer dos experimentos. Seu auxílio foi fundamental para a realiza o deste trabalho.

  banca examinadora, pela aten o e disponibilidade dedicadas a este trabalho, certamente trarão muitas sugestões de melhorias.

A todos os membros do Laboratório de Operações Unitárias, em especial ao Guilherme, Luan, Ana, Raissa, Tauane, Luiza, Dominique, Chaneli e Samara, por compartilhar momentos, pela amizade, auxílio e companheirismo ao longo destes anos de convívio.

Aos demais professores que fizeram parte da minha formação, por compartilharem seu conhecimento e suas experiências.

À Universidade de Passo Fundo, é uma honra fazer parte dela.

À CAPES, pela concessão da bolsa de Doutorado.

À *Royal Society* pela concessão da bolsa como *Research Assistant* e intercâmbio internacional.

A todos que fizeram parte da minha caminhada e que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Gratidão!

“Nada é tão nosso como os nossos sonhos.”
Friedrich Nietzsche

*“Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo propósito
debaixo do céu.”*
Eclesiastes 3:1

RESUMO

O processo de separação por membranas destaca-se como uma tecnologia eficiente para a remoção de poluentes em meio aquoso. Essa tecnologia pode apresentar algumas limitações, incluindo tamanho dos poros, seletividade limitada, hidrofobicidade, incrustação, baixa resistência mecânica e química. A nível nacional, outro fator limitante é a baixa produção de membranas no Brasil, decorrente da dependência de tecnologias importadas e da necessidade de investimentos em infraestrutura e capacitação técnica. Dessa forma, estudos e incentivos devem ser fomentados para obter melhorias nas técnicas de tratamento de água e efluentes. A incorporação de novos materiais pode minimizar tais limitações e desenvolver processos avançados, como membranas compósitas. Dentre os mais recentes e promissores materiais investigados para a incorporação em membranas destaca-se o óxido de grafeno. A incorporação deste à matriz polimérica de membranas confere propriedades únicas, como maior durabilidade, resistência e capacidade anti-incrustante. A adição de óxido de grafeno pode aumentar a capacidade de filtração e diminuir o tamanho dos poros, permitindo que sejam retidos compostos com baixa massa molecular. Além disso, adicionar mais de um material pode representar diferentes características a essas membranas. O polietilenoglicol é um polímero de baixa massa molecular e pode trazer benefícios na estrutura das membranas, como aumento da porosidade, fluxo de permeado e hidrofiliabilidade. Este estudo teve como objetivo geral desenvolver membranas compósitas poliméricas contendo óxido de grafeno e polietilenoglicol para o processo de separação dos fármacos cafeína, diclofenaco sódico e amoxicilina dispersos em água. As membranas foram sintetizadas, caracterizadas e avaliadas quanto a eficiência na remoção dos contaminantes. O trabalho permitiu constatar que a adição de óxido de grafeno melhorou a estrutura das membranas fabricadas, reduzindo o tamanho dos poros, aumentando a seletividade e permeabilidade. A adição de polietilenoglicol conferiu aumento da porosidade, tamanho de poro e fluxo de permeado. Por outro lado, reduziu a resistência a tração e a rejeição dos contaminantes cafeína, diclofenaco sódico e amoxicilina. A adição dos materiais alterou a morfologia das membranas através de cavidades maiores e canais mais largos. Foi observado, também, o aumento da rugosidade através da incorporação de óxido de grafeno e a redução com a adição de polietilenoglicol. A permeabilidade das membranas passou de 0,6156 L/h.m².bar para 4,5373 L/h.m².bar após adição de óxido de grafeno e polietilenoglicol. O fluxo hidráulico das membranas sintetizadas alcançou 37,81 L/h.m².bar. Pode-se concluir que a estrutura e a porosidade, assim como as rejeições dos fármacos contaminantes foram diretamente influenciados pela incorporação de óxido de grafeno e polietilenoglicol às membranas. Observou-se rejeições de até 80,6% de cafeína, 66% de diclofenaco sódico e 87,33% de amoxicilina para a membrana polimérica com adição de carga de 1,5% de óxido de grafeno. Esta pode ser considerada promissora para a remoção de contaminantes emergentes da água.

Palavras-chave: Membranas de matriz mista; Cafeína; Diclofenaco; Amoxicilina; Membranas poliméricas; Tratamento avançado de água.

ABSTRACT

The membrane separation process stand out as an efficient technology for removing pollutants from water. This technology may have some limitations, including pore size, limited selectivity, hydrophobicity, fouling, low mechanical and chemical resistance. At the national level, another limiting factor is the low production of membranes in Brazil, due to dependence on imported technologies and the need for investments in infrastructure and technical training. Thus, studies and incentives must be encouraged to obtain improvements in water and effluent treatment techniques. The incorporation of new materials can minimize such limitations and develop advanced processes, such as composite membranes. Among the most recent and promising materials investigated for incorporation into membranes, graphene oxide stands out. The incorporation of this into the polymer matrix of membranes confers unique properties, such as greater durability, resistance and antifouling capacity. The addition of graphene oxide can increase filtration capacity and decrease pore size, allowing compounds with low molecular weight to be retained. Furthermore, adding more than one material can represent different characteristics of these membranes. Polyethylene glycol is a low molecular weight polymer and can bring benefits to membrane structure, such as increased porosity, permeate flux and hydrophilicity. The general objective of this study was to develop polymer composite membranes containing graphene oxide and polyethylene glycol for the separation process of caffeine, sodium diclofenac and amoxicillin dispersed in water. Membranes were synthesized, characterized and evaluated for efficiency in removing contaminants. The work showed that the addition of graphene oxide improved the structure of the membranes, reducing the pore size, increasing the selectivity and permeability. The addition of polyethylene glycol increased porosity, pore size and permeate flux. On the other hand, it reduced the tensile strength and rejection of caffeine, sodium diclofenac and amoxicillin contaminants. The addition of materials altered the morphology of the membranes through larger cavities and wider channels. It also observed an increase in roughness through the incorporation of graphene oxide and a reduction with the addition of polyethylene glycol. Membrane permeability increased from 0.6156 L/h.m².bar to 4.5373 L/h.m².bar after the addition of graphene oxide and polyethylene glycol. The hydraulic flow of the synthesized membranes reached 37.81 L/h.m².bar. It can be concluded that the structure and porosity, as well as the rejection of contaminating pharmaceuticals, were directly influenced by the incorporation of graphene oxide and polyethylene glycol into the membranes. Rejections of up to 80.6% of caffeine, 66% of diclofenac sodium and 87.33% of amoxicillin were observed for the polymeric membrane with the addition of addition of 1.5% of graphene oxide. This can be considered promising for the removal of emerging contaminants from water.

Keywords: Mixed matrix membranes; Caffeine; Diclofenac; Amoxicillin; Polymeric membranes; Advanced water treatment.

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO I: Introdução	15
	Referências	18
2	CAPÍTULO II: Revisão bibliográfica	21
1.	Princípios do processo de separação por membranas (PSM)	21
2.	Produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs)	27
2.1	Cafeína	29
2.2	Diclofenaco sódico	31
2.3	Amoxicilina	32
3.	Processos de separação por membranas na remoção de contaminantes emergentes	33
4.	Materiais para síntese de membranas	37
5.	Métodos para produção de membranas	39
6.	Membranas compósitas	43
7.	Tendências futuras do grafeno	47
8.	Polietilenoglicol (PEG)	51
	Referências	53
3	CAPÍTULO III: Abordagem bibliométrica das perspectivas e desafios dos processos de separação por membranas para remoção de contaminantes emergentes da água	69
4	CAPÍTULO IV: Síntese de membranas compósitas modificadas com óxido de grafeno e polietilenoglicol para remoção de contaminantes emergentes	71
1	Introdução	72
2	Materiais e Métodos	74
2.1	Materiais	74
2.2	Síntese e caracterização das membranas	74
2.2.1	Síntese	74
2.2.2	Caracterização	77
2.2.3	Porosidade aparente	78
2.2.4	Hidrofilicidade	79
2.2.5	Equipamento <i>labscale</i> de filtração	79
2.2.6	Fluxo de permeado	80
2.2.7	Remoção de sais e sacarose	81
2.3	Remoção de poluentes emergentes	81

2.4	Limpeza das membranas e tratamento de dados	82
3	Resultados e Discussão	82
3.1	Caracterização das membranas	82
3.1.1	Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	82
3.1.2	Caracterização física e mecânica	83
3.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	85
3.1.4	Microscopia de Força Atômica (AFM)	87
3.1.5	Hidrofilicidade	90
3.1.6	Fluxo hidráulico e permeabilidade	91
3.1.7	Remoção de sais e sacarose	93
3.2	Testes de remoção dos poluentes emergentes	94
4	Conclusão	98
	Referências	99
5	CAPÍTULO V: Artigos	106
1.	Artigos Publicados.....	106
2.	Artigos Submetidos	106
6	CAPÍTULO VI: Considerações finais	107
	ANEXOS.....	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquemática do sistema de tratamento de água por PSM	22
Figura 2: Efeito do pH da solução de alimentação nos grupos funcionais da superfície da membrana	23
Figura 3: Representação da origem dos PhACs e sua rota no meio ambiente	28
Figura 4: Morfologias características das membranas obtidas por inversão de fase.....	41
Figura 5: Representação esquemática da técnica de preparo de membranas por imersão-precipitação e transferência de massa entre o filme polimérico e o banho de precipitação	42
Figura 6: Estrutura de membranas compósitas.....	44
Figura 7: Diagramas esquemáticos das estruturas funcionais das membranas GO.....	45
Figura 8: Representação da estrutura molecular do (a) grafeno e do (b) GO.....	48
Figura 1: Representação do processo de síntese das membranas	76
Figura 2: Representação <i>labscale</i> utilizada nos processos de filtração	80
Figura 3: Espectros FTIR das membranas sintetizadas	83
Figura 4: Imagens em MEV da morfologia transversal das membranas produzidas. Aproximação de 3.000 (a), (c), (e) 14.000 (b), (d), (f) de membranas com diferentes matrizes. Membranas: (a) e (b) 0%GO_0%PEG; (c) e (d): 1,5%GO_0%PEG;	86
Figuras 5: AFM das membranas sintetizadas, em superfície tridimensional (a), (c), (e) e bidimensional (b), (d), (f). Membranas: (a) e (b) 0%GO_0%PEG; (c) e (d): 1,5%GO_0%PEG; (e) e (f): 1,5%GO_5%PEG	88
Figura 6: Ângulo de contato de diferentes membranas compósitas produzidas.....	90
Figura 7: Fluxo hidráulico das membranas sintetizadas.....	92
Figura 8: Rejeições de NaCl, MgSO ₄ e sacarose, em 5 bar, utilizando as membranas compósitas sintetizadas	94
Figura 9: Rejeição dos fármacos cafeína (a), diclofenaco (b) e amoxicilina (c) pelas diferentes membranas sintetizadas	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades e aplicações dos PSM	25
Tabela 2: Estudos recentes utilizando membranas para o tratamento de água.....	34
Tabela 3: Propriedades físico-químicas da cafeína	29
Tabela 4: Propriedades físico-químicas do diclofenaco sódico.....	31
Tabela 5: Propriedades físico-químicas da amoxicilina.....	33
Tabela 6: Métodos de produção de membranas e suas respectivas vantagens e desvantagens	39
Tabela 1: Concentrações dos materiais utilizados para a síntese das membranas.....	75
Tabela 2: Características físicas das membranas obtidas em diferentes condições experimentais	84
Tabela 3: Parâmetros de rugosidade de superfície das membranas preparadas obtidas a partir da análise de seis imagens de AFM de superfície escolhidas aleatoriamente.....	87
Tabela 4: Permeabilidade hidráulica das membranas sintetizadas.....	92

LISTA DE SIGLAS

AFM: Microscopia de Força Atômica
BSA: Albumina de Soro Bovino
CEs: Contaminantes Emergentes
CNT: Nanotubos de Carbono
DMAc: Dimetilacetamida
ED: Eletrodialise
EDCs: Desreguladores Endócrinos
EDR: Eletrodialise Reversa
ETA: Estação de Tratamento de Água
ETE: Estação de Tratamento de Efluentes
FO: Osmose Direta
FTIR: Infravermelho por transformada de Fourier
GNP: Nanoplasmas de Grafeno
GNP: Nanoplasmas de Grafeno
GO: Óxido de Grafeno
MBR: Biorreator de Membrana
MD: Membrana de Destilação
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
MF: Microfiltração
MMM: Membranas de Matriz Mista
PSM: Processo de Separação por Membranas
MWCO: Corte de Massa Molecular
NF: Nanofiltração
PAN: Poliácridonitrila
PDS: Peroxodissulfato
PEG: Polietilenoglicol
PES: Polietersulfona
PhACs: Compostos Farmacêuticos Ativos
PP: Polipropileno
PPCPs: Produtos Farmacêuticos e de Cuidado Pessoal
PSF: Polissulfona
PTFE: Politetrafluoretileno
PVDF: Fluoreto de Polivinilideno
PVP: Polivinilpirrolidona
rGO: Óxido de Grafeno Reduzido
RO: Osmose Reversa
UF: Ultrafiltração

1 CAPÍTULO I: Introdução

A descarga de efluentes em cursos de água contribui para o impacto de sua qualidade, o que reflete na segurança e saúde públicas (STYLIANOU et al., 2015; OGUN et al., 2023). Estes efluentes originam de diversas fontes antropogênicas, como indústrias, agricultura, mineração e residências (ALI et al., 2019).

A poluição global da água com contaminantes orgânicos persistentes continua sendo um dos grandes desafios do século XXI (PÉREZ-LUCAS et al., 2023). Devido a potenciais distúrbios causados por sua composição química no sistema reprodutivo animal e em seres humanos, os desreguladores endócrinos (EDCs) vêm ganhando atenção especial na busca de tratamentos eficientes para removê-los de águas residuais, evitando a contaminação dos corpos hídricos (MAIA e DEZOTTI, 2007; DU PLESSIS et al., 2023). Autores relatam até mesmo a associação destes contaminantes com doenças como o câncer (DU PLESSIS et al., 2023). Os EDCs podem ser classificados em: substâncias sintéticas chamadas de xenoestrogênios (pesticidas, alquilfenóis, ftalatos, bifenilas policloradas, agentes farmacêuticos, bisfenol); androgênios e fitoestrogênios (AQUINO et al., 2013). De modo geral, esses micropoluentes ambientais denominam-se de contaminantes emergente (CEs) e vêm causando preocupação crescente nos últimos anos (WU, et al., 2023).

Quantidades consideráveis de produtos farmacêuticos são usadas na medicina humana e veterinária, não sendo removidos com eficiência durante os tratamentos convencionais de águas residuais (ETE) e acabam sendo despejados em sistemas de água doce e, até mesmo, em culturas agrícolas (PÉREZ-LUCAS et al., 2023). Portanto, é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para assegurar a remoção desses compostos da água. Conseqüentemente, há uma clara necessidade de minimizar esse problema por meio de tecnologias com viabilidade técnica, econômica e ambiental.

Em sistemas de tratamento de água e efluentes, os processos de separação por membranas (PSM) apresentam vantagens significativas em comparação com outras tecnologias usadas para remoção de CEs. Esse processo vem sendo amplamente utilizado em um elevado número de aplicações (XIA et al., 2023), produzindo permeados de alta qualidade, sem a formação de subprodutos tóxicos ou metabólitos (KIM et al., 2018). Essa tecnologia atua transferindo os contaminantes de uma fase diluída para uma concentrada. Diversos estudos utilizando membranas para a remoção de produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs) vêm sendo desenvolvidos (TAHERAN et al., 2016; GARCIA-IVARS et al., 2017; MENDEZ et al., 2017;

ALONSO et al., 2018; COUTO et al., 2018; LOPERA et al., 2019; EGEEA-CORBACHO, et al., 2019; OUYANG, et al., 2019; MORONE, et al., 2019; LIU et al., 2023; CHEN et al., 2023).

A tecnologia de membranas tem sido estudada nos últimos anos para isolar micropoluentes de águas residuais em reatores e em sistema de água natural (PÉREZ-LUCAS et al., 2023). Contudo, há lacunas quanto a eficiência dos PSM a serem sanadas para o uso em CEs (CADORE et al., 2020). Alguns fatores diminuem a eficiência ou durabilidade das membranas. Entre estes, destacam-se a incrustação, a colmatagem, a hidrofobicidade e a resistência das membranas (CIFUENTES-CABEZAS, et al., 2023). Assim, há a necessidade de desenvolver-se avanços nos materiais e processos utilizados para síntese de membranas.

Visando alcançar melhorias nas propriedades das membranas, constantes esforços foram realizados na modificação química de suas superfícies. Contudo, poucas soluções satisfatórias foram alcançadas (URSINO et al., 2018). Com isso, as nanotecnologias surgem como um processo inovador, aumentando a abrangência de aplicações para melhorias nos processos de tratamento de água. As membranas nanocompósitas possuem nanopartículas dispersas em suas matrizes, podendo ser utilizadas em estudos para processos avançados de separação de gases e líquidos (URSINO et al., 2018). O óxido de grafeno é um exemplo de nanomaterial de ampla aplicabilidade.

As membranas são barreiras seletivas que separam duas fases (o permeado e o concentrado), são sistemas atérmicos e que utilizam o gradiente de pressão como força motriz. Estes ainda possuem fragilidades a serem melhoradas para maior aplicabilidade, com isso a síntese de materiais provenientes do grafite, como o óxido de grafeno (GO), tem sido alvo de estudos para aplicação em PSM, devido às suas inúmeras propriedades e características, tais como solubilidade adequada, boa condutividade, alta área de superfície, biocompatibilidade, além de ser um recurso abundante e econômico. O GO, quando incorporado em matrizes de membranas tem ganhado destaque e relevância, com rápido crescimento na literatura científica. Através da síntese de materiais compósitos, com propriedades distintas, possibilita-se o desenvolvimento de um novo material, com características avançadas e desejáveis, com potencial de sanar a demanda atual de tratamento de água.

Desta forma, a incorporação de aditivos adequados à matriz de membranas pode melhorar o seu desempenho na rejeição de solutos e permeabilidade em água (YUNOS et al., 2014). Entre esses aditivos, destacam-se polímeros de baixa massa molecular e solubilidade em água, a exemplo do polietileno glicol (PEG) e da polivinilpirrolidona (PVP), os quais desempenham melhorias na permeabilidade, hidroflicidade e porosidade das membranas (ZHU et al., 2017,

YUNOS et al., 2014; BASRI, ISMAIL, IZIZ, 2011). Ao adicionar um ou mais materiais combinados à matriz de membranas é possível controlar o tamanho dos poros, desenvolvendo um material com características inovadoras.

Com isso, essa tese aborda uma estratégia para obter avanços em PSM, tais como melhorias estruturais, aumento da seletividade, permeabilidade, resistência, redução da incrustação, através da adição de GO e PEG à matriz de polissulfona (PSF). As membranas de PSF possuem boa resistência mecânica, alta resistência ao calor e elevada estabilidade química (BELLINCANTA et al., 2011). O objetivo geral do presente trabalho foi desenvolver membranas compósitas para a aplicação na rejeição de CEs em meio aquoso. Os objetivos específicos incluem:

- a) Avaliar os efeitos da concentração de GO e PEG adicionadas a matriz polimérica (PSF), por meio de caracterizações morfológicas, mecânicas e de propriedades de transporte;
- b) Avaliar o desempenho das membranas sintetizadas para separação dos CEs caféina, diclofenaco sódico e amoxicilina em meio aquoso;
- c) Avaliar os mecanismos de remoção destes contaminantes através das membranas.

A temática sobre desenvolvimento de novos materiais e sua caracterização para uso na remoção de fármacos em solução aquosa e em efluente sintético, bem como a compreensão dos mecanismos de separação utilizando membranas, está inserida na linha de pesquisa “Desenvolvimento de processos aplicados ao tratamento de ar, água, efluentes e solos” do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental (PPGEng), sendo o estudo desenvolvido no Laboratório de Operações Unitárias da Universidade de Passo Fundo. Busca-se uma melhor interação entre o ecossistema e a sociedade, contribuindo para o alcance dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU), especialmente o ODS 6 (água potável e saneamento) e ODS 14 (vida na água).

O desenvolvimento da presente tese está organizado através dos seguintes capítulos:

- a) Capítulo I: apresenta a introdução do trabalho;
- b) Capítulo II: apresenta a revisão da literatura contendo os principais tópicos que englobam a temática do trabalho;
- c) Capítulo III: apresenta o artigo de revisão publicado na Revista *Water Science and Technology* (Qualis: A3, Fator de Impacto: 2,43), o qual objetivou abordar uma ampla revisão sobre a remoção de contaminantes emergentes através de processos de separação por membranas;

- d) Capítulo IV: apresenta o artigo contendo os resultados da pesquisa, no qual objetivou-se o estudo e avaliação de membranas compósitas sintetizadas, bem como as rejeições dos contaminantes da água;
- e) Capítulo V: apresenta informações sobre os artigos publicados e submetidos durante o doutorado;
- f) Capítulo VI: apresenta as considerações finais do trabalho.

Referências

ALI, Imran et al. Graphene based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater. **Environment international**, v. 127, p. 160-180, 2019.

ALONSO, J. Jaime Sadhwani et al. Removal of ciprofloxacin from seawater by reverse osmosis. **Journal of environmental management**, v. 217, p. 337-345, 2018.

AQUINO, Sérgio Francisco de; BRANDT, Emanuel Manfred Freire; CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupters in sewage treatment plants: literature review. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, p. 187-204, 2013.

BASRI, Hatijah; ISMAIL, Ahmad Fauzi; AZIZ, Madzlan. Polyethersulfone (PES)–silver composite UF membrane: Effect of silver loading and PVP molecular weight on membrane morphology and antibacterial activity. **Desalination**, v. 273, n. 1, p. 72-80, 2011.

CADORE, Jéssica Stefanello et al. Bibliometric approach to the perspectives and challenges of membrane separation processes to remove emerging contaminants from water. **Water Science and Technology**, v. 82, ed. 9, 2020.

CHEN, Li et al. Peroxymonosulfate activated by composite ceramic membrane for the removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) mixture: Insights of catalytic and noncatalytic oxidation. **Water Research**, v. 229, p. 119444, 2023.

CIFUENTES-CABEZAS, Magdalena et al. Deep Study on Fouling Modelling of Ultrafiltration Membranes Used for OMW Treatment: Comparison Between Semi-empirical Models, Response Surface, and Artificial Neural Networks. **Food and Bioprocess Technology**, p. 1-21, 2023.

COUTO, Carolina Fonseca; LANGE, Lisete Celina; AMARAL, Miriam Cristina Santos. A critical review on membrane separation processes applied to remove pharmaceutically active compounds from water and wastewater. **Journal of water process engineering**, v. 26, p. 156-175, 2018.

DU PLESSIS, Manisha et al. The impact of endocrine disrupting compounds and carcinogens in wastewater: Implications for breast cancer. **Biochimie**, 2023.

EGEA-CORBACHO, Agata; RUIZ, Santiago Gutiérrez; ALONSO, José María Quiroga. Removal of emerging contaminants from wastewater using nanofiltration for its subsequent reuse: Full-scale pilot plant. **Journal of Cleaner Production**, v. 214, p. 514-523, 2019.

GARCIA-IVARS, Jorge et al. Removal of pharmaceutically active compounds using low-pressure membrane processes. **Desalination and Water Treatment**, v. 69, p. 252-260, 2017.

KIM, Sewoon et al. Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 896-914, 2018.

LIU, Jianing et al. Removal of Typical PPCPs by Reverse Osmosis Membranes: Optimization of Treatment Process by Factorial Design. **Membranes**, v. 13, n. 3, p. 355, 2023.

LOPERA, Agata Egea-Corbacho; RUIZ, Santiago Gutiérrez; ALONSO, José María Quiroga. Removal of emerging contaminants from wastewater using reverse osmosis for its subsequent reuse: pilot plant. **Journal of Water Process Engineering**, v. 29, p. 100800, 2019.

MAIA, D.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

MENDEZ, Erika et al. Emerging pollutant treatments in wastewater: Cases of antibiotics and hormones. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 52, n. 3, p. 235-253, 2017.

MORONE, Amruta; MULAY, Prajakatta; KAMBLE, Sanjay P. Removal of pharmaceutical and personal care products from wastewater using advanced materials. In: **Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology**. Butterworth-Heinemann, 2019. p. 173-212.

OGUN, Mautin Lawrence et al. Abattoirs: The Hidden Sources of Plants' Heavy Metals and Other Pollutants in Lagos, Nigeria. 2023.

OUYANG, Zhiyu et al. A dually charged nanofiltration membrane by pH-responsive polydopamine for pharmaceuticals and personal care products removal. **Separation and Purification Technology**, v. 211, p. 90-97, 2019.

PÉREZ-LUCAS, G. et al. Removal of Contaminants of Emerging Concern from a Wastewater Effluent by Solar-Driven Heterogeneous Photocatalysis: A Case Study of Pharmaceuticals. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 234, n. 1, p. 55, 2023.

STYLIANOU, Stylianos K. et al. Novel water treatment processes based on hybrid membrane-ozonation systems: a novel ceramic membrane contactor for bubbleless ozonation of emerging micropollutants. **Journal of Chemistry**, v. 2015, 2015.

TAHERAN, Mehrdad et al. Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. **Science of the Total Environment**, v. 547, p. 60-77, 2016.

URSINO, Claudia et al. Progress of nanocomposite membranes for water treatment. **Membranes**, v. 8, n. 2, p. 18, 2018.

WU, Yan et al. Organic contaminants of emerging concern in global estuaries: Environmental occurrence, fate, and bioavailability. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 4, p. 550-575, 2023.

XIA, Shiyang et al. Review of the recent advances in the prevention, treatment, and resource recovery of acid mine wastewater discharged in coal mines. **Journal of Water Process Engineering**, v. 52, p. 103555, 2023.

YUNOS, Muhamad Zaini et al. Studies on fouling by natural organic matter (NOM) on polysulfone membranes: Effect of polyethylene glycol (PEG). **Desalination**, v. 333, n. 1, p. 36-44, 2014.

ZHU, Lijing et al. Negatively charged polysulfone membranes with hydrophilicity and antifouling properties based on in situ cross-linked polymerization. **Journal of colloid and interface science**, v. 498, p. 136-143, 2017.

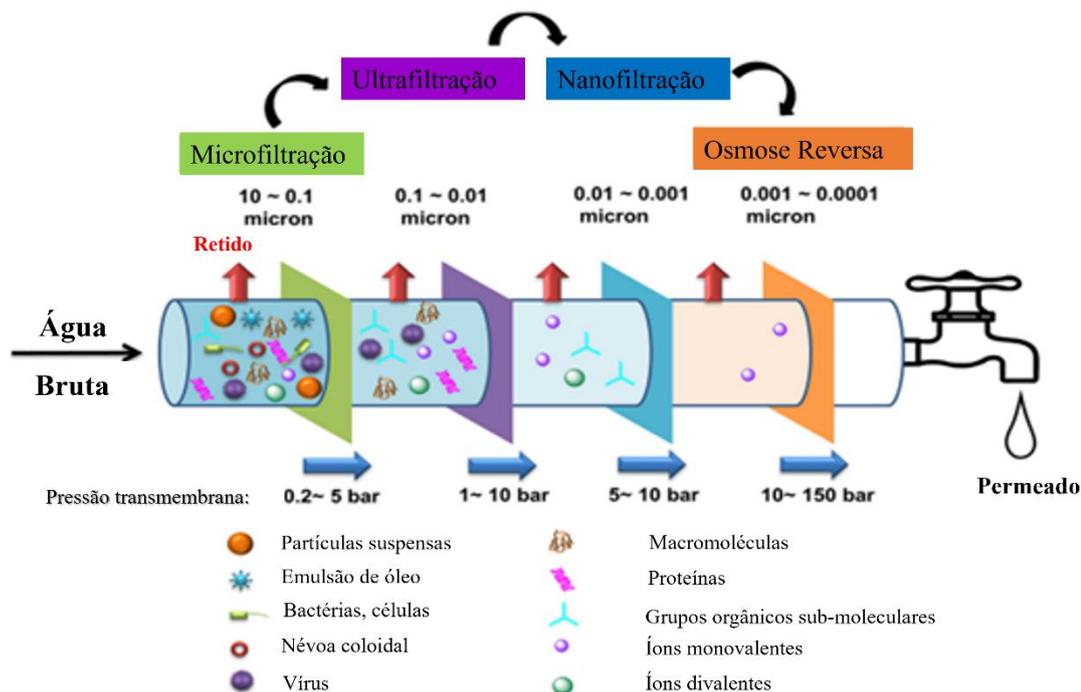
2 CAPÍTULO II: Revisão bibliográfica

A revisão da literatura foi realizada com o objetivo de apresentar o estado da arte envolvendo PSM, suas principais características, possibilidades e aplicações em sistemas de tratamento de água e efluentes. Para isso, foram revisados estudos sobre CEs, os tipos de membranas existentes, características das membranas compósitas, atuação e estudos recentes sobre GO em membranas, além das perspectivas futuras dessa tecnologia.

1. Princípios do processo de separação por membranas (PSM)

O uso da pressão como força motriz é uma das tecnologias utilizadas para a purificação da água. As membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz são classificadas como microfiltração (MF) ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (RO) (POWER et al., 2018; XIA et al., 2023). A membrana impõe barreiras à passagem de diferentes poluentes e são capazes de remover microrganismos, partículas em suspensão, material coloidal ou sólidos dissolvidos. Assim, o sistema atua no transporte dos contaminantes através das membranas, formando uma barreira de bloqueio aos contaminantes, atuando através de diversos mecanismos de separação. Consiste em um sistema físico, operando sem aquecimento e com alto controle seletivo, sendo estas características algumas de suas vantagens em comparação a outros métodos (HABERT, 2006; ALONSO et al., 2018). O PSM possui operação simples, além de permitir projetos compactos, que não exigem grande área de implementação, possibilitando a combinação com outros métodos de tratamento. Além disso, não há a necessidade do uso de produtos aditivos no processo (RODRÍGUEZ et al., 2006; MULDER, 2012; GRZEGORZEK; WARTALSKA; KAŻMIERCZAK, 2023.). A Figura 1 apresenta um esquema do sistema de tratamento de água através de PSM.

Figura 1: Esquemática do sistema de tratamento de água por PSM



Fonte: Adaptado de Liao et al. (2018).

Em decorrência das aplicações a que se destinam, as membranas podem apresentar diferentes morfologias, sendo classificadas em densas ou porosas. A superfície da membrana em contato com a solução a ser permeada é o que define esta classificação. Em processos com membranas porosas a capacidade seletiva relaciona-se diretamente ao tamanho dos poros das membranas e ao tamanho das espécies presentes. Este é o caso de processos de MF e UF. Assim, quanto maior a porosidade da membrana e o tamanho dos poros, maior quantidade de água essa membrana poderá transportar (SARASWATHI et al., 2019).

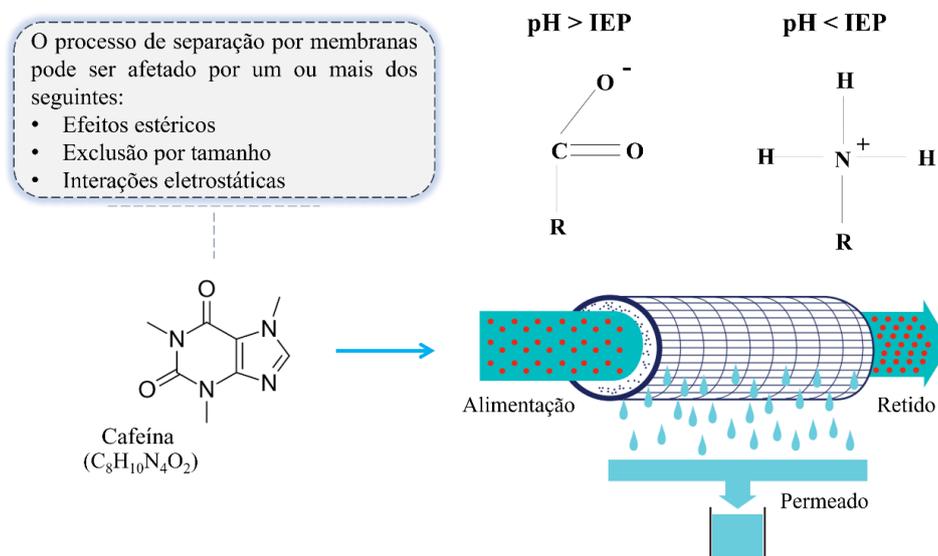
Nos processos que utilizam membranas densas, a capacidade seletiva está relacionada à diferença na velocidade de transporte da água em relação aos contaminantes que se deseja remover, conceito de energia interna total do concentrado e do permeado (natureza termodinâmica) além da difusão das espécies através do filme polimérico (natureza cinética). As membranas de RO, por exemplo, possuem uma camada densa sobre um suporte poroso, que lhe proporciona alta seletividade (HABERT, 2006). Deste modo, a escolha da membrana ideal está diretamente relacionada às espécies químicas que se deseja remover.

O tamanho dos poros não é o único fator responsável pelo processo de separação por membranas. Entre a superfície da membrana e os solutos podem ocorrer interações eletrostáticas e efeitos estéricos, trazendo grande influência e maior eficiência ao processo de

separação (HEBERER, REDDERSEN, MECHLINSKI, 2002; GARCIA-IVARS et al., 2017a; GARCIA-IVARS et al., 2017b). O pH também pode ser um grande contribuinte, já que o seu comportamento afeta a hidrofobicidade e a solubilidade das substâncias (LICONA et al., 2018). Quando o soluto é principalmente hidrofóbico ou possui fortes características de ligação de hidrogênio, este pode ser rapidamente adsorvido na membrana (XIE et al., 2012; LI et al., 2013).

Rigueto et al. (2020) estudaram o comportamento no PSM para a remoção de cafeína da água, de acordo com a Figura 2. Quando a solução possui pH maior que o ponto isoelétrico (EIP) da membrana, tem-se a desprotonação dos grupos carboxila, gerando uma superfície com carga negativa (desprotonação dos grupos carboxila na superfície da membrana). Da mesma forma, quando a solução possui pH baixo, há uma superfície com carga positiva (protonação dos grupos amido na superfície da membrana) (NICOLINI et al., 2016; RIGUETO et al. 2020), o que interfere no processo de separação dos contaminantes. Este fenômeno é uma característica de qualquer composto orgânico, cuja afinidade pela água é função do pH. O efeito poderá ser intensificado conforme o material.

Figura 2: Efeito do pH da solução de alimentação nos grupos funcionais da superfície da membrana



Fonte: Adaptado de Rigueto et al. (2020).

Técnicas de purificação de água utilizando membranas vêm sendo mundialmente investigadas. Entre outros motivos, isso se deve à elevada capacidade de retenção de moléculas muito pequenas. Com isso, estudos com membranas vêm ganhando espaço e importância em

comparação às demais tecnologias para o tratamento de contaminantes ambientais (GEISE et al., 2010). A purificação das águas por PSM ocorre na separação da solução de alimentação em duas fases: o permeado e o concentrado. O permeado é todo componente capaz de atravessar a membrana, enquanto o concentrado é a parte retida na mesma (HABERT, 2006). Nesta fração concentrada encontram-se os compostos rejeitados, contendo os CEs.

Devido a uma série de vantagens, os PSM foram considerados aplicáveis em escala industrial a partir de 1979, com os primeiros sistemas utilizando membranas compósitas de policarbonato e silicone (HABERT, 2006). Atualmente diversos fabricantes disputam o mercado de produção de membranas, ofertando diferentes especificidades. Entre as principais vantagens dos PSM está a seletividade, a separação de compostos termolábeis e a simplicidade de operação e escalonamento (HABERT, 2006), resultando em permeados de alta qualidade, sem a formação de subprodutos tóxicos ou metabólitos (KIM et al., 2018).

Para sistemas com PSM, três aspectos são fundamentais: a seleção do material, a preparação da membrana e as configurações do módulo permeador. As membranas também podem ser preparadas em modelos variados, como planas, fibras ocas e tubulares. A escolha da preparação das membranas varia de acordo com o processo de separação a que se destinam (HABERT, 2006).

Membranas de NF vêm sendo consideradas uma tecnologia confiável e acessível para a purificação de água de fontes não convencionais, tais como águas salobras, águas superficiais contaminadas e águas residuais. Além disso, os sistemas que utilizam NF são considerados de menor custo operacional em relação a sistemas que utilizam RO, devido à pressão requerida nos sistemas com NF ser menor do que em RO (XIA et al., 2023). Ainda que muitas pesquisas sobre os mecanismos de transporte de solutos nas membranas (interação eletrostática, interação hidrofóbica e exclusão de partículas) venham sendo desenvolvidas, para aprimoramento da técnica são necessários mais estudos sobre o mecanismo afetado pelas propriedades do soluto, os parâmetros da membrana, os parâmetros de água de alimentação e os parâmetros operacionais (NGHIEM et al., 2010; SIMON et al., 2012; YÜKSEL et al., 2013), buscando a eficiência e durabilidade das membranas.

Conforme a composição química e o tipo de processo, os materiais das membranas podem variar vastamente. Contudo, o objetivo da produção de membranas é sempre alcançar um material ideal, o qual proporcione resistência mecânica e química, mantenha alto fluxo e seja seletivo para o componente de permeado desejado. Esses dois últimos são mutuamente contrários, pois atingir uma alta seletividade é normalmente possível utilizando membranas

com poros pequenos, impedindo, portanto, um alto fluxo hidráulico. Além disso, a resistência da membrana está diretamente relacionada à sua espessura. Deste modo, as características ideais da estrutura física das membranas devem conter: fina camada de material, pequena faixa de tamanho de poros e alta porosidade (JUDD, JEFFERSON, 2003; HE et al., 2023).

As membranas caracterizam-se, ainda, quanto ao sistema operacional, podendo ser de escoamento tangencial ou filtração frontal. Na filtração de escoamento tangencial a solução realiza um fluxo paralelo à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente. Já em processos de filtração frontal, o permeado percorre através da membrana e o soluto é retido na superfície da mesma (HABERT, 2006). Deste modo, a escolha das configurações de módulo influenciará no fluxo do permeado. Na Tabela 1 estão expostos as principais propriedades e aplicações dos PSM que utilizam o gradiente de pressão como força motriz.

Tabela 1: Propriedades e aplicações dos PSM

Processo	Tamanho dos poros (nm)	Força Motriz (ΔP)	Material Retido	Principais Aplicações
Microfiltração (MF)	100 à 10.000	Até 3 bar	Sólidos em suspensão; Bactérias	- Esterilização bacteriana; - Esterilização de líquidos e gases; - Aplicações na medicina, biotecnologia e purificação de fluidos.
Ultrafiltração (UF)	1 à 100	2 à 10 bar	Macromoléculas; Colóides	- Recuperação de óleos e pigmentos; - Recuperação de proteínas do soro do leite; - Concentração de gelatina; - Produção de queijo; - Tratamento de água.
Nanofiltração (NF)	0,5 à 2	2 à 25 bar	Sais bivalentes solúveis e em suspensão (moléculas de massa molar média)	- Purificação de resinas; - Separação de: polissacarídeos, enzimas, açúcares simples e orgânicos - Remoção de compostos orgânicos.
Osiose reversa (RO)	< 1	10 à 80 bar	Todo material solúvel em suspensão (moléculas de baixa massa molar)	- Dessalização de água; - Sais inorgânicos; - Pequenas moléculas orgânicas como glicose.

Fonte: Adaptado de Habert *et al.* (2006) e Xia *et al.* (2023).

Entre os desafios observados nos PSM, a incrustação e a colmatação, referem-se a processos diferentes, mas ambos podem levar à diminuição da eficiência da membrana. A incrustação (*fouling*) pode ser observada quando há variação continuada do fluxo de permeado com o tempo, sendo provocado pelas alterações na membrana provocada pelas espécies presentes na solução processada. Alguns fenômenos contribuem para a incrustação: adsorção das moléculas de soluto na superfície das membranas e/ou no interior de seus poros; entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão; depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana, com formação de uma torta de filtração. Solutos com baixa massa molecular, como sais, por exemplo, podem atingir o limite de solubilidade e precipitarem na superfície da membrana (HABERT et al., 2006).

A colmatação pode estar relacionada ao recobrimento da superfície ou poros da membrana por diferentes tipos de materiais, geralmente compostos orgânicos, como óleos, ou outras substâncias hidrofóbicas, que sedimentam na superfície das membranas, reduzindo a permeabilidade e aumentando a resistência hidráulica. A colmatação impede o fluxo adequado de fluido através da membrana e pode acontecer quando as partículas se acumulam nos poros da membrana e formam um bolo denso ou uma camada sólida que bloqueia a passagem do fluido. Em resumo, enquanto a incrustação é causada pela acumulação de substâncias dissolvidas na água, a colmatação é causada pelo acúmulo de partículas sólidas nos poros da membrana. Ambas podem reduzir a eficiência da membrana e exigem limpeza ou substituição da membrana para manter a eficiência da filtração.

Entre as vantagens dos processos com membranas destaca-se a facilidade no aumento de capacidade, a fácil integração com outros processos de tratamento, a independência das condições ambientais, a possibilidade de remoção simultânea de contaminantes solúveis e microrganismos e, o mais importante, sem formação de subprodutos. Entre as desvantagens dos sistemas de membrana convencionais estão a formação de depósitos, a vida útil e o alto consumo de energia (SINHA; PURKAIT, 2013). Frente a isso, estudos tem incentivado o uso de energias renováveis (BAÚ et al., 2022) para operação de membranas, e a reciclagem destas (SEIBEL et al., 2021). Além disso, nos últimos anos, visando reduzir limitações, a aplicação de nanomateriais na matriz de membranas poliméricas tem sido amplamente considerada como promissora. Assim, a nanotecnologia, devido às suas inúmeras e significativas vantagens, pode trazer novas possibilidades no desenvolvimento de membranas (TELI et al., 2012; CADORE et al., 2020).

2. Produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs)

Os produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs) englobam os compostos farmacêuticos ativos (PhACs) e uma vasta variedade de produtos utilizados para manter a saúde e higiene pessoal. Os produtos farmacêuticos incluem medicamentos prescritos e de venda livre, enquanto os produtos de cuidado pessoal incluem itens como sabonetes, xampus, cremes hidratantes, desodorantes e protetores solares. Quando descartados de forma inadequada esses produtos podem contribuir para a poluição ambiental (ZHANG et al., 2023).

Os produtos de cuidado pessoal, em particular, podem conter ingredientes químicos que não são facilmente biodegradáveis, como conservantes e fragrâncias, e podem causar danos ambientais se não forem tratados corretamente. Os produtos farmacêuticos, por sua vez, podem acabar no meio ambiente quando não são descartados corretamente, como quando são descartados em bacia sanitária ou no lixo comum. Eles também podem acabar nos corpos d'água por meio do descarte inadequado de resíduos industriais e hospitalares, prejudicando a vida marinha e os ecossistemas.

Ainda, estes compostos podem ser excretados após serem parcialmente metabolizados pelo organismo humano e animal. A ocorrência de CEs no meio ambiente é considerada uma ameaça à saúde humana e aos ecossistemas aquáticos. Esses micropoluentes entram no meio ambiente através de ações antrópicas e têm sido identificados na superfície, solo, resíduos e até mesmo na água potável, em quantidades que variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Atualmente, a poluição do ciclo global da água com poluentes orgânicos persistentes continua sendo um dos grandes desafios do século XXI (PÉREZ-LUCAS et al., 2023).

A presença de PhACs em águas residuais tem gerado grande preocupação quanto aos seus efeitos no meio ambiente e para a saúde humana, pois os processos de tratamento convencionais de água e efluentes não são suficientes para removê-los (SANTOS et al., 2020). Os PhACs encontrados em corpos d'água podem ser derivados de diversas fontes, tais como hospitais, indústrias farmacêuticas, excreções animais (principalmente pecuária) e, sobretudo, pela excreção humana. Esses compostos acabam também atingindo corpos d'água utilizados para consumo humano. As ETEs são vistas como a principal barreira para evitar a contaminação do meio ambiente por PhACs (WATKINSON, et al., 2009; SARAVANAN, et al., 2014).

Estrutura instável e complexas, baixa volatilidade e concentração, hidrofobicidade diferente entre os compostos são características dos PhACs, o que causa persistência em água e torna a remoção um grande desafio (ARCHER, et al., 2017). Santos et al. (2020) realizaram

estudo sobre a ocorrência e a avaliação do risco de PhACs em sistemas de abastecimento de água no Brasil. Os autores monitoraram quatro estações de tratamento de água (ETAs) em diferentes regiões do país, contemplando diferentes cenários, e concluíram que a contaminação por PhACs é uma realidade nas águas superficiais brasileiras, pois a presença de PhACs foi observada em todos os sistemas de abastecimento de água avaliados.

A contaminação de água por PhAC pode ser mais grave em países em desenvolvimento, como o Brasil, especialmente devido ao tratamento de efluentes limitado ou inexistente. Em alguns casos, esse esgoto é lançado diretamente nos rios sem qualquer tratamento. Além disso, devido aos precários serviços de saúde em países subdesenvolvidos e em desenvolvimento, as pessoas, muitas vezes, fazem uso de PhACs sem prescrições médicas, resultando em maior consumo quando comparado a países desenvolvidos (SOUZA, 2016). A Figura 3 representa a origem dos PhACs e sua rota no meio ambiente.

Figura 3: Representação da origem dos PhACs e sua rota no meio ambiente



Fonte: Adaptado de Gogoi et al. (2018).

Processos como coagulação, floculação, filtração e cloração, geralmente não possuem eficiência na remoção de PhACs (HUERTA-FONTELA, GALCERAN; VENTURA, 2011; SIMAZAKI, et al., 2015), enquanto tecnologias de tratamento avançadas, como a ozonização, adsorção com carvão ativado e PSM têm sido aplicados com sucesso (HUERTA-FONTELA, GALCERAN; VENTURA, 2011; KIMURA; HARA; WATANABE, 2005; MESTANKOVA, et al., 2012; TAHERAN, et al., 2016; WANG, et al., 2018). A combinação de métodos

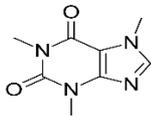
convencionais e avançados apresenta-se como uma ótima alternativa para a remoção eficiente de PhAC (SANTOS et al., 2020).

Dentre os fármacos amplamente utilizados pela população em geral, destacam-se a cafeína, a amoxicilina e o diclofenaco sódico. Assim como os demais CEs, estes produtos adentram os corpos d'água quando não há um adequado tratamento de efluentes. Os PSM podem contribuir efetivamente para a remoção desses contaminantes de baixa massa molecular, conferindo qualidade e confiabilidade na água tratada. Devido as suas diferentes especificidades, sobretudo nas massas moleculares, estes três produtos foram selecionados para o estudo, a fim de averiguar a eficiência das membranas sintetizadas frente a variados compostos químicos.

2.1 Cafeína

A cafeína (1,3,7-Trimethylpurine-2,6-dione) é um ingrediente comum em produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal, como analgésicos, anti-inflamatórios, suplementos alimentares e produtos para cuidados com a pele e cabelo. Na área da saúde, a cafeína pode ser usada como estimulante, pois ajuda a aliviar a fadiga e a sonolência, além de melhorar a concentração e o desempenho cognitivo. Na indústria de cuidado pessoal, a cafeína pode ser usada em produtos para ajudar a reduzir a aparência de celulite e melhorar a aparência da pele (RIGUETO et al., 2020). A Tabela 3 apresenta as principais propriedades físico-químicas da cafeína.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas da cafeína

Cafeína	
Fórmula	$C_8H_{10}N_4O_2$
Estrutura Molecular	
Classe Terapêutica	Estimulante
Log Kow	-0,04 a 0,01 (hidrofílico)
Massa Molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	194,19
pKa	5,3 a 14
Solubilidade ($g \cdot L^{-1}$)	20
Momento Dipolar (D)	3,40

Fonte: Adaptado de Rigueto et al. (2020).

A cafeína é considerada um alcaloide vegetal neuroativo, semelhante à purina, atuando como estimulante do sistema nervoso central (SEBASTIÃO; RIBEIRO, 2009). Como um dos PPCPs mais comuns, a cafeína é encontrada em cerca de 60 espécies de plantas na natureza, especialmente em plantas de café, chá e cacau, e é considerado benéfica para a saúde humana, tornando-se um dos estimulantes mais consumidos no mundo (KOREKAR; KUMAR; UGALE, 2020). Depois de ser absorvido pelo corpo humano, mais de 90% da cafeína é eliminada pela urina e fezes, resultando em sua concentração em águas residuais e no ambiente aquático natural, podendo ser utilizado como um rastreador de águas residuais (BEN et al., 2018, WANG et al., 2022). O consumo global de cafeína resulta em sua constante presença em cursos d'água, o que gera crescentes preocupações relacionadas aos riscos associados (VULIN, et al., 2022; ZHANG et al., 2023).

Este PPCP pode afetar negativamente a saúde humana e a vida aquática. Devido à estabilidade da cafeína e alta solubilidade em água (MARASCO JÚNIOR et al., 2019; FROEHNER et al., 2011), este é considerado um bom indicador de contaminação da água (FROEHNER et al., 2010). Os métodos de tratamento de água convencionais, como a filtração e a cloração, não são eficazes na remoção da cafeína da água. No entanto, há tecnologias emergentes que podem ser utilizadas para a remoção da cafeína em meio aquoso, como a adsorção com carvão ativado, processos com membranas e processos oxidativos avançados (RIGUETO et al., 2020).

Com base na alta solubilidade em água e no baixo Log Kow da cafeína, a biodegradação e a fotodegradação são os principais mecanismos de remoção da cafeína e de outros contaminantes emergentes (HIJOSA-VALSERO et al., 2010). A cafeína é relatada como tendo um alto momento de dipolo (TAVAGNACCO et al., 2016), que aumenta com a polaridade do meio solúvel (BENJAMINE et al., 2019). A carga positiva no átomo de nitrogênio interage eletrostaticamente com qualquer grupo funcional polarizado negativamente. Esta adsorção eletrostática é atribuída ao momento de dipolo (YAMAMOTO et al., 2019). Além disso, o momento dipolar da cafeína também pode afetar PSMs, pois moléculas com alto momento dipolar causam maior rejeição à medida que a concentração do soluto aumenta (SHIRLEY et al., 2014).

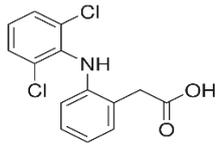
A desprotonação dos pares de elétrons solitários no átomo de nitrogênio das moléculas de cafeína ocorre na água quando o pH é maior que o pKa da molécula, resultando assim em uma molécula carregada positivamente. Além disso, o pH também pode afetar a hidrofobicidade e a solubilidade das substâncias (LICONA et al., 2018) e, conseqüentemente,

a separação da cafeína usando membranas é fortemente dependente do pH. Além disso, quando a matéria orgânica é principalmente hidrofóbica ou possui fortes características de ligação de hidrogênio, ela é facilmente adsorvida na superfície da membrana (XIE et al., 2012; LI et al., 2013) Assim, a cafeína exibe um mecanismo de separação adicional por adsorção (RIGUETO et al., 2020).

2.2 Diclofenaco sódico

Considerado como anti-inflamatório, antitérmico e analgésico, o diclofenaco ácido (2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]acético) e seus derivados são compostos com alta toxicidade (DANG et al., 2020; LU et al., 2020; PRIYAN et al., 2021), que já foram apontadas como causadoras de doenças em animais marinhos (BONNEFILLE et al., 2018). A toxicidade do diclofenaco pode ser amplificada pelo seu potencial de bioacumulação devido ao seu log Kow de 4,51 (PUBCHEM, 2023a), baixa biodegradabilidade (BONNEFILLE et al., 2018) e durabilidade de aproximadamente 8 dias em águas superficiais (TIXIER et al., 2003). A Tabela 4 apresenta propriedades físico-químicas do diclofenaco sódico.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas do diclofenaco sódico

Diclofenaco sódico	
Fórmula	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
Estrutura Molecular	
Classe Terapêutica	Anti-inflamatório, antitérmico e analgésico
Log Kow	4,51
Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	296,14
pKa	4,15
Solubilidade (g.L ⁻¹)	50
Momento Dipolar (D)	2,65

Fonte: Adaptado de Pubchem (2023a)

Devido à sua toxicidade, a União Europeia já encontrou evidências de que esta droga representa um risco direto e indireto ao meio aquático. Somado a isto tem-se o elevado consumo deste PPCP, estimado em $0,33 \pm 0,29$ g por pessoa por ano, e um consumo médio global anual

de 1.443 ± 58 t (ACUÑA et al., 2015; MACHADO et al., 2022). Portanto, por não serem totalmente removidos por tratamentos convencionais, os pesquisadores dedicaram-se a estudar técnicas de tratamento de água e efluentes para remoção desse contaminante (LU et al., 2020; SOPHIA e LIMA, 2018). Para isso, vários métodos podem ser destacados, incluindo separação por membranas (ACERO et al., 2017), ozonização (CAI; LIN, 2016) e adsorção (MACHADO et al., 2022).

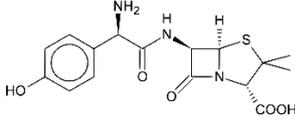
O diclofenaco sódico pode ser encontrado em fontes de água devido ao descarte inadequado de resíduos sólidos e líquidos contendo o medicamento. Por exemplo, as águas residuais de hospitais, clínicas e outras instalações de cuidados de saúde que tratam pacientes com diclofenaco sódico podem conter altas concentrações do medicamento. Além disso, o diclofenaco sódico pode ser excretado pelos seres humanos e animais em sua urina e fezes, o que pode levar a sua detecção em águas residuais. A agropecuária também pode contribuir com a presença de diclofenaco sódico na água, uma vez que o medicamento é utilizado em animais para tratar inflamações e dores. Ainda, pode ser encontrado em águas superficiais e subterrâneas próximas a instalações de produção de medicamentos e de tratamento de resíduos, quando mal gerenciados. Assim como a cafeína, a presença de diclofenaco sódico na água pode ser preocupante, pois afeta negativamente a saúde humana e a vida aquática (ACUÑA et al., 2015).

2.3 Amoxicilina

A amoxicilina ((2S,5R,6R)-6-[[[(2R)-2-amino-2-(4-hidroxifenil)acetil]amino]-3,3-dimetil-7-oxo-4-tia-1-azabicyclo[3.2.0]ácido heptano-2-carboxílico) é um antibiótico muito utilizado para prevenir e tratar infecções bacterianas (DIAS et al., 2023). Em humanos, a taxa metabólica da amoxicilina é baixa e cerca de 70 a 90% dessa droga é liberada no ambiente (VERMA et al., 2022). A exposição a antibióticos estimula a resistência bacteriana aos antibióticos e, conseqüentemente, pode causar ineficiência no tratamento de doenças e infecções causadas por bactérias (PEI et al., 2019). Nos últimos anos, a presença de antibióticos e seus fragmentos foi detectada no meio ambiente, especificamente na água potável (ZHONG et al., 2022), mares (GONZÁLEZ-GAYA et al., 2018), peixes (XIAO et al., 2021), leite (LI et al., 2021), alimentos (ÉCIJA-ARENAS et al., 2021), resíduos hospitalares (HASSOUN-KHEIR et al., 2020), estações de tratamento de água (SANGANYADO e GWENZI, 2019) e

estações de tratamento de efluentes (ZOU et al., 2022). Na Tabela 5 é possível observar as propriedades físico-químicas da amoxicilina.

Tabela 4: Propriedades físico-químicas da amoxicilina

Amoxicilina	
Fórmula	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$
Estrutura Molecular	
Classe Terapêutica	Antibiótico
Log Kow	0,87
Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	365,41
pKa	3,2 a 11,7
Solubilidade (g.L ⁻¹)	4,0
Momento Dipolar (D)	3,58

Fonte: Adaptado de PubChem (2023b).

A presença de antibióticos em cursos hídricos, mesmo em baixas concentrações, leva ao desenvolvimento de patógenos resistentes a antibióticos que potencialmente ameaçam os ecossistemas e a saúde humana (LUCAS et al., 2016). Amoxicilina é um antibiótico do grupo das penicilinas, e é utilizado na medicina como bacteriostático para controle de bactérias infecciosas, e na medicina veterinária é aplicado como agente potencializador e estimulante do crescimento (MOREIRA et al., 2015). Os antibióticos são resistentes à biodegradação, portanto, o processo biológico comum de tratamento de efluentes não pode removê-los (MOMPELAT et al., 2009). Portanto, são necessárias técnicas eficazes para a remoção de antibióticos em meio aquoso (SHAKAK et al., 2020). Os processos com membranas enquadram-se entre os métodos considerados tecnologicamente promissores para a remoção de CEs da água, incluindo os antibióticos (YIN; DENG, 2015; SHAKAK et al., 2020).

3. Processos de separação por membranas na remoção de contaminantes emergentes

Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de investigar as propriedades de remoção de CEs por membranas, trazendo modificações necessárias através da incorporação de novos materiais, na busca por melhorias na eficiência e possibilidade de remoção de

contaminantes específicos. A Tabela 2 apresenta estudos recentes utilizando PSM aplicados ao tratamento de CEs em água.

Tabela 5: Estudos utilizando processos de separação por membranas para o tratamento de água

Mecanismos de Retenção	Materiais para síntese de membranas	Aplicações	Referência
Nanofiltração	Poliamida e ácido hialurônico	Compostos de poli e perfluoroalquil (PFAS)	Chen et al. (2023)
Ultrafiltração	Óxido de grafeno reduzido/ ferro/ polietilenoimina hiperramificada, depositados sobre membrana de poliétersulfona revestida com polidopamina	Remoção de p-nitrofenol, azul de metileno e alaranjado de metila	Wu et al. (2023a)
MBR com membrana de ultrafiltração	Membranas poliméricas submersas de fibra oca	diclofenaco e beta-estradiol	Chyoshi et al. (2022)
Nanofiltração	Poliacrilonitrila and Fe ₂ O ₃	Remoção de diazinon	Pordel et al. (2019)
Nanofiltração	Chitosana e óxido de grafeno	Remoção de diazinon	Chen et al. (2019a)
Ultrafiltração	Matriz mista de grafeno/polissulfona funcionalizada com guanidil	Antibacteriano e antimicrobiano	Zhang et al. (2019)
Adsorção por filtração	Polímeros de β-ciclodextrina	Remoção de bisfenol A	Wang et al (2019a)
Extração em fase sólida	Carbono poroso derivado da estrutura metal-orgânica MIL-125 funcionalizada com amina	Bisfenol A e 4-tert-butilfenol	Sánchez et al. (2019)
Nanofiltração	Membranas compósitas de óxido de grafeno/atapulgita	Corantes	Wang et al. (2019b)
Nanofiltração/Osmose reversa	Membranas compósitas de filme fino de poliamida (TFC)	Pesticidas	Fini et al. (2019)
Osmose reversa	Membrana industrial - RE2521-SHF	Ciprofloxacino	Alonso et al. (2018)
Microfiltração	Membrana industrial - PVDF hidrofóbico e carregada negativamente	Ciprofloxacino	Guo et al. (2018a)
Ultrafiltração	Poliétersulfona	Cafeína	Acero et al. (2017)

Mamo et al. (2018) investigaram a remoção de 13 compostos farmacêuticos ativos (PhACs), 20 de seus metabólitos e diferentes produtos de transformação nas etapas de tratamento de águas residuais brutas urbanas (esgoto, tratamento primário, biorreator de membrana (MBR) e RO/NF). O analgésico paracetamol, que foi encontrado nas concentrações mais altas das amostras de esgoto e afluentes ($18 - 74 \mu\text{g L}^{-1}$), foi totalmente eliminado durante o tratamento com MBR. Aqueles PhACs que foram removidos apenas parcialmente após o MBR, foram quase completamente removidos (>99%) pela membrana de RO. Para fluxos de permeados médios semelhantes ($18 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$), a membrana de NF demonstrou alta eficiência de remoção (>90%) para todos os PhACs e seus metabólitos, embora menores do que aqueles alcançados pela membrana de RO.

Rodriguez-Mozaz et al. (2015) utilizaram uma planta piloto baseada em MF e RO aplicada ao tratamento terciário de uma planta de ETE convencional. Os autores observaram que apenas a filtração através do sistema MF-RO combinado, na planta piloto, forneceu remoção quantitativa para a maioria dos produtos farmacêuticos (>97%).

Enquanto isso, Fini et al. (2019) investigaram a remoção de pesticidas – dois herbicidas fenoxi-ácidos (ácido 2-metil-4-clorofenoxi-acético e ácido 2-metil-4-clorofenoxi-propiónico) e um produto de transformação de pesticidas (2,6-diclorobenzamida) – através de membranas de NF e RO. Os autores verificaram que o aumento dos valores de rejeição influencia no aumento dos valores de recuperação das membranas, atribuídos aos efeitos de bloqueio dos poros. Este efeito é conhecido *fouling* (incrustação), e ocorre quando há o acúmulo de micropartículas na superfície da membrana. Desta forma, ao atingir as extremidades da membrana, resulta na queda de pressão e redução do permeado.

Pinto et al. (2018) realizaram estudo com MBR, a fim de avaliar a eficiência deste no processo de filtração de águas residuárias industriais, contendo pesticidas e resíduos perigosos. Os resultados do tratamento indicam que se faz necessário uma unidade de MF ou UF acoplada ao pré-tratamento convencional de RO já existente, a fim de melhorar os aspectos de qualidade final da água e minimizar os problemas de incrustação, reduzindo, assim, os custos operacionais. Sabe-se que em MBR os problemas de incrustação se devem, em sua maioria, à presença de biomassa (ZHENG et al., 2011). Acoplar diferentes processos de tratamento vem sendo evidenciado como uma alternativa promissora em PSM.

Um estudo experimental combinando tratamento biológico com floculação e tecnologia de membrana de UF foi conduzido buscando aumentar o conhecimento sobre a capacidade de tais processos de tratamento para remover CEs. O sistema híbrido apresentou melhores

resultados em comparação ao processo individual de UF, levando às maiores taxas de remoção de 15 dos 17 compostos analisados (MELO-GUIMARÃES et al., 2013).

Oliveira et al. (2022) sugeriram o uso de membranas de NF como tratamento terciário para efluentes domésticos. O tratamento primário consiste no sistema biológico, e o secundário em filtração com filtro de cartucho. Após, os autores utilizaram membranas de NF, através da qual obtiveram redução das concentrações dos genes de resistência carbapenem e fluoroquinolona para valores abaixo do limite de detecção de 1 número de cópias de gene por mililitro, que também é significativamente menor do que as concentrações presentes nas amostras de água reutilizada, e semelhantes aos detectados nas amostras de água da torneira de controle. Através da busca em revisão científica, observa-se que os processos com membranas são comumente investigados como tratamento terciário, ou seja, acoplados a outros métodos de tratamento.

Embora vestígios de produtos farmacêuticos tenham sido encontrados no meio ambiente, a indústria farmacêutica produz fluxos de resíduos com alta concentração de PhACs juntamente com outros componentes, como sais. O trabalho de Kabbani et al. (2021) investigou a remoção de três fármacos comuns, carbamazepina, ibuprofeno e diclofenaco, em concentrações encontradas na indústria farmacêutica, sob diferentes concentrações de sais monovalentes de cloreto de sódio usando uma membrana de NF disponível comercialmente. Verificou-se que a rejeição dos fármacos depende da massa molecular, carga e hidrofobicidade dos compostos. As rejeições de diclofenaco e ibuprofeno foram altas (90-99%) e (85-96%), respectivamente, e a rejeição aumentou com o aumento da concentração de sal. Enquanto isso, valores moderados de retenção foram encontrados para a carbamazepina neutra (65-77%) e esses valores diminuiram com o aumento da concentração de sal e com o aumento da temperatura.

Através do exposto, percebe-se que já existem, no mercado, membranas eficientes para a remoção de CEs. Ainda assim, a síntese de novas membranas se faz necessária, devido a alguns motivos:

a) Eficiência aprimorada: a tecnologia de membranas continua evoluindo, e novos materiais e projetos de membranas podem oferecer melhor desempenho em termos de remoção de CEs. Membranas com aditivos tecnológicos, como materiais inovadores, podem apresentar propriedades como maior seletividade, fluxo mais rápido, menor perda de pressão e maior durabilidade, resultando em uma remoção mais eficiente de contaminantes emergentes;

b) Especificidade de contaminantes: alguns CEs podem ser desafiadores de remover completamente com as membranas existentes. Novas membranas podem ser projetadas com

propriedades de superfície, tamanhos de poro ou funcionalidades específicas que melhor se adequam à remoção desses contaminantes específicos. A produção de novas membranas pode levar a avanços na remoção seletiva e eficiente de CEs;

c) Escala e aplicabilidade: À medida que a demanda por tecnologias de tratamento de água aumenta, há uma necessidade de desenvolver membranas em escala comercial que possam ser aplicadas em larga escala para diferentes setores e ambientes. A síntese de membranas a partir de materiais inovadores pode permitir a escalabilidade dessas tecnologias, tornando-as mais acessíveis e viáveis para diferentes usos e aplicações.

d) Custos e sustentabilidade: a produção contínua de membranas permite melhorias nos processos de produção, resultando em custos mais baixos e maior eficiência energética. Além disso, o desenvolvimento de membranas mais duráveis contribui para a sustentabilidade, reduzindo a necessidade de substituição frequente e o descarte de membranas;

e) Desafios futuros: a pesquisa e o desenvolvimento contínuos de novas membranas são necessários para enfrentar desafios futuros, como a remoção de CEs ainda não totalmente compreendidos ou para os quais as tecnologias atuais são menos eficientes. À medida que novos contaminantes emergem e a compreensão dos impactos à saúde e ao meio ambiente se expande, a produção de novas membranas é fundamental para enfrentar esses desafios em constante evolução.

Portanto, a necessidade de produzir-se membranas não se baseia apenas na existência de membranas eficientes para a remoção de CEs, mas também na busca contínua por melhorias, especificidade, escalabilidade, custos reduzidos, sustentabilidade e soluções para desafios futuros relacionados ao tratamento de água e efluentes.

4. Materiais para síntese de membranas

As membranas são finas camadas de materiais seletivos usadas para separar diferentes componentes de uma mistura, permitindo que certas substâncias passem através delas, enquanto outras são retidas. Os materiais usados na síntese de membranas variam de acordo com a aplicação específica a que se destinam. Alguns dos materiais que se destacam são:

a) Polímeros: os polímeros são amplamente utilizados na síntese de membranas devido à sua versatilidade e capacidade de serem modificados para atender a requisitos específicos. Alguns exemplos de polímeros usados em membranas incluem poliésteres, poliuretanos, poliacrilonitrila, poliamidas e polissulfonas;

b) Cerâmicas: as membranas cerâmicas são utilizadas em aplicações de alta temperatura e alta pressão devido à sua estabilidade química e térmica. Alguns materiais cerâmicos usados em membranas incluem óxidos metálicos como alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2) e titânio (TiO_2);

c) Materiais compósitos: membranas compósitas são feitas combinando polímeros e cerâmicas para aproveitar as vantagens de ambos os materiais. Uma membrana pode possuir, por exemplo, uma camada de cerâmica para resistência química e uma camada de polímero para melhor o fluxo. Além disso, outros materiais podem ser adicionados na síntese de membranas compósitas a fim de trazer melhoria ao material desenvolvido;

d) Materiais orgânicos modificados: materiais orgânicos podem ser funcionalizados ou modificados para obter seletividade específica para certos componentes em uma mistura. Exemplos incluem membranas zeolíticas e membranas de polímeros modificados;

e) Grafeno: o grafeno é uma forma de carbono composta por uma única camada de átomos de carbono arranjados em uma estrutura bidimensional hexagonal. Tem sido estudado para aplicações de membranas devido à sua alta permeabilidade e seletividade;

f) Óxidos metálicos: alguns óxidos metálicos têm sido utilizados em membranas para aplicações específicas, como membranas de óxido de ferro para separação de gases.

Devido aos materiais utilizados para a confecção das membranas, elas podem ser divididas em duas classes de origem: orgânicas (em sua maioria polímeros) e inorgânicas (em sua maioria metais e cerâmicos). As membranas de origem orgânica geralmente possuem menor custo de produção. Contudo, as membranas inorgânicas possuem maior vida útil e limpeza mais eficiente (HABERT, 2006; BABIN et al., 2019).

Acredita-se que os materiais poliméricos tenham grande influência no processo de transporte das moléculas permeantes. Tanto membranas cerâmicas, quanto membranas poliméricas, possuem a possibilidade de produção de estruturas microporosas variadas e com controle de distribuição de tamanho de poros, maior estabilidade química e térmica, baixa plasticidade, resistência à pressão e boa resistência mecânica, contudo as membranas cerâmicas ficam restritas aos processos de MF (COT et al., 2000; LEE et al., 2002; HABERT, 2006). Essas são geralmente produzidas com alumina, sílica, zirconita e titânio (YEUNG et al., 1997; AHMAD et al., 2011). Pesquisas recentes vêm buscando materiais com menor custo agregado para a produção de membranas cerâmicas, tais como pó de apatita, argilas, carbono, dolomita, caulim e fosfato (BOUSBIH et al., 2019).

Membranas de matriz polimérica utilizam, principalmente, polímeros como a polissulfona (PSF), polietersufona (PES), poliacrilonitrila (PAN), polipropileno (PP), politetrafluoretileno (PTFE) e fluoreto de polivinilideno (PVDF). Diversos estudos relatam que estes materiais apresentam excelentes propriedades para aplicações em tratamentos de água: boa permeabilidade, seletividade e estabilidades química, mecânica e térmica (PENDERGAST e HOEK, 2011; URSINO et al., 2018). No entanto, são necessárias melhorias no desempenho de separação de membranas (ALZHRANI; MOHAMMAD, 2014).

A escolha dos materiais da membrana dependerá da aplicação específica desejada, bem como das propriedades físicas e químicas dos componentes a serem separados. O desenvolvimento de novos materiais e tecnologias para membranas está em constante evolução, buscando melhorar a eficiência e a seletividade em diversas aplicações industriais e ambientais.

5. Métodos para produção de membranas

Segundo Liao et al. (2018), existem diferentes métodos de produção de membranas, os quais possuem vantagens e desvantagens específicas, conforme a Tabela 6. Um importante marco no avanço da produção de membranas foi o método de inversão de fases, desenvolvido por Loeb e Sourirajan (1960-1962), no qual começaram a serem desenvolvidas membranas assimétricas com maior permeabilidade (SOURIRAJAN, 1963; HABERT, 2006). Desde então, a produção de membranas com diferentes características tem evoluído para as mais diferentes aplicações, entre elas, a purificação da água.

Tabela 6: Métodos de produção de membranas e suas respectivas vantagens e desvantagens

Método de produção	Vantagens	Desvantagens
Eletrificação	O alto nível de versatilidade permite controles sobre o diâmetro, microestrutura e arranjo das nanofibras; vasta seleção de materiais.	Difícil obtenção com diâmetros abaixo de 100 nm; difícil obtenção de tamanhos de poros menores que 100 nanômetros; velocidade de produção lenta; elevado consumo de energia elétrica para a produção.
Sinterização	Preparo de membranas simétricas com tamanho médio de poros entre 0,1 e 10 µm; adequado para materiais quimicamente estáveis, como politetrafluoroetileno (PTFE), polietileno (PE), metais e cerâmicas; solventes não são necessários.	Requer partículas com distribuição de tamanho estreito; difícil obtenção de poros abaixo de 100 nm; baixa porosidade: 10–20%; necessita de alta temperatura operacional.

Alongamento	Preparo de membranas simétricas com tamanhos médios de poros entre 0,1 e 3,0 μm ; porosidade entre 60% a 80%; pode usar materiais quimicamente estáveis, como PTFE, PE, polipropileno (PP) e cerâmica.	Necessita alta temperatura operacional.
Gravação (“track-etching”)	Preparo de membranas simétricas com tamanhos médios de poros entre 0,02 e 10 μm ; distribuição estreita do tamanho dos poros; Poros cilíndrico.	Polímeros adequados limitados; Baixa porosidade: 10%; alto custo.
Modelo de lixiviação	Preparo de membranas simétricas com tamanho de poro entre 0,5 e 10 μm ; distribuição de tamanho de poros extremamente estreita; alto fluxo.	Difícil de alcançar nanoporos; Alto custo; difícil aumento de escala; Procedimentos complexos.
Inversão de fase	Pode ser usado para uma ampla variedade de polímeros; pode fabricar membranas planas e tubulares; simples de preparar e fácil aumento de escala; velocidade rápida de rendimento; fácil de otimizar a espessura da membrana e tamanho dos poros; alta porosidade em torno de 80%; formam grande quantidade de poros e poros superficiais pequenos.	O polímero deve ser solúvel em um solvente ou misturas de solventes.

Fonte: Liao et al. (2018).

No método de preparo de membranas por inversão de fase da solução polimérica, a alteração do equilíbrio químico entre os componentes envolvidos no processo leva a transferência de massa entre as fases e posterior formação das membranas, podendo ser realizada das seguintes formas (BAKER, 2004; MULDER, 2012):

a) Separação de fases induzida por evaporação: uma mistura de solventes é utilizada para formar a solução polimérica e ocorre a evaporação de um dos solventes modificando a solução e causando a precipitação do polímero;

b) Separação de fases induzida termicamente: a solução polimérica é introduzida em uma atmosfera úmida, causando a precipitação do solvente, ou ainda a solução polimérica é aquecida e introduzida em uma atmosfera com baixa temperatura, onde o resfriamento da solução causa a precipitação do polímero;

c) Precipitação na presença de vapores: a solução de polímero é exposta a uma atmosfera contendo um não solvente (normalmente água); a absorção de não-solvente causa desmistura/precipitação.

d) Precipitação por imersão: envolve o espalhamento de uma solução polimérica sobre uma superfície plana, e posterior imersão em um banho de coagulação contendo um não

solvente (normalmente água) para precipitação do polímero e formação da membrana, ou seja, o solvente e o não solvente devem ser miscíveis.

No preparo de membranas por inversão de fase, a competição entre cada componente da solução polimérica, a separação de fases líquido-líquido e efeitos viscosos na fase concentrada em polímero irá definir a morfologia da membrana (NUNES et al, 2001). Este processo permite a obtenção de membranas com diferentes morfologias: isotrópicas porosas, anisotrópicas com pele porosa e anisotrópicas com pele densa. A Figura 4 ilustra as diferentes morfologias.

Figura 4: Morfologias características das membranas obtidas por inversão de fase



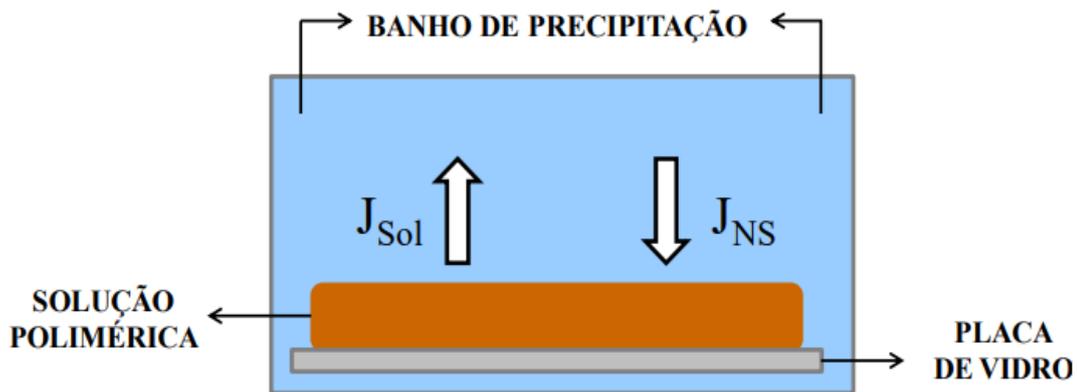
Fonte: Habert (2006).

O desafio permanente é melhorar o desempenho de membranas existentes, ou obter uma membrana altamente seletiva com a menor espessura de camada seletiva (pele) possível, isenta de defeitos e que, ao mesmo tempo, possa ser resistente tanto mecânica quanto quimicamente.

Na precipitação por imersão o transporte de componentes entre as duas fases em contato, solvente para o banho e não-solvente para o filme, provocará a separação de fases líquido-líquido e posterior precipitação do polímero (BAKER, 2004; STRATHMANN et al., 1975). A técnica consiste na imersão da solução polimérica, plano ou em forma de fibra oca, em um banho de não solvente (Figura 5). Após um certo tempo, a troca de solvente e não-solvente prossegue até a solução se tornar termodinamicamente instável e ocorrer a separação de fases. Assim, forma-se um filme polimérico sólido, com uma estrutura assimétrica. Por vezes, antes da imersão-precipitação é realizada uma etapa em que o filme polimérico é exposto ao ar, para evaporação parcial do solvente, caso este seja volátil. Da mesma forma, caso a atmosfera esteja saturada com vapor de água, pode iniciar o processo de inversão de fases (LALIA et al., 2013; STRATHMANN et al., 1975). A evaporação de um solvente volátil aumentará a concentração do polímero nas camadas mais superficiais da solução, ocasionando conseqüentemente uma distribuição assimétrica de polímero ao longo do filme.

Desta forma, uma camada superficial mais densa se dará em função do tempo de exposição da solução polimérica. Por outro lado, a absorção de vapor d'água do ar ambiente será predominante, caso a volatilidade do solvente seja pequena, com isso haverá uma maior aproximação das camadas mais superficiais da separação de fases líquido-líquido, podendo levar a formação de membranas porosas (da SILVA, 2015). A definição do método de produção é uma importante etapa do processo, pois ela definirá as características do novo material desenvolvido, visto que há uma vasta linha de variáveis envolvidas no processo de produção.

Figura 5: Representação esquemática da técnica de preparo de membranas por imersão-precipitação e transferência de massa entre o filme polimérico e o banho de precipitação, onde J_{Sol} é o fluxo de solvente e J_{NS} é o fluxo de não-solvente



Fonte: da Silva (2015).

A concentração do polímero, a concentração de solvente, a taxa de cisalhamento, o tempo de evaporação do solvente e a temperatura do banho de coagulação são os principais parâmetros que afetam a morfologia da membrana, conforme conclusão de Ismail e Lai (2003), em pesquisa sobre o efeito de alguns parâmetros durante a síntese de membranas de PSF através do método de inversão de fases.

Os defeitos influenciam no mecanismo de transporte, aumentando o fluxo através da membrana (BAKER, 2004). A espessura e a integridade da camada seletiva densa da membrana estão intimamente relacionadas com o processo de inversão de fases, onde a taxa de transferência de massa entre o solvente e o não solvente é um parâmetro fundamental para o desenvolvimento de membranas livres de defeitos (AROON et al., 2010).

A separação instantânea ocorre quando a solução é colocada em contato com o não-solvente, e a composição do não-solvente é um fator que influencia a morfologia final da membrana. Neste caso ocorre uma rápida separação de fases, formando assim uma camada

interfacial fina, com concentração de polímero mais baixa, quando comparada com a separação retardada, mas com uma concentração suficiente para dificultar a transferência de massa entre as camadas de solução abaixo dela e o banho de coagulação. A separação que ocorre neste caso é do tipo líquido-líquido e a porosidade superficial é função da relação entre a taxa de saída do solvente e entrada de solvente. Portanto, quanto maior for a taxa de saída do solvente, mais a fase rica em polímero ficará concentrada no momento da precipitação e conseqüentemente menos porosa será a pele filtrante (WIENK et al., 1996).

6. Membranas compósitas

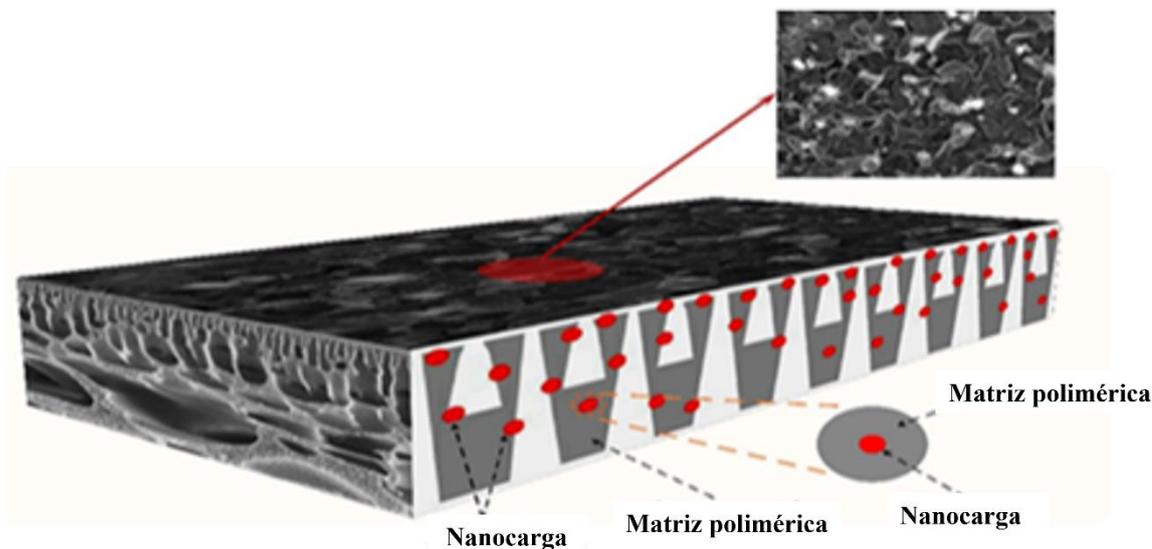
Para processos de tratamento de água, é ideal que sejam utilizados materiais que interajam com o polímero de modo a contribuir para melhorias na resistência mecânica e hidrofobicidade de membranas (POWER et al., 2018). A junção de dois ou mais materiais com propriedades físicas ou químicas significativamente diferentes é conhecido como um material compósito (ALI et al., 2019). Deste modo, este novo material possui características diferentes dos componentes individuais (FAZELI et al., 2019). Este pode tornar-se mais resistente, leve e com menor custo agregado, o que torna os materiais compósitos ainda mais atraentes. Apesar dos constantes esforços na modificação química das superfícies das membranas, para alcançar melhorias em suas propriedades, poucas soluções satisfatórias foram alcançadas. Com isso, as nanotecnologias surgem como uma recente inovação, aumentando a abrangência de aplicações dessa tecnologia para melhorias nos processos de tratamento de água.

Membranas nanocompósitas são uma nova classe de membranas sinterizadas pela combinação de materiais poliméricos com nanomateriais. Estas estão emergindo como uma solução promissora para o tratamento de água e efluentes devido às suas múltiplas funcionalidades (ZHANG et al., 2019). Dada a variedade e disponibilidade de nanomateriais orgânicos e inorgânicos, como dióxido de titânio (TiO_2), dióxido de silício (SiO_2), nanotubos de carbono (CNT) e grafeno, estudos investigaram seus desafios, oportunidades e perspectivas futuras (LEE et al., 2011; PENDERGAST; HOEK, 2011; ALZHRANI; MOHAMMAD, 2014; DAER et al., 2015; GOH; ISMAIL, 2018; ANAND et al., 2018; JOHNSON et al., 2018; SONG et al., 2018; XU et al., 2019).

Para obter benefícios sem comprometer a integridade dessas membranas deve-se compreender a interação entre as propriedades dos materiais incorporados e o potencial para formação de defeitos na matriz polimérica, visando o equilíbrio no desenvolvimento do novo

material. A síntese de membranas compósitas é análoga à produção regular de membranas poliméricas. Preparar uma solução homogênea de polímero e partículas é a primeira e importante etapa da produção de membranas compósitas (ESFAHANI et al., 2019). A Figura 6 demonstra como os aditivos se distribuem na matriz polimérica de membranas.

Figura 6: Estrutura de membranas compósitas



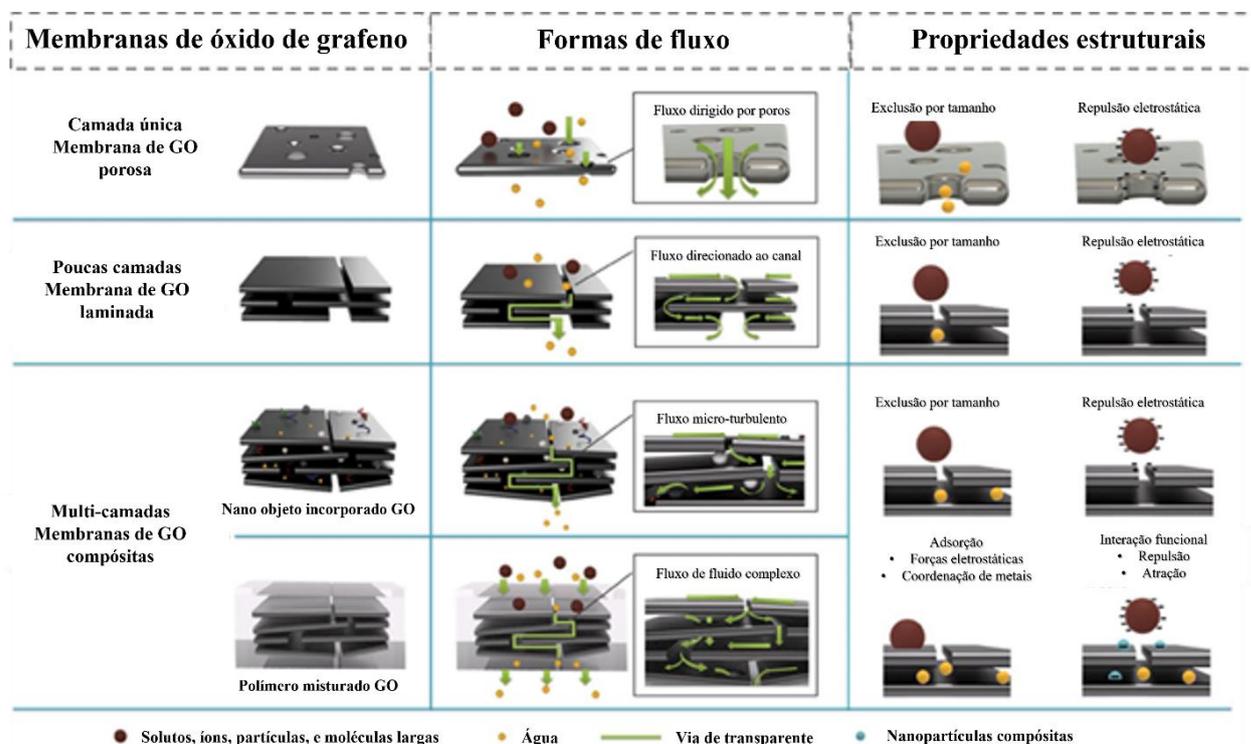
Fonte: Esfahani et al. (2019).

Membranas nanocompósitas avançadas podem ser produzidas para atender a aplicações específicas de tratamento de água, incluindo a remoção de CEs (KARKOOTI et al., 2018), ajustando sua estrutura e propriedades físico-químicas, como hidrofiliicidade, porosidade, densidade de carga e estabilidade térmica e mecânica (GANESH; ISLOOR; ISMAIL et al., 2013; ZHANG et al., 2013; IONITA et al., 2014; WANG et al., 2016; GUO et al., 2017; ZHU et al., 2017; KÖHLER et al., 2018; WANG et al., 2018). Além disso, materiais podem ser adicionados ao polímero, na tentativa de incluir capacidades antibacterianas, fotocatalíticas ou adsorptivas (YU et al., 2013; ZAMBIANCHI et al., 2017; INDHERJITH et al., 2019; ZHANG et al., 2019) e reduzir a massa e o custo dos materiais geralmente utilizados (SUN et al., 2016; SUN; BAI, 2017; SUN; LI, 2018).

Recentemente, pesquisas foram conduzidas no domínio de nanomateriais bidimensionais (2D) racionalmente montados em arquiteturas lamelares e estes têm sido usados como blocos de construção para dispositivos de membrana avançados nos domínios da energia e do meio ambiente (Figura 7). Vantagens distintas, como tamanho reduzido, eficiência energética e

estrutura ultrafina, têm demonstrado ganhos nas características técnicas (SUN e LI, 2018). Além disso, os sistemas multicamadas possuem propriedades estruturais estendidas.

Figura 7: Diagramas esquemáticos das estruturas funcionais das membranas GO



Fonte: Sun e Li (2018).

Outros tipos análogos de estruturas de grafeno 2D que são derivados de seus cristais dispersos em camadas incluem nitreto de boro hexagonal (h-BN), nitreto de carbono grafítico (gC₃N₄), dichalcogenídeos de metais de transição (TMDCs), entre outros. Estes também foram extensivamente investigados em vários domínios da ciência (WU et al., 2012; BISCARAT et al., 2015; MA et al., 2017; SHEN et al., 2016; XU et al., 2013, 2019).

Uma membrana de NF foi desenvolvida em multicamadas de GO e nylon-6 flexíveis, por meio de um processo de montagem camada por camada (LbL), combinando técnicas de eletrofição e eletropulverização. A membrana demonstrou um alto fluxo para solventes orgânicos, que eram quimicamente estáveis em processos de separação de solventes. Devido às suas vantagens, o GO está cada vez mais sendo utilizado em PSM (CHEN et al., 2018).

Pordel et al. (2019) usaram membranas de poliacrilonitrila e Fe₂O₃ para remover o pesticida diazinon. Os resultados mostraram que a maior eficiência de remoção em condições ideais (pH 7, concentração de diazinon de 10 mg/L e 0,1% de nanopartículas) foi de 83,7%.

Dessa forma, estudos com diferentes materiais têm sido constantemente desenvolvidos, na busca por melhorias na eficiência de remoção de micropoluentes da água.

O efeito da incorporação de quatro derivados de GO nas características físico-químicas e propriedades de permeação de membranas de polietersulfona (PES) foram relatados por Karkooti et al. (2018). Os derivados de GO incluíram nanoplacas de grafeno (GNP), nanofolhas de GO, nanofita de GO longitudinalmente descomprimida (GONR-L) e nanofita de GO helicoidal descomprimida (GONR-H). A adição de nanopartículas de grafeno até 0,1% em peso melhorou o fluxo de água (devido a um aumento na porosidade) e a hidrofiliabilidade da membrana. Dentre os efeitos observados, os resultados mostraram que o GONR-L em sua carga ideal (0,1% em peso) proporcionou a vazão máxima de água (70 L/m².h à 60 psi), rejeição de matéria pelas membranas orgânicas (59%) e propriedades anti-incrustantes (30% de melhoria em comparação com membrana PES pura) (KARKOOTI et al., 2018).

Com base na técnica de impressão molecular (LU et al., 2019; SAJINI; GIGIMOL; MATHEW, 2019), filmes ultrafinos/membranas nanocompósitas se tornaram atraentes nos campos de purificação e separação. Membranas impregnadas de íons anti-incrustantes e termo-sensíveis à base de GO e dióxido de silício impressas com európio (Eu³⁺) foram desenvolvidas por Lu et al. (2018), para separar seletivamente európio de lantânio (La³⁺), gadolínio (Gd³⁺) e samário (Sm³⁺). Nanofolhas de GO e nanoesferas de dióxido de silício modificado (kSiO₂) foram sinergicamente empilhados em substratos modificados com polidopamina para formar membranas nanocompósitas. Percebe-se que há uma vasta possibilidade de modificações nas configurações das membranas, bem como nas suas diversas aplicações em processos de tratamento de água.

Nos últimos anos membranas inorgânicas vêm adquirindo relevância em PSM, devido sua robustez térmica, química e mecânica, bem como à sua reutilização e capacidade fotocatalítica (LEE et al., 2016). Tipicamente na forma nanocristalina, os materiais empregados incluem cerâmica porosa, e.g.: Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, ZnO e SiO₂ (BOUAZIZI et al., 2017; SZCZEPANIK et al., 2017). Membranas compósitas contendo dois ou mais materiais inorgânicos também estão sendo desenvolvidos, entre eles: TiO₂-SiO₂, TiO₂-ZrO₂ e Al₂O₃-SiC (ANISAH et al., 2019; FARAHANI; VATANPOUR, 2018; GUO et al., 2018b) bem como, vários outros compostos de nanopartículas, e.g.: Ag-TiO₂, Zn-CeO₂ e zeólitas (MOHMOOD et al., 2013; KUMAR et al., 2014; LEE et al., 2016).

Vários autores pesquisaram a remoção de CEs em águas naturais e residuais pelo uso de nanomateriais isolados (INDHERJITH et al., 2019; KHALIL et al., 2020; RASHEED et al.,

2019; SÁNCHEZ et al., 2019; SARKAR et al., 2018; SOPHIA e LIMA, 2018) ou incorporar diferentes matrizes em membranas para quebrar o paradoxo entre a permeabilidade e seletividade da membrana (ALI et al., 2019; GOH et al., 2016; GOH et al., 2014; WANG et al., 2015), melhorando a tecnologia de separação (JI et al., 2017; SHEIKH et al., 2020).

Membranas nanocompósitas à base de carbono foram empregadas em um modo contínuo de operação pela primeira vez. Para tanto, rGO dopado com nitrogênio utilizando melamina como fonte (rGO-M), foi incluído como fase catalítica ativa em uma matriz de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF). O desempenho da membrana compósita (rGO-M-PVDF) foi demonstrado pela degradação de três antibióticos fluoroquinolonas ao nível de ppb em água ultrapura (100 µg L⁻¹ cada), com remoção de taxas de poluentes na faixa de 2,05 a 2,73 mg/m².h. Conversões de produtos farmacêuticos na faixa de 54 a 91% foram afetadas após 24 horas de operação em modo totalmente contínuo, e alta resistência à incrustação foi observada por esta nova membrana catalítica (VIEIRA et al., 2020b).

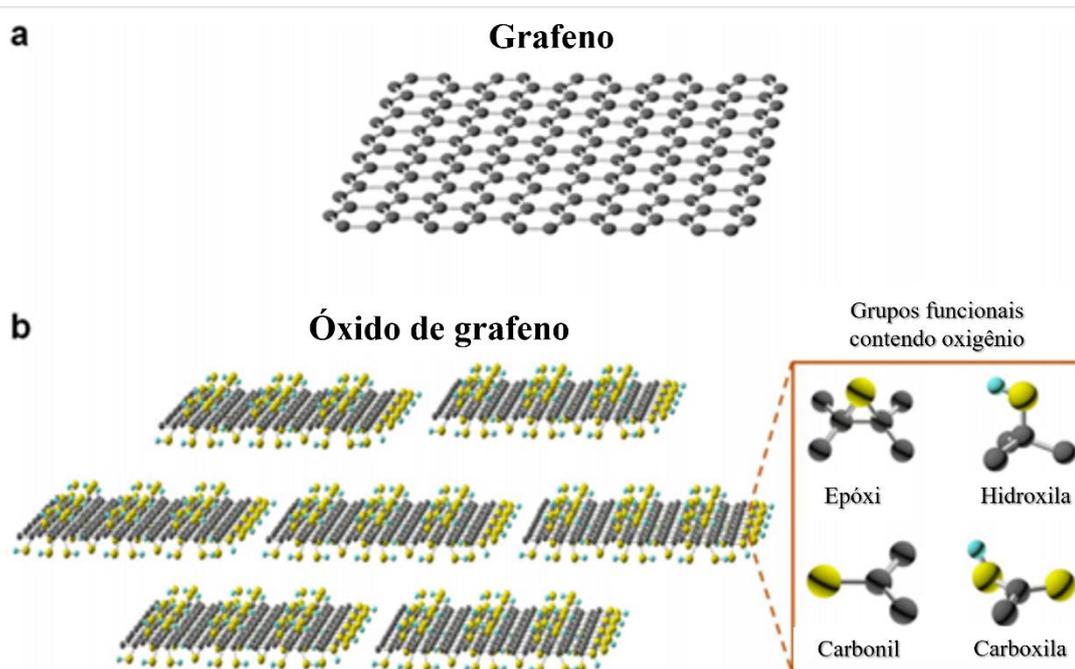
Em resumo, uma membrana compósita consiste em múltiplas camadas ou materiais, projetada para fornecer características de separação seletiva em várias aplicações de filtração e separação. As membranas compósitas podem ser fabricadas usando diferentes técnicas, como deposição química de vapor, polimerização in situ, imersão em solução e outros métodos de produção específicos. A combinação de diferentes materiais e camadas permite a adaptação das propriedades da membrana às necessidades específicas de separação, como seletividade, permeabilidade, estabilidade química e mecânica. O GO como aditivo em membranas tem desempenhado melhorias nas propriedades físicas, permeabilidade e seletividade em membranas.

7. Tendências futuras do grafeno

Derivados de grafeno, como GO e rGO possuem solubilidade adequada em solventes orgânicos, excelente capacidade de processamento, condutividade moderada, alta área de superfície específica, boa biocompatibilidade e são um recurso abundante e econômico. Como uma nova família de nanomateriais, GO e rGO são candidatos promissores para inibir o crescimento bacteriano devido à facilidade de produção, funcionalização e biocompatibilidade promissora, mostrando excelente desempenho na desinfecção e uma capacidade bactericida de amplo espectro (HAN et al., 2019; ANAND et al., 2019).

As folhas GO têm carga negativa em ambientes aquosos. Em comparação com as membranas de grafeno, onde os nanoporos fornecem canais de transporte, o GO empilhado permite a passagem de moléculas, o que fornece outro meio de separação (NAIR et al., 2012; YANG, et al., 2017). A Figura 8 mostra a estrutura molecular de (a) grafeno e (b) GO, com o último representando em detalhes a presença de grupos funcionais contendo oxigênio localizados nos planos basais e bordas (YANG et al., 2017).

Figura 8: Representação da estrutura molecular do (a) grafeno e do (b) GO



Fonte: Yang et al. (2017).

A resistência do GO a agentes oxidantes dependerá da natureza e da concentração desses agentes, bem como das condições de exposição, como temperatura e tempo. Em geral, o GO pode apresentar uma maior estabilidade em ambientes oxidantes em comparação com materiais carbonosos não modificados, como o grafite. No entanto, o óxido de grafeno não é completamente imune à oxidação. Em condições extremas ou em presença de agentes oxidantes altamente agressivos, pode ocorrer a degradação dos grupos funcionais e a oxidação adicional do material. Portanto, embora o GO possua boa resistência a agentes oxidantes, é importante considerar as condições específicas de aplicação e o grau de oxidação do material ao avaliar sua estabilidade e resistência à oxidação.

Tanto o grafeno quanto o GO possuem uma ampla gama de propriedades e características que podem ser ajustadas e exploradas dependendo das condições de síntese, processamento e

funcionalização. Essas propriedades únicas tornam esses materiais altamente versáteis e úteis para uma variedade de aplicações em áreas como eletrônica, energia, sensores, catálise, materiais compósitos, entre outras.

O GO e o rGO podem ser usados em diversas aplicações e mostram-se promissores na produção de novos materiais, com propriedades aprimoradas (SMITH et al., 2019). No que diz respeito aos adsorventes eficazes, os materiais à base de grafeno, por exemplo, GO e rGO, são adsorventes eficientes para a remoção de CEs. GO e rGO mostram disponibilidade de diferentes grupos funcionais, como epóxido, hidroxila, carboxila e carbonila, em suas superfícies.

Os grupos contendo oxigênio permitem que o GO atue como adsorvente para uma ampla gama de poluentes. Além disso, devido à alta área de superfície específica e a possibilidade de formação de interação π - π entre o anel aromático de GO e rGO, estes tornaram-se adsorventes relevante para a produção de membranas nanocompósitas, alcançando remoção efetiva de CEs (BORTHAKUR et al., 2018; KHALIL et al., 2020; MADIMA et al., 2020). Nanomateriais à base de carbono, portanto, oferecem novas possibilidades para o design e produção de membrana. As propriedades destes nanomateriais podem ser utilizadas para otimizar as propriedades das membranas ou incluir funcionalidades adicionais a elas (ESFAHANI et al., 2019).

Trabalhos recentes relatam a funcionalidade do grafeno e seus derivados quando adicionados as membranas compósitas, a fim de remover poluentes emergentes (PEDROSA et al., 2019; KHALIL et al., 2020; MADIMA et al., 2020; VIEIRA et al., 2020a). Ma et al. (2020) pesquisaram o desempenho da membrana de UF de fluoreto de polivinilideno (PVDF) com GO e PEG como aditivos. Os autores concluíram que a membrana compósita obteve desempenho satisfatório, alcançando melhorias na hidrofiliabilidade, permeabilidade e desempenho anti-incrustante quando comparada com membrana pura de PVDF (MA et al., 2020).

Mukherjee et al. (2018) desenvolveram membranas de UF, utilizando quitosana como matriz intermediária entre o substrato e o revestimento de óxido de grafeno, objetivando a remoção do pesticida atrazina, alcançando >95% de eficiência no processo. A quitosana é uma matriz adequada para a produção de membranas aplicadas ao tratamento de água, embora sua limitada resistência mecânica restrinja sua aplicação.

Membranas de NF foram estudadas por Cheng et al (2019) para purificação de água. A retenção de rodamina B nas membranas atingiu 85,03% com adição de carga de GO nas membranas, 95,43% com carga de GO e poliacrilamida e 97,06% com carga de rGO.

Membranas baseadas em GO e o seu uso como adsorventes em uma mistura de CEs selecionados, tais como PhACs, pigmentos, PPCPs e surfactantes, foram explorados por Zambianchi et al. (2017). Os autores encontraram alta afinidade para a maioria dos compostos orgânicos alvo, obtendo eficiência superior à 90% após 4 h de tratamentos.

Materiais à base de grafeno foram aplicados para a remoção de PhACs em água e demonstraram ser estáveis após seu uso como catalisadores na ativação de peroximonossulfato, atingindo alta capacidade adsortiva em uma mistura de antibióticos (SOLÍS et al., 2020). Sabe-se que, após algum tempo, essa capacidade de adsorção é exaurida.

Uma nova membrana de GO modificada com estruturas estáveis, grande capacidade de adsorção e alto fluxo foi desenvolvida para a remoção eficiente de bisfenol A (CHEN et al., 2020). Em estudo realizado por Sheng et al. (2020) observa-se a eficiência de filtração da membrana compósita contendo rGO e CNT, alcançando remoção satisfatória de sulfametoxazol em água (SHENG et al., 2020).

O estudo realizado por Chu et al. (2017) se dá sobre uma membrana cerâmica modificada, funcionalizada com GO (CeramicGO), e exibiu alta retenção de compostos poluentes: fármacos (ibuprofeno e sulfametoxazol) e sais inorgânicos (NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂ e CaSO₄). Enquanto as eficiências de retenção de produtos farmacêuticos e sais inorgânicos na membrana original foram de 15,3% e 2,9%, respectivamente, aumentaram para 51,0% e 31,4% para a membrana CeramicGO.

O estudo de Cho et al. (2019) revela que as nanofitas rGO e GO (GONRs) podem ser utilizadas para fabricar uma membrana compósita, a qual exibe permeabilidade à água ultrarrápida e separação molecular precisa, >95% para corantes, com um raio de hidratação superior a 5 Å (CHO et al., 2019).

Oh et al. (2017) investigaram o potencial das membranas compósitas com GO para a remoção de CEs e íons multivalentes da água, demonstrando a possibilidade da membrana compósita ser responsiva ao pH. Fryczkowska et al. (2020) obtiveram membranas compósitas com boas propriedades de transporte (~390 L/m²h) e um alto grau de retenção de proteínas (85%). Assim, eles descreveram que o rGO possui propriedades biocidas, que dependem do tamanho das nanopartículas e do tipo de microrganismo.

Yoon et al. (2020) investigaram o efeito do nanomaterial de grafeno nas propriedades hidrofílicas e anti-incrustantes da membrana de PSF. Verificou-se que a membrana com GO a 0,10% em peso fornece a melhor redução de incrustação na membrana, taxa de remoção de poluentes e melhor permeabilidade.

Akther et al. (2020) exploraram o efeito do tamanho lateral do floco de GO na osmose direta (FO) e demonstrou que o desempenho da membrana com propriedades anti-incrustante pode ser consideravelmente influenciado por poros de GO menores, melhorando o fluxo e a seletividade da membrana. Isso demonstra a aplicabilidade do material em outros processos de tratamento de água.

A incorporação de aditivos adequados à matriz da membrana pode melhorar o seu desempenho na rejeição de solutos e permeabilidade à água (YUNOS et al., 2014). Entre esses aditivos, destacam-se polímeros de baixa massa molecular e solubilidade em água, a exemplo do polivinilpirrolidona (PVP) e do polietilenoglicol (PEG), os quais desempenham melhorias na permeabilidade, hidrofiliabilidade e porosidade de membranas (ZHU et al., 2017, YUNOS et al., 2014; BASRI; ISMAIL; AZIZ, 2011; WONGCHITPHIMON et al., 2011).

8. Polietilenoglicol (PEG)

O PEG ($C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$) é um polímero sintético solúvel em água, fabricado pela polimerização do óxido de etileno. Também é conhecido como polioxietileno (POE) ou polietilenoxide (PEO), dependendo de sua massa molecular. Os polioxietilenos com massa molecular menor que 20.000 são geralmente referidos como polietilenoglicóis (PEG). O PEG tem uma ampla gama de aplicações em várias indústrias, incluindo farmacêutica, cosmética e alimentícia. Na indústria farmacêutica, o PEG é frequentemente usado como excipiente, uma substância adicionada a uma formulação de medicamento para melhorar o seu desempenho ou estabilidade. O PEG também pode ser usado como laxante e em preparações intestinais para procedimentos médicos. Na cosmética, o PEG é usado como emulsificante, ajudando a misturar ingredientes à base de óleo e à base de água. Também é usado como espessante e umectante, ajudando a reter a umidade na pele. Na indústria alimentícia, o PEG é usado como agente antiespumante e espessante, além de ser usado na produção de certos aditivos alimentares. Em geral, o PEG é um polímero versátil com muitas aplicações em diferentes indústrias (HAUBS; KURZ; SEXTRO, 2012; D'SOUZA; SHEGOKAR, 2016; HERMOSILLA; PASTENE-NAVARRETE; ACEVEDO, 2021).

A presença de PEG de diferentes massas moleculares como aditivo apresenta efeito significativo no desempenho das membranas de UF. A adição de PEG na solução de conformação (*casting*) melhora a viscosidade e interfere no desempenho da taxa de permeação de água pura. Na determinação do tamanho de poro das membranas, verificou-se que a membrana de UF com PEG 200, como aditivo, apresenta a menor massa molar de corte

(MWCO) e tamanho médio de poro em comparação com outras membranas. O valor de corte para membranas de UF de PES com massa molecular de PEG 200, PEG 400 e PEG 600 são de 26.000, 36.000 e 45.000 g/mol, respectivamente. Por outro lado, à medida que a concentração de PEG 400 e PEG 600 nas membranas aumenta, a separação do soluto diminui, enquanto o fluxo aumenta (IDRIS; ZAIN; NOORDIN, 2007). Isso porque o PEG possui capacidade de aumentar o tamanho dos poros de membranas.

Já as membranas planas de ultrafiltração de PES com PEG 200 como aditivo apresentaram comportamento diferente, exibindo a maior separação de soluto, mas menor taxa de fluxo quando a concentração de PEG é aumentada de 5 para 25% em massa na solução polimérica de preparo. Há alterações na morfologia da superfície de membranas com aditivos de diferentes massas moleculares à solução de preparo. A adição de PEG 400 e PEG 600 correspondeu ao aumento do número e do tamanho dos macrovazios, enquanto o PEG 200 diminuiu o tamanho dos macrovazios. Além disso, a superfície da membrana torna-se mais rugosa com o aumento da massa molecular dos aditivos. Membranas com superfícies mais ásperas tendem a ter maior fluxo (IDRIS; ZAIN; NOORDIN, 2007). Ou seja, a massa molecular de PEG interfere diretamente na morfologia, na porosidade e no fluxo das membranas.

A massa molecular do PEG pode ter um impacto significativo na morfologia, porosidade e fluxo das membranas. Isso ocorre devido às propriedades físicas e químicas do PEG, que são influenciadas pela sua massa molecular. Algumas das particularidades de PEG podem influenciar na formação de membranas, quando utilizadas como aditivos.

Quanto a morfologia de membranas, a adição de PEG pode interferir no tamanho de poros. A massa molecular do PEG pode afetar o tamanho dos poros formados na membrana. Geralmente, membranas contendo PEG de baixa massa molecular tendem a ter poros menores, enquanto membranas com PEG de alta massa molecular pode apresentar poros maiores. Além disso, a massa molecular do PEG pode contribuir para a formação de micelas, agregados ou fases dispersas, o que pode alterar a morfologia global da membrana. Ainda, a depender da massa molecular de PEG, este pode influenciar na distribuição dos poros na membrana, afetando a uniformidade e a densidade dos poros formados.

Quanto ao fluxo hidráulico, a massa molecular do PEG está diretamente relacionada à viscosidade da solução utilizada na produção da membrana. Maiores massas moleculares resultam em soluções mais viscosas, o que pode afetar o fluxo de líquidos através da membrana.

A massa molecular do PEG desempenha um papel importante na determinação da morfologia, porosidade e fluxo das membranas. Ao ajustar a massa molecular do PEG, é

possível controlar essas propriedades para atender aos requisitos específicos de uma determinada aplicação de membranas, como a separação de moléculas de diferentes tamanhos ou o controle do fluxo de líquidos.

Referências

ACERO, Juan L. et al. Removal of emerging contaminants from secondary effluents by micellar-enhanced ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 181, p. 123-131, 2017.

ACUÑA, V. et al. Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example. **Environment international**, v. 85, p. 327-333, 2015.

AHMAD, Abdul Latif; SANI, Nur Aimie Abdullah; ZEIN, Sharif Hussein Sharif. Synthesis of a TiO₂ ceramic membrane containing SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ by the sol-gel method with a wet impregnation process for O₂ and N₂ permeation. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 2981-2989, 2011.

AKTHER, Nawshad et al. Influence of graphene oxide lateral size on the properties and performances of forward osmosis membrane. **Desalination**, v. 484, p. 114421, 2020.

ALI, Sharafat et al. Challenges and opportunities in functional carbon nanotubes for membrane-based water treatment and desalination. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 1126-1139, 2019.

ALONSO, J. Jaime Sadhwani et al. Removal of ciprofloxacin from seawater by reverse osmosis. **Journal of environmental management**, v. 217, p. 337-345, 2018.

ALONSO, J. Jaime Sadhwani et al. Removal of ciprofloxacin from seawater by reverse osmosis. **Journal of environmental management**, v. 217, p. 337-345, 2018.

ALZHRANI, Salem; MOHAMMAD, Abdul Wahab. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, p. 107-133, 2014.

ALZHRANI, Salem; MOHAMMAD, Abdul Wahab. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, p. 107-133, 2014.

ANAND, Anisha et al. Graphene oxide and carbon dots as broad-spectrum antimicrobial agents—a minireview. **Nanoscale horizons**, v. 4, n. 1, p. 117-137, 2019.

ANAND, Anisha et al. Graphene-based nanofiltration membranes for improving salt rejection, water flux and antifouling—A review. **Desalination**, v. 429, p. 119-133, 2018.

ANISAH, Sofiatun et al. Hydrothermal stability and permeation properties of TiO₂-ZrO₂ (5/5) nanofiltration membranes at high temperatures. **Separation and Purification Technology**, v.

212, p. 1001-1012, 2019.

ARCHER, Edward et al. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. **Chemosphere**, v. 174, p. 437-446, 2017.

AROON, M. A. et al. Morphology and permeation properties of polysulfone membranes for gas separation: Effects of non-solvent additives and co-solvent. **Separation and Purification Technology**, v. 72, n. 2, p. 194-202, 2010.

BAKER, Richard W. **Membrane technology and applications**. John Wiley & Sons, 2004.

BASRI, Hatijah; ISMAIL, Ahmad Fauzi; AZIZ, Madzlan. Polyethersulfone (PES)–silver composite UF membrane: Effect of silver loading and PVP molecular weight on membrane morphology and antibacterial activity. **Desalination**, v. 273, n. 1, p. 72-80, 2011.

BAÚ, Suélen Regina Cominetti et al. Development and economic viability analysis of photovoltaic (PV) energy powered decentralized ultrafiltration of rainwater for potable use. **Journal of Water Process Engineering**, v. 50, p. 103228, 2022.

BEN, Weiwei et al. Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: Comparison of wastewater treatment processes. **Water research**, v. 130, p. 38-46, 2018.

BENJAMINE, Assoma Amon et al. Structures, Lipophilicity, dipole moments, acidity and spectroscopic properties of non-steroidal anti-inflammatory drugs Diclofenac, Bromfenac and Amfenac: a theoretical study. **Computational Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 95-105, 2019.

BI, Qiuyan et al. A nanofiltration membrane prepared by PDA-C₃N₄ for removal of divalent ions. **Water Science and Technology**, v. 81, n. 2, p. 253-264, 2020.

BISCARAT, J. et al. Graphene-like BN/gelatin nanobiocomposites for gas barrier applications. **Nanoscale**, v. 7, n. 2, p. 613-618, 2015.

BONNEFILLE, Bénilde et al. Diclofenac in the marine environment: a review of its occurrence and effects. **Marine pollution bulletin**, v. 131, p. 496-506, 2018.

BORTHAKUR, Priyakshree et al. Adsorption of 17 α -ethynyl estradiol and β -estradiol on graphene oxide surface: An experimental and computational study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, p. 160-168, 2018.

BOUAZIZI, Abdelmjid et al. Removal of dyes by a new nano-TiO₂ ultrafiltration membrane deposited on low-cost support prepared from natural Moroccan bentonite. **Applied clay science**, v. 149, p. 127-135, 2017.

BOUSBIH, Saida et al. Elaboration and characterization of new ceramic ultrafiltration membranes from natural clay: application of treatment of textile wastewater. In: **Conference of the Arabian Journal of Geosciences**. Springer, Cham, p. 195-198, 2018.

CAI, Ming-Jih; LIN, Yi-Pin. Effects of effluent organic matter (EfOM) on the removal of emerging contaminants by ozonation. **Chemosphere**, v. 151, p. 332-338, 2016.

CHEN, Li et al. Influences on mechanical properties of chitosan nanofibrous membranes induced by incorporating graphene oxide nanosheets. **Materials Research Express**, v. 6, n. 7, p. 075404, 2019a.

CHEN, Li et al. Peroxymonosulfate activated by composite ceramic membrane for the removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) mixture: Insights of catalytic and noncatalytic oxidation. **Water Research**, v. 229, p. 119444, 2023.

CHEN, Long et al. A large-area free-standing graphene oxide multilayer membrane with high stability for nanofiltration applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 345, p. 536-544, 2018.

CHEN, Ping et al. Insights into the synergetic mechanism of a combined vis-RGO/TiO₂/peroxodisulfate system for the degradation of PPCPs: Kinetics, environmental factors and products. **Chemosphere**, v. 216, p. 341-351, 2019b.

CHEN, Zhi-Hao et al. β -Cyclodextrin-modified graphene oxide membranes with large adsorption capacity and high flux for efficient removal of bisphenol A from water. **Journal of Membrane Science**, v. 595, p. 117510, 2020.

CHENG, Meng-meng et al. Synthesis of graphene oxide/polyacrylamide composite membranes for organic dyes/water separation in water purification. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 1, p. 252-264, 2019.

CHO, Kyeong Min et al. Ultrafast-selective nanofiltration of an hybrid membrane comprising laminated reduced graphene oxide/graphene oxide nanoribbons. **ACS applied materials & interfaces**, v. 11, n. 30, p. 27004-27010, 2019.

CHU, Kyoung Hoon et al. Evaluation of removal mechanisms in a graphene oxide-coated ceramic ultrafiltration membrane for retention of natural organic matter, pharmaceuticals, and inorganic salts. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 46, p. 40369-40377, 2017.

CHYOSHI, Bruna et al. Fate and removal of emerging contaminants in anaerobic fluidized membrane bioreactor filled with thermoplastic gel as biofilm support. **Chemosphere**, v. 300, p. 134557, 2022.

COT, Louis et al. Inorganic membranes and solid state sciences. **Solid State Sciences**, v. 2, n. 3, p. 313-334, 2000.

D'SOUZA, Anisha A.; SHEGOKAR, Ranjita. Polyethylene glycol (PEG): a versatile polymer for pharmaceutical applications. **Expert opinion on drug delivery**, v. 13, n. 9, p. 1257-1275, 2016.

da SILVA, J. C. **Desenvolvimento de membranas de osmose para geração de Energia**. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/teses-de-doutorado/2015-1/408--9/file>

DAER, Sahar et al. Recent applications of nanomaterials in water desalination: a critical review and future opportunities. **Desalination**, v. 367, p. 37-48, 2015.

DANG, Chenyuan et al. Pre-accumulation and in-situ destruction of diclofenac by a photo-regenerable activated carbon fiber supported titanate nanotubes composite material: Intermediates, DFT calculation, and ecotoxicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123225, 2020.

DIAS, Isabela M. et al. Degradation of antibiotic amoxicillin from pharmaceutical industry wastewater into a continuous flow reactor using supercritical water gasification. **Water Research**, v. 234, p. 119826, 2023.

ÉCIJA-ARENAS, Ángela; ROMÁN-PIZARRO, Vanesa; FERNÁNDEZ-ROMERO, Juan Manuel. Usefulness of hybrid magnetoliposomes for aminoglycoside antibiotic residues determination in food using an integrated microfluidic system with fluorometric detection. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 69, n. 24, p. 6888-6896, 2021.

ESFAHANI, Milad Rabbani et al. Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications. **Separation and Purification Technology**, v. 213, p. 465-499, 2019.

FARAHANI, Mohammad Hossein Davood Abadi; VATANPOUR, Vahid. A comprehensive study on the performance and antifouling enhancement of the PVDF mixed matrix membranes by embedding different nanoparticulates: clay, functionalized carbon nanotube, SiO₂ and TiO₂. **Separation and Purification Technology**, v. 197, p. 372-381, 2018.

FAZELI, Mahyar; FLOREZ, Jennifer Paola; SIMÃO, Renata Antoun. Improvement in adhesion of cellulose fibers to the thermoplastic starch matrix by plasma treatment modification. **Composites Part B: Engineering**, v. 163, p. 207-216, 2019.

FINI, Mahdi Nikbakht; MADSEN, Henrik Tækker; MUFF, Jens. The effect of water matrix, feed concentration and recovery on the rejection of pesticides using NF/RO membranes in water treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 215, p. 521-527, 2019.

FROEHNER, Sandro et al. Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 216, p. 463-471, 2011.

FROEHNER, Sandro et al. Tracking anthropogenic inputs in Barigui River, Brazil using biomarkers. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 210, p. 33-41, 2010.

FRYCZKOWSKA, Beata et al. The Influence of Graphene Addition on the Properties of Composite rGO/PAN Membranes and Their Potential Application for Water Disinfection. **Membranes**, v. 10, n. 4, p. 58, 2020.

GANESH, B. M.; ISLOOR, Arun M.; ISMAIL, Ahmad Fauzi. Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane. **Desalination**, v. 313, p. 199-207, 2013.

GARCIA-IVARS, Jorge et al. Nanofiltration as tertiary treatment method for removing trace pharmaceutically active compounds in wastewater from wastewater treatment plants. **Water research**, v. 125, p. 360-373, 2017b.

GARCIA-IVARS, Jorge et al. Rejection of trace pharmaceutically active compounds present in municipal wastewaters using ceramic fine ultrafiltration membranes: Effect of feed solution pH and fouling phenomena. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 58-71, 2017a.

GEISE, Geoffrey M. et al. Water purification by membranes: the role of polymer science. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 48, n. 15, p. 1685-1718, 2010.

GOGOI, Anindita et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p. 169-180, 2018.

GOH, Kunli et al. Carbon nanomaterials for advancing separation membranes: A strategic perspective. **Carbon**, v. 109, p. 694-710, 2016.

GOH, P. S.; ISMAIL, A. F. A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. **Desalination**, v. 434, p. 60-80, 2018.

GOH, P. S.; ISMAIL, A. F.; NG, B. C. Directional alignment of carbon nanotubes in polymer matrices: contemporary approaches and future advances. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 56, p. 103-126, 2014.

GONZÁLEZ-GAYA, Belén et al. An optimized sample treatment method for the determination of antibiotics in seawater, marine sediments and biological samples using LC-TOF/MS. **Science of the total environment**, v. 643, p. 994-1004, 2018.

GRZEGORZEK, Martyna; WARTALSKA, Katarzyna; KAŻMIERCZAK, Bartosz. Review of water treatment methods with a focus on energy consumption. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 143, p. 106674, 2023.

GUO, Hong et al. Thermal conductivity of graphene/poly (vinylidene fluoride) nanocomposite membrane. **Materials & Design**, v. 114, p. 355-363, 2017.

GUO, Honglin et al. Fabrication and characterization of TiO₂/ZrO₂ ceramic membranes for nanofiltration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 260, p. 125-131, 2018b.

GUO, Jiaxin et al. Fouling behavior of negatively charged PVDF membrane in membrane distillation for removal of antibiotics from wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 551, p. 12-19, 2018a.

HABERT, Alberto Cláudio. **Processos de separação por membranas**. Editora E-papers, 2006.

HAN, Wei et al. Graphene family nanomaterials (GFNs)—promising materials for antimicrobial coating and film: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 1022-1037, 2019.

HASSOUN-KHEIR, Nasreen et al. Comparison of antibiotic-resistant bacteria and antibiotic resistance genes abundance in hospital and community wastewater: A systematic review. **Science of the Total Environment**, v. 743, p. 140804, 2020.

HAUBS, M.; KURZ, K.; SEXTRO, G. Polyoxymethylenes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2012.

HE, Wenyu et al. Preparation and properties of poly (vinylidene fluoride) membrane with inverse opal-like structure. **Separation and Purification Technology**, v. 306, p. 122446, 2023.

HEBERER, Th; REDDERSEN, K.; MECHLINSKI, A. From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. **Water Science and Technology**, v. 46, n. 3, p. 81-88, 2002.

HERMOSILLA, Jeyson; PASTENE-NAVARRETE, Edgar; ACEVEDO, Francisca. Electrospun fibers loaded with natural bioactive compounds as a biomedical system for skin burn treatment. A review. **Pharmaceutics**, v. 13, n. 12, p. 2054, 2021.

HIJOSA-VALSERO, María et al. Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from wastewater in small communities. **Water Research**, v. 44, n. 5, p. 1429-1439, 2010.

HUERTA-FONTELA, Maria; GALCERAN, Maria Teresa; VENTURA, Francesc. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. **Water research**, v. 45, n. 3, p. 1432-1442, 2011.

IDRIS, Ani; ZAIN, Norashikin Mat; NOORDIN, M. Y. Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives. **Desalination**, v. 207, n. 1-3, p. 324-339, 2007.

INDHERJITH, S. et al. Graphene oxide & reduced graphene oxide polysulfone nanocomposite pellets: An alternative adsorbent of antibiotic pollutant-ciprofloxacin. **Separation Science and Technology**, v. 54, n. 5, p. 667-674, 2019.

IONITA, Mariana et al. Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide. **Composites Part B: Engineering**, v. 59, p. 133-139, 2014.

ISMAIL, Ahmad Fauzi; LAI, Ping Yean. Effects of phase inversion and rheological factors on formation of defect-free and ultrathin-skinned asymmetric polysulfone membranes for gas separation. **Separation and purification technology**, v. 33, n. 2, p. 127-143, 2003.

Jl, Yanli et al. Recent developments in nanofiltration membranes based on nanomaterials. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 11, p. 1639-1652, 2017.

JOHNSON, Daniel J.; OATLEY-RADCLIFFE, Darren L.; HILAL, Nidal. State of the art review on membrane surface characterisation: Visualisation, verification and quantification of membrane properties. **Desalination**, v. 434, p. 12-36, 2018.

JUDD, Simon; JEFFERSON, Bruce (Ed.). **Membranes for industrial wastewater recovery and re-use**. Elsevier, 2003.

KABBANI, Hadi M. et al. The effects of salt concentration on the rejection of pharmaceutically active compounds by nanofiltration membranes. **Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems**, v. 9, n. 3, p. 1-16, 2021.

KARKOOTI, Amin et al. Development of advanced nanocomposite membranes using graphene nanoribbons and nanosheets for water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 560, p. 97-107, 2018.

KHALIL, Ahmed ME et al. Nanostructured porous graphene for efficient removal of emerging contaminants (pharmaceuticals) from water. **Chemical Engineering Journal**, p. 125440, 2020.

KIM, Sewoon et al. Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 896-914, 2018.

KIMURA, Katsuki; HARA, Hiroe; WATANABE, Yoshimasa. Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). **Desalination**, v. 178, n. 1-3, p. 135-140, 2005.

KÖHLER, Mateus Henrique; BORDIN, José Rafael; BARBOSA, Marcia C. 2D nanoporous membrane for cation removal from water: Effects of ionic valence, membrane hydrophobicity, and pore size. **The Journal of chemical physics**, v. 148, n. 22, p. 222804, 2018.

KOREKAR, Girish; KUMAR, Anupama; UGALE, Chetna. Occurrence, fate, persistence and remediation of caffeine: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 34715-34733, 2020.

KUMAR, Sandeep et al. Nanotechnology-based water treatment strategies. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 14, n. 2, p. 1838-1858, 2014.

LALIA, Boor Singh et al. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. **Desalination**, v. 326, p. 77-95, 2013.

LEE, Anna; ELAM, Jeffrey W.; DARLING, Seth B. Membrane materials for water purification: design, development, and application. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 2, n. 1, p. 17-42, 2016.

LEE, Kah Peng; ARNOT, Tom C.; MATTIA, Davide. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—development to date and future potential. **Journal of Membrane Science**, v. 370, n. 1-2, p. 1-22, 2011.

LEE, Shi-Hee et al. Preparation of ceramic membrane and application to the crossflow microfiltration of soluble waste oil. **Materials Letters**, v. 52, n. 4-5, p. 266-271, 2002.

LI, Qiang et al. Understanding the dependence of contact angles of commercially RO membranes on external conditions and surface features. **Desalination**, v. 309, p. 38-45, 2013.

LI, Yanhui et al. Novel designs for the reliability and safety of supercritical water oxidation process for sludge treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 149, p. 385-398, 2021.

LIAO, Yuan et al. Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 77, p. 69-94, 2018.

LICONA, K. P. M. et al. Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, p. 195-204, 2018.

LU, Jian et al. Anti-fouling and thermosensitive ion-imprinted nanocomposite membranes based on graphene oxide and silicon dioxide for selectively separating europium ions. **Journal of hazardous materials**, v. 353, p. 244-253, 2018.

LU, Jian et al. Recent advances in ion-imprinted membranes: separation and detection via ion-selective recognition. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 5, n. 10, p. 1626-1653, 2019.

LU, Yuqing et al. PEI-modified core-shell/bead-like amino silica enhanced poly (vinyl alcohol)/chitosan for diclofenac sodium efficient adsorption. **Carbohydrate polymers**, v. 229, p. 115459, 2020.

LU, Yuqing et al. PEI-modified core-shell/bead-like amino silica enhanced poly (vinyl alcohol)/chitosan for diclofenac sodium efficient adsorption. **Carbohydrate polymers**, v. 229, p. 115459, 2020.

LUCAS, Daniel et al. Fungal treatment for the removal of antibiotics and antibiotic resistance genes in veterinary hospital wastewater. **Chemosphere**, v. 152, p. 301-308, 2016.

MA, Cong et al. Graphene oxide-polyethylene glycol incorporated PVDF nanocomposite ultrafiltration membrane with enhanced hydrophilicity, permeability, and antifouling performance. **Chemosphere**, v. 253, p. 126649, 2020.

MA, Jing et al. Composite ultrafiltration membrane tailored by MOF@ GO with highly improved water purification performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 890-898, 2017.

MACHADO, Thaís Strieder et al. Synthesis of glutaraldehyde-modified silica/chitosan composites for the removal of water-soluble diclofenac sodium. **Carbohydrate Polymers**, v. 277, p. 118868, 2022.

MADIMA, N. et al. Carbon-based nanomaterials for remediation of organic and inorganic pollutants from wastewater. A review. **Environmental Chemistry Letters**, p. 1-23, 2020.

MAMO, J. et al. Fate of pharmaceuticals and their transformation products in integrated membrane systems for wastewater reclamation. **Chemical Engineering Journal**, v. 331, p. 450-461, 2018.

MARASCO JÚNIOR, César Augusto Marasco; DA COSTA LUCHIARI, Natália; GOMES, Paulo Clairmont Feitosa Lima. Occurrence of caffeine in wastewater and sewage and applied techniques for analysis: a review. **Eclética Química**, v. 44, n. 4, p. 11-26, 2019.

MELO-GUIMARÃES, Anemir et al. Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments. **Water science and technology**, v. 67, n. 4, p. 877-885, 2013.

MESTANKOVA, Hana et al. Removal of the antiviral agent oseltamivir and its biological activity by oxidative processes. **Environmental pollution**, v. 161, p. 30-35, 2012.

MOHMOOD, Iram et al. Nanoscale materials and their use in water contaminants removal—a review. **Environmental science and pollution Research**, v. 20, n. 3, p. 1239-1260, 2013.

MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment international**, v. 35, n. 5, p. 803-814, 2009.

MOREIRA, Nuno FF et al. Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater. **Water research**, v. 87, p. 87-96, 2015.

MUKHERJEE, Debarati et al. Development of graphene oxide/chitosan composite membrane on ceramic support for atrazine remediation by MBR process. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 33, p. 33334-33352, 2018.

MULDER, Marcel. **Basic principles of membrane technology**. Springer science & business media, 2012.

NAIR, R. R. et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. **Science**, v. 335, n. 6067, p. 442-444, 2012.

NGHIEM, Long Duc; COLEMAN, Poppy Jane; ESPENDILLER, Christiane. Mechanisms underlying the effects of membrane fouling on the nanofiltration of trace organic contaminants. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 682-687, 2010.

NICOLINI, João Victor; BORGES, Cristiano P.; FERRAZ, Helen C. Selective rejection of ions and correlation with surface properties of nanofiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 171, p. 238-247, 2016.

OH, Yoontaek et al. Understanding the pH-responsive behavior of graphene oxide membrane in removing ions and organic micropollutants. **Journal of Membrane Science**, v. 541, p. 235-243, 2017.

OLIVEIRA, Micaela et al. Nanofiltration as an efficient tertiary wastewater treatment: elimination of total bacteria and antibiotic resistance genes from the discharged effluent of a full-scale wastewater treatment plant. **Antibiotics**, v. 11, n. 5, p. 630, 2022.

PEDROSA, Marta et al. Metal-free graphene-based catalytic membrane for degradation of organic contaminants by persulfate activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 369, p. 223-

232, 2019.

PEI, Mengke et al. State of the art of tertiary treatment technologies for controlling antibiotic resistance in wastewater treatment plants. **Environment international**, v. 131, p. 105026, 2019.

PENDERGAST, MaryTheresa M.; HOEK, Eric MV. A review of water treatment membrane nanotechnologies. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 6, p. 1946-1971, 2011.

PENDERGAST, MaryTheresa M.; HOEK, Eric MV. A review of water treatment membrane nanotechnologies. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 6, p. 1946-1971, 2011.

PÉREZ-LUCAS, G. et al. Removal of Contaminants of Emerging Concern from a Wastewater Effluent by Solar-Driven Heterogeneous Photocatalysis: A Case Study of Pharmaceuticals. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 234, n. 1, p. 55, 2023.

PINTO, Haline Bachmann; DE SOUZA, Bianca Miguel; DEZOTTI, Márcia. Treatment of a pesticide industry wastewater mixture in a moving bed biofilm reactor followed by conventional and membrane processes for water reuse. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 1061-1070, 2018.

PORDEL, Mohammad Amin et al. Evaluation of the effect of electrospun nanofibrous membrane on removal of diazinon from aqueous solutions. **Reactive and Functional Polymers**, v. 139, p. 85-91, 2019.

POWER, Aoife et al. Graphene, electrospun membranes and granular activated carbon for eliminating heavy metals, pesticides and bacteria in water and wastewater treatment processes. **Analyst**, v. 143, n. 23, p. 5629-5645, 2018.

PRIYAN, V. Vishnu et al. Ecotoxicological assessment of micropollutant Diclofenac biosorption on magnetic sawdust: Phyto, Microbial and Fish toxicity studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123532, 2021.

PUBCHEM. Compound summary: Amoxicillin, 2023b. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Amoxicillin> (accessed 11 de abril de 2023).

PUBCHEM. Compound summary: Diclofenac, 2023a <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/diclofenac> (acessado em 10 de abril de 2023).

RASHEED, Tahir et al. TiO₂/SiO₂ decorated carbon nanostructured materials as a multifunctional platform for emerging pollutants removal. **Science of the total environment**, v. 688, p. 299-311, 2019.

RIGUETO, Cesar Vinicius Tonicelli et al. Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: an overview of opportunities and challenges. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, p. 101231, 2020.

RODRÍGUEZ, Antonio et al. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. **Universidad de Alcalá. Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME), Madrid, España**, v. 2, p. 30-46, 2006.

RODRIGUEZ-MOZAZ, Sara et al. Pharmaceuticals and pesticides in reclaimed water: efficiency assessment of a microfiltration–reverse osmosis (MF–RO) pilot plant. **Journal of hazardous materials**, v. 282, p. 165-173, 2015.

SAJINI, T.; GIGIMOL, M. G.; MATHEW, B. A brief overview of molecularly imprinted polymers supported on titanium dioxide matrices. **Materials today chemistry**, v. 11, p. 283-295, 2019.

SÁNCHEZ, Neus Crespí et al. Carbon composite membrane derived from MIL-125-NH₂ MOF for the enhanced extraction of emerging pollutants. **Chemosphere**, v. 231, p. 510-517, 2019.

SANGANYADO, Edmond; GWENZI, Willis. Antibiotic resistance in drinking water systems: Occurrence, removal, and human health risks. **Science of the Total Environment**, v. 669, p. 785-797, 2019.

SANTOS, Amanda Vitória et al. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in water supply systems in Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 746, p. 141011, 2020.

SARASWATHI, M. Sri Abirami et al. Permeation and antifouling performance of poly (ether imide) composite ultrafiltration membranes customized with manganese dioxide nanospheres. **Materials Chemistry and Physics**, v. 231, p. 159-167, 2019.

SARAVANAN, Manoharan et al. Toxicological effects of clofibric acid and diclofenac on plasma thyroid hormones of an Indian major carp, *Cirrhinus mrigala* during short and long-term exposures. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 38, n. 3, p. 948-958, 2014.

SARKAR, Binoy et al. Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: a critical review. **Science of the Total Environment**, v. 612, p. 561-581, 2018.

SEBASTIÃO, A. M.; RIBEIRO, J. A. Tuning and fine-tuning of synapses with adenosine. **Current neuropharmacology**, v. 7, n. 3, p. 180-194, 2009.

SEIBEL, Fábio Ivan Ivan et al. End-of-life reverse osmosis membranes: Recycle procedure and its applications for the treatment of brackish and surface water. **Journal of Applied Research in Water and Wastewater**, v. 8, n. 1, p. 77-87, 2021.

SHAKAK, Mohammad et al. Synthesis and characterization of nanocomposite ultrafiltration membrane (PSF/PVP/SiO₂) and performance evaluation for the removal of amoxicillin from aqueous solutions. **Environmental Technology & Innovation**, v. 17, p. 100529, 2020.

SHEIKH, Mahdi et al. Application of ZnO nanostructures in ceramic and polymeric membranes for water and wastewater technologies: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 391, p. 123475, 2020.

SHEIKH, Mahdi et al. Application of ZnO nanostructures in ceramic and polymeric membranes for water and wastewater technologies: a review. **Chemical Engineering Journal**, p. 123475, 2019.

SHEN, Jianhua et al. 2D nanosheets-based novel architectures: Synthesis, assembly and applications. **Nano Today**, v. 11, n. 4, p. 483-520, 2016.

SHENG, Jiayi et al. Reduced graphene oxide-based composite membranes for in-situ catalytic oxidation of sulfamethoxazole operated in membrane filtration. **Separation and Purification Technology**, v. 236, p. 116275, 2020.

SHIRLEY, Jason; MANDALE, Stephen; KOCHKODAN, Victor. Influence of solute concentration and dipole moment on the retention of uncharged molecules with nanofiltration. **Desalination**, v. 344, p. 116-122, 2014.

SIMAZAKI, Dai et al. Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health. **Water Research**, v. 76, p. 187-200, 2015.

SIMON, Alexander; PRICE, William E.; NGHIEM, Long D. Effects of chemical cleaning on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs). **Separation and purification technology**, v. 88, p. 208-215, 2012.

SINHA, M. K.; PURKAIT, M. K. Increase in hydrophilicity of polysulfone membrane using polyethylene glycol methyl ether. **Journal of Membrane Science**, v. 437, p. 7-16, 2013.

SMITH, Andrew T. et al. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31-47, 2019.

SOLÍS, Rafael R. et al. Adsorptive interaction of peroxymonosulfate with graphene and catalytic assessment via non-radical pathway for the removal of aqueous pharmaceuticals. **Journal of hazardous materials**, v. 384, p. 121340, 2020.

SONG, Na et al. A review of graphene-based separation membrane: Materials, characteristics, preparation and applications. **Desalination**, v. 437, p. 59-72, 2018.

SOPHIA A. C.; LIMA E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 150, p. 1-17, 2018.

SOURIRAJAN, S. Mechanism of demineralization of aqueous sodium chloride solutions by flow, under pressure, through porous membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 2, n. 1, p. 51-55, 1963.

SOUZA, Fernanda Siqueira. Degradação de poluentes emergentes por processos oxidativos avançados (O₃, O₃/UV, O₃/Fe²⁺, O₃/UV/Fe²⁺) visando o tratamento de efluentes hospitalares, (Tese de Doutorado em Engenharia Química), UFRGS, 2016.

STRATHMANN, H. et al. The formation mechanism of asymmetric membranes. **Desalination**, v. 16, n. 2, p. 179-203, 1975.

SUN, Chengzhen; BAI, Bofeng. Fast mass transport across two-dimensional graphene nanopores: nonlinear pressure-dependent gas permeation flux. **Chemical Engineering Science**, v. 165, p. 186-191, 2017.

SUN, Meng; LI, Jinghong. Graphene oxide membranes: Functional structures, preparation and

environmental applications. **Nano Today**, v. 20, p. 121-137, 2018.

SUN, Pengzhan; WANG, Kunlin; ZHU, Hongwei. Recent developments in graphene-based membranes: structure, mass-transport mechanism and potential applications. **Advanced materials**, v. 28, n. 12, p. 2287-2310, 2016.

SZCZEPANIK, Beata et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-halloysite and Fe₂O₃-halloysite nanocomposites for photodegradation of chloroanilines in water. **Applied Clay Science**, v. 149, p. 118-126, 2017.

TAHERAN, Mehrdad et al. Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. **Science of the Total Environment**, v. 547, p. 60-77, 2016.

TAVAGNACCO, L. et al. Stacking of purines in water: the role of dipolar interactions in caffeine. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 19, p. 13478-13486, 2016.

TELI, Shivanand B. et al. Preparation, characterization and antifouling property of polyethersulfone–PANI/PMA ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 299, p. 113-122, 2012.

TIXIER, Céline et al. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. **Environmental science & technology**, v. 37, n. 6, p. 1061-1068, 2003.

URSINO, Claudia et al. Progress of nanocomposite membranes for water treatment. **Membranes**, v. 8, n. 2, p. 18, 2018.

VERMA, Tanya et al. Current challenges and advancements towards discovery and resistance of antibiotics. **Journal of Molecular Structure**, v. 1248, p. 131380, 2022.

VIEIRA, Octávia et al. Nitrogen-doped reduced graphene oxide–PVDF nanocomposite membrane for persulfate activation and degradation of water organic micropollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 402, p. 126117, 2020b.

VIEIRA, Wedja Timóteo et al. Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 4, p. 1113-1143, 2020a.

VULIN, Irina et al. Assessment of caffeine neurotoxicity using novel biomarkers of neural function in SH-SY5Y cells–Is there a need for environmental concern?. **Chemico-Biological Interactions**, v. 365, p. 110082, 2022.

WANG, Cai-Yun et al. Incorporating attapulgite nanorods into graphene oxide nanofiltration membranes for efficient dyes wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 214, p. 21-30, 2019b.

WANG, Chenchen et al. Distribution and ecological risks of pharmaceuticals and personal care products with different anthropogenic stresses in a coastal watershed of China. **Chemosphere**, v. 303, p. 135176, 2022.

WANG, Jianqiang et al. Graphene oxide as an effective barrier on a porous nanofibrous membrane for water treatment. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 9, p. 6211-6218, 2016.

WANG, Peng; CHUNG, Tai-Shung. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. **Journal of membrane science**, v. 474, p. 39-56, 2015.

WANG, Yonggang et al. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) from municipal waste water with integrated membrane systems, MBR-RO/NF. **International journal of environmental research and public health**, v. 15, n. 2, p. 269, 2018.

WANG, Zhanghui et al. Macroporous membranes doped with micro-mesoporous β -cyclodextrin polymers for ultrafast removal of organic micropollutants from water. **Carbohydrate polymers**, v. 222, p. 114970, 2019a.

WATKINSON, A. J. et al. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water. **Science of the total environment**, v. 407, n. 8, p. 2711-2723, 2009.

WIENK, I. M. et al. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers. **Journal of membrane science**, v. 113, n. 2, p. 361-371, 1996.

WONGCHITPHIMON, Sunee et al. Effect of polyethylene glycol (PEG) as an additive on the fabrication of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 369, n. 1-2, p. 329-338, 2011.

WU, Shixin et al. Electrochemically reduced single-layer MoS₂ nanosheets: Characterization, properties, and sensing applications. **Small**, v. 8, n. 14, p. 2264-2270, 2012.

WU, Yichen et al. Cross-linked iron nanoparticle-doped reduced graphene oxide membranes for micropollutant removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 455, p. 140624, 2023b.

XIA, Shiyang et al. Review of the recent advances in the prevention, treatment, and resource recovery of acid mine wastewater discharged in coal mines. **Journal of Water Process Engineering**, v. 52, p. 103555, 2023.

XIAO, Shouchun et al. A simple method for the determination of pharmaceutical and personal care products in fish tissue based on matrix solid-phase dispersion. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 69, n. 51, p. 15738-15745, 2021.

XIE, Wei et al. Polyamide interfacial composite membranes prepared from m-phenylene diamine, trimesoyl chloride and a new disulfonated diamine. **Journal of Membrane Science**, v. 403, p. 152-161, 2012.

XU, Chao et al. Graphene oxide–TiO₂ composite filtration membranes and their potential

application for water purification. **Carbon**, v. 62, p. 465-471, 2013.

XU, Guo-Rong et al. Two-dimensional (2D) nanoporous membranes with sub-nanopores in reverse osmosis desalination: Latest developments and future directions. **Desalination**, v. 451, p. 18-34, 2019.

YAMAMOTO, K. et al. Interaction of caffeine with montmorillonite. **Particulate Science and Technology**, v. 37, n. 3, p. 325-332, 2019.

YANG, Tieshan et al. Tailoring pores in graphene-based materials: from generation to applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 32, p. 16537-16558, 2017.

YEUNG, K. L.; SEBASTIAN, J. M.; VARMA, A. Mesoporous alumina membranes: synthesis, characterization, thermal stability and nonuniform distribution of catalyst. **Journal of membrane science**, v. 131, n. 1-2, p. 9-28, 1997.

YIN, Jun; DENG, Baolin. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. **Journal of membrane science**, v. 479, p. 256-275, 2015.

YOON, Yeojoon et al. Comparing Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide as Blending Materials for Polysulfone and Polyvinylidene Difluoride Membranes. **Applied Sciences**, v. 10, n. 6, p. 2015, 2020.

YU, Liang et al. Preparation and characterization of HPEI-GO/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties. **Journal of Membrane Science**, v. 447, p. 452-462, 2013.

YÜKSEL, Suna; KABAY, Nalan; YÜKSEL, Mithat. Removal of bisphenol A (BPA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes. **Journal of hazardous materials**, v. 263, p. 307-310, 2013.

YUNOS, Muhamad Zaini et al. Studies on fouling by natural organic matter (NOM) on polysulfone membranes: Effect of polyethylene glycol (PEG). **Desalination**, v. 333, n. 1, p. 36-44, 2014.

ZAMBIANCHI, Massimo et al. Graphene oxide doped polysulfone membrane adsorbers for the removal of organic contaminants from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 130-140, 2017.

ZHANG, Guoliang et al. Guanidyl-functionalized graphene/polysulfone mixed matrix ultrafiltration membrane with superior permselective, antifouling and antibacterial properties for water treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 540, p. 295-305, 2019.

ZHANG, Jie et al. Enhanced antifouling behaviours of polyvinylidene fluoride membrane modified through blending with nano-TiO₂/polyethylene glycol mixture. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 418-427, 2015.

ZHANG, Jiguo et al. Improved hydrophilicity, permeability, antifouling and mechanical performance of PVDF composite ultrafiltration membranes tailored by oxidized low-dimensional carbon nanomaterials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 9, p. 3101-

3111, 2013.

ZHANG, Pengcheng et al. Occurrences, Seasonal Variations, and Potential Risks of Pharmaceutical and Personal Care Products in Lianjiang River, South of China. **Water**, v. 15, n. 6, p. 1136, 2023.

ZHENG, Xing; ERNST, Mathias; JEKEL, Martin. Stabilizing the performance of ultrafiltration in filtering tertiary effluent—Technical choices and economic comparisons. **Journal of membrane science**, v. 366, n. 1-2, p. 82-91, 2011.

ZHONG, Dan et al. Antibiotic enhances the spread of antibiotic resistance among chlorine-resistant bacteria in drinking water distribution system. **Environmental Research**, v. 211, p. 113045, 2022.

ZHU, Lijing et al. Negatively charged polysulfone membranes with hydrophilicity and antifouling properties based on in situ cross-linked polymerization. **Journal of colloid and interface science**, v. 498, p. 136-143, 2017.

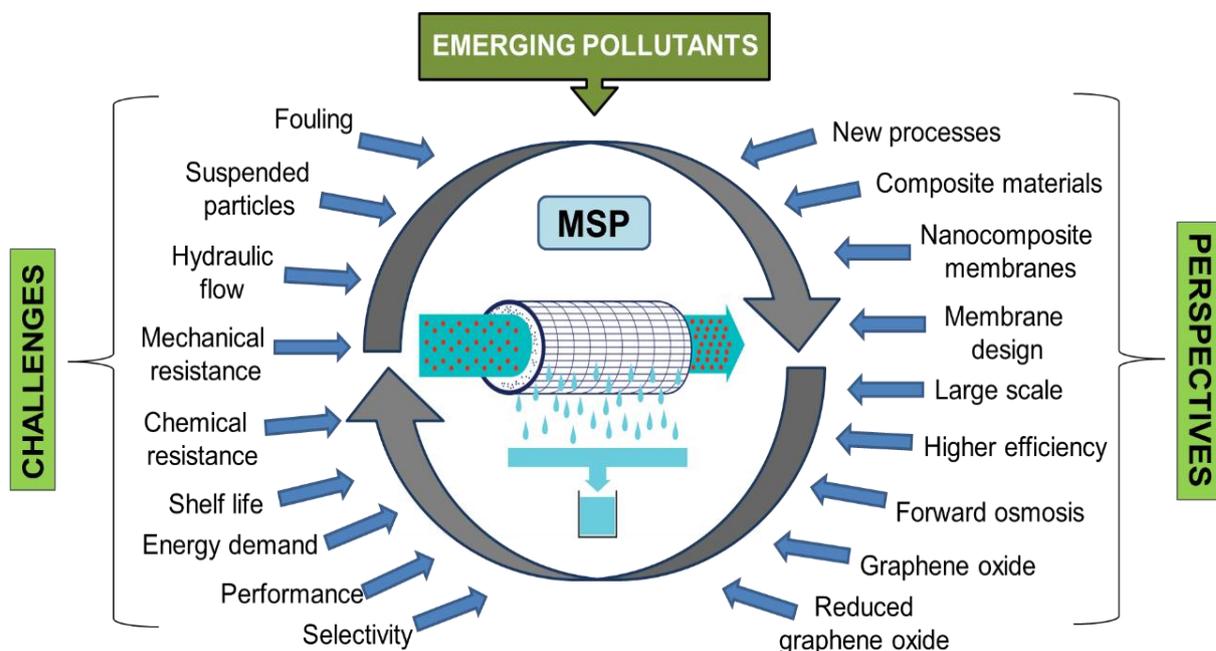
ZOU, Mengyuan et al. Quinolone antibiotics in sewage treatment plants with activated sludge treatment processes: a review on source, concentration and removal. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 160, p. 116-129, 2022.

3 CAPÍTULO III: Abordagem bibliométrica das perspectivas e desafios dos processos de separação por membranas para remoção de contaminantes emergentes da água

Este capítulo apresenta o artigo publicado em setembro de 2020 na Revista *Water Science and Technology* (disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2020.450>), o qual objetivou abordar uma ampla revisão sobre a remoção de contaminantes emergentes através de processos de separação por membranas. Esse artigo foi escolhido pelo Editor da revista para ser publicado em acesso aberto (Anexo A).

BIBLIOMETRIC APPROACH TO THE PERSPECTIVES AND CHALLENGES OF MEMBRANE SEPARATION PROCESSES TO REMOVE EMERGING CONTAMINANTS FROM WATER¹

Graphical Abstract



¹Jéssica Stefanello Cadore; Lucas Fernando Fabro; Thuany Garcia Maraschin; Nara Regina de Souza Basso; Marçal José Rodrigues Pires; Vandrê Barbosa Brião.

Highlights

- Electrostatic interactions and steric effects can occur between the membrane surface and the solutes, which can significantly influence the separation efficiency.
- MSP present significant advantages compared to other technologies used for CECs removal.
- The use of graphene-based materials, such as GO and rGO, for removing CECs in water treatment processes has been a rapidly growing area of interest in the recent literature.

Abstract

The presence of contaminants in water is concerning due to its potential impacts on human health and environment, and ingested contaminants cause harm in various ways. The conventional water treatment systems are not efficient to remove these contaminants. Therefore, novel techniques and materials for the removal of contaminants are increasingly being developed. The separation process by modified membranes can remove these micropollutants; therefore, they have attracted significant research attention. Among the materials used for manufacturing of these membranes, composites based on graphene oxide and reduced graphene oxide are preferred owing to their promising properties, such as mechanical resistance, thermal and chemical stability, antifouling capacity, water permeability, high thermal and electrical conductivity, high optical transmittance and high surface area. Membrane separation processes can be used as secondary or tertiary treatment during the supply of wastewater. However, the efficient and accessible applications of these technologies are challenging. This study aims to demonstrate the main concepts about membrane separation processes and their application in the removal of emerging contaminants. This study reports bibliometric mapping, relevant data on studies using membranes as water treatment processes, and their viability in industrial applications. The main challenges and perspectives of these technologies are discussed in detail as well.

Keywords: PSM, micropollutants, composite membranes, graphene, water treatment.

4 CAPÍTULO IV: Síntese de membranas compósitas modificadas com óxido de grafeno e polietilenoglicol para remoção de contaminantes emergentes

Neste capítulo encontra-se o artigo contendo os resultados da pesquisa experimental, no qual objetivou-se o estudo e a avaliação de membranas compósitas sintetizadas, bem como as rejeições de cafeína, diclofenaco e amoxicilina em amostras de água.

Resumo

O processo de separação por membranas possui diversas vantagens em sistemas de tratamento de água e efluentes. Contudo, as limitações presentes nessa tecnologia podem reduzir a sua aplicabilidade. Constantes estudos estão sendo desenvolvidos visando o desenvolvimento de membranas altamente seletivas e porosas, hidrofílicas, resistentes e duradouras. Para isso, diferentes materiais vêm sendo estudados para síntese de membranas, desenvolvendo membranas compósitas e com propriedades específicas de acordo com os materiais adicionados à matriz de membranas. Dentre os materiais investigados para diversas aplicações, o óxido de grafeno tem contribuído para um avanço científico e tecnológico em desenvolvimento de materiais. A incorporação deste à matriz polimérica de membranas confere propriedades como maior durabilidade, resistência e redução da incrustação. Além disso, a adição de óxido de grafeno pode aumentar a capacidade de filtração e diminuir o tamanho dos poros, permitindo que sejam retidos compostos com baixa massa molecular. Por sua vez, o polietilenoglicol é um polímero com capacidade de elevar a porosidade e o fluxo de membranas. Este estudo teve como objetivo a síntese de membranas de polissulfona compósitas contendo óxido de grafeno e polietilenoglicol para o processo de separação de cafeína, diclofenaco sódico e amoxicilina dispersos em água. As membranas foram sintetizadas, caracterizadas e avaliadas quanto a eficiência na remoção dos contaminantes emergentes. A carga de óxido de grafeno trouxe melhorias estruturais às membranas sintetizadas, reduzindo o tamanho dos poros, aumentando a seletividade e a permeabilidade das membranas poliméricas. A adição de polietilenoglicol desempenhou aumento da porosidade, tamanho de poro e fluxo de permeado. Por outro lado, reduziu a resistência a tração e a rejeição de contaminantes emergentes. A incorporação de óxido de grafeno e polietilenoglicol conferiu cavidades maiores e canais mais largos às membranas. Foi também observado o aumento da rugosidade através da incorporação de óxido de grafeno e a redução desta com a adição de polietilenoglicol. A permeabilidade das membranas passou de 0,6156 L/h.m².bar para 4,5373 L/h.m².bar após adição de óxido de grafeno e polietilenoglicol. O fluxo hidráulico das membranas sintetizadas alcançou 37,81 L/h.m².bar. Conclui-se que a estrutura e a porosidade, assim como as rejeições dos contaminantes foram diretamente influenciados pela incorporação dos materiais adicionados às membranas. A carga de óxido de grafeno contribuiu para melhorias estruturais e mecânicas das membranas, atingindo rejeições de até 80,6% de cafeína, 66% de diclofenaco sódico e 87,33% de amoxicilina com a membrana contendo 1,5% de GO, sendo assim esta considerada promissora para aplicações em águas contaminadas por contaminantes emergentes.

Palavras-chave: Processo de Separação por Membranas; Cafeína; Diclofenaco; Amoxicilina; Nanomateriais; Tratamento avançado de água.

1 Introdução

Produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs) e desreguladores endócrinos (EDCs) pertencem a uma classe dos chamados contaminantes emergentes (CEs) devido à sua persistência e presença global (CADORE et al., 2020). Estes têm atraído a atenção durante as últimas duas décadas devido à sua remoção insuficiente através dos métodos convencionais de tratamento de água e esgoto, somados à crescente demanda por produtos farmacêuticos projetados pelos impactos relacionados às mudanças climáticas e COVID-19 (İLYASOGLU et al., 2022). Tais contaminantes provêm de fontes antrópicas e encontram-se dispersos em águas superficiais, apresentando riscos à segurança devido a toxicidade e bioacumulação em tecidos biológicos, que afetam a saúde humana e animal (RIGUETO et al., 2020; VISANJI et al., 2020).

O processo de separação por membranas (PSM) poliméricas tem sido amplamente estudado para aplicações em tratamento de águas contaminadas com metais, corantes, sais e outros nutrientes. Sua aplicação para a remoção de compostos orgânicos, a exemplo dos compostos farmacêuticos, não foi explorada satisfatoriamente, carecendo de estudos que busquem avanços e soluções (AHMAD et al., 2022).

As membranas de polissulfona (PSF) possuem boa resistência mecânica, alta resistência ao calor e elevada estabilidade química, o que as tornam aptas a serem utilizadas em processos de ultrafiltração (UF) e como suporte para membranas compósitas de nanofiltração (NF) e osmose inversa (RO) (BELLINCANTA et al., 2011). Embora as membranas de PSF tenham excelentes propriedades, estas possuem como desvantagem a hidrofobicidade, podendo causar incrustações severas, redução do fluxo da membrana e aumento nos custos de energia durante a operação. Outros fatores limitantes são a seletividade, resistência mecânica e tempo de vida útil (BOGONI JÚNIOR, 2021).

O PSM vêm sendo estudado ao longo dos anos para diferentes aplicações, contudo ainda existe uma lacuna científica acerca da otimização deste processo para suprir as demandas da atualidade, ou seja, águas contaminadas com CEs. Alcançar um desempenho satisfatório das membranas é um dos principais desafios deste tratamento. O uso de nanomateriais a base de carbono como aditivos, na preparação de compósitos poliméricos, estabeleceu novos enfoques nos campos da ciência e tecnologia dos materiais. As membranas compósitas, também denominadas como membranas de matriz mista (MMM), se enquadram nessa categoria e surgem como uma solução promissora para aplicações diversas (ANAND et al., 2018; CADORE et al.; 2020).

Entre os materiais ricos em carbono encontra-se o óxido de grafeno (GO). O GO é uma forma oxidada do grafeno, sendo um material de carbono com propriedades únicas, como alta condutividade térmica e elétrica, alta resistência mecânica e baixa densidade (CADORE et al., 2020; RASULI & RASULI, 2023). Devido as suas propriedades, estes vêm ganhando atenção na área de tecnologia de separação por membranas. Para tal, destaca-se a capacidade de gerar nanocanais que aumentam o desempenho e remoção seletiva de micropoluentes (KAMRAN et al., 2022).

Estudos visando a remoção de cafeína (DELHIRAJA et al., 2019), diclofenaco sódico (MACHADO et al., 2022; VERGILI, 2013) e amoxicilina (KERKEZ-KUYUMCU et al., 2016) utilizando materiais compósitos vêm sendo desenvolvidos. O diclofenaco enquadra-se na classe de medicamentos anti-inflamatórios, a amoxicilina na de antibióticos e a cafeína na de estimulantes. Estes são amplamente comercializados, e suas rotas no meio ambiente causam impactos ambientais e para a saúde humana.

Através da síntese de materiais compósitos, com propriedades distintas, possibilita-se o desenvolvimento de um novo material, com características avançadas e desejáveis (CADORE et al., 2020). As membranas baseadas em GO não modificadas exibem seletividade intermediária de íons, baixa taxa de fluxo de água e limitada resistência mecânica (LIU e JIN, 2018). Estes fatores podem ser aprimorados combinando-os com polímeros, nanopartículas, materiais compósitos e por diferentes modificações químicas (HAN et al., 2021; JIA et al., 2022). O polietilenoglicol (PEG) é um polímero que, quando adicionado à matriz de membranas, possui a função de formar poros e torná-las menos hidrofóbicas. De acordo com Plisko et al. (2016), há tendência de formar poros maiores com o aumento de massa molecular de PEG.

Este trabalho objetivou a produção de membranas poliméricas compósitas, contendo uma matriz mista de GO e PEG, visando desenvolver um material com propriedades avançadas, sendo que, com as melhorias estruturais obtidas, estes sejam capazes de remover os CEs cafeína, diclofenaco sódico e amoxicilina.

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

O polímero utilizado como suporte para a membrana foi a Polissulfona (PSF) de massa molecular 35.000 g/mol, fornecido na forma de grânulos; dimetilacetamida (DMAc) foi utilizada como solvente; óxido de grafeno (GO) e polietilenoglicol (PEG) foram adquiridos em pó. Optou-se pelo PEG com massa molecular 3.350 g/mol. Para limpeza e ajuste de pH utilizou-se HNO₃ e NaOH, nas concentrações de 1,0 e 0,1 mol/L. Todos os produtos citados foram fornecidos pela Sigma-Aldrich®.

A fim de caracterizar as membranas quanto a rejeição por tamanho de poros utilizou-se cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de magnésio (MgSO₄) (Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza 99,9%) e sacarose (açúcar). Estes compostos foram utilizados para caracterizar as membranas quanto a rejeição por diferentes massas moleculares. Foi utilizada água deionizada (condutividade elétrica menor que 4 µS/cm) ao longo dos experimentos. Os CEs cafeína (C₈H₁₀N₄O₂, massa molecular de 194,19 g/mol), diclofenaco sódico (C₁₄H₁₀C₁₂NNaO₂, massa molecular de 318,1340 g/mol) e amoxicilina (C₁₆H₁₉N₃O₅S, massa molecular de 365,4 g/mol) possuem teor mínimo de 99%, grau farmacêutico, e foram adquiridos pela Farmácia Natupharma Manipulação & Medicamentos. Estes foram diluídos em água ultrapura (deionizada) na concentração de 100 mg/L.

2.2 Síntese e caracterização das membranas

2.2.1 Síntese

Seis diferentes soluções foram preparadas em béqueres de vidro medindo-se a massa através da adição dos componentes, em balança digital com quatro casas decimais de precisão. As membranas foram preparadas pelo método de inversão de fases (BLANCO et al., 2006; YOUNG; CHEN, 1995). Para a produção das membranas poliméricas (sem a adição de GO) foram realizadas medições das massas em balança analítica e as soluções passaram por agitação magnética constante, sendo os beckeres vedados com filme PVC, durante 24h a 60°C.

Já para a síntese das membranas compósitas (contendo carga de GO, PEG e/ou GO e PEG), dividiu-se o total de solvente, utilizado para cada membrana, em duas partes de volumes

diferentes (75% e 25%) sendo uma destas partes para o preparo da solução polimérica (75% - Solução 1) e a outra parte para a suspensão das partículas inorgânicas (25% - Solução 2).

Para tal, solubilizou-se na proporção de 20/80 m/m (PSF/DMAc), a quantidade necessária de PSF em solvente DMAc (Solução 1). DMAc possui a capacidade de solubilizar uma variedade de polímeros, tem estabilidade térmica, baixa volatilidade, boas propriedades de solvatação e baixa toxicidade. Para verificação das atribuições do PEG, este foi adicionado em algumas das soluções preparadas, conforme exposto na Tabela 1. Esta mistura foi agitada (agitação magnética – becker vedado com filme PVC) durante 24h a 60°C, para obter uma solução homogênea dos polímeros.

Tabela 1: Concentrações dos materiais utilizados para a síntese das membranas

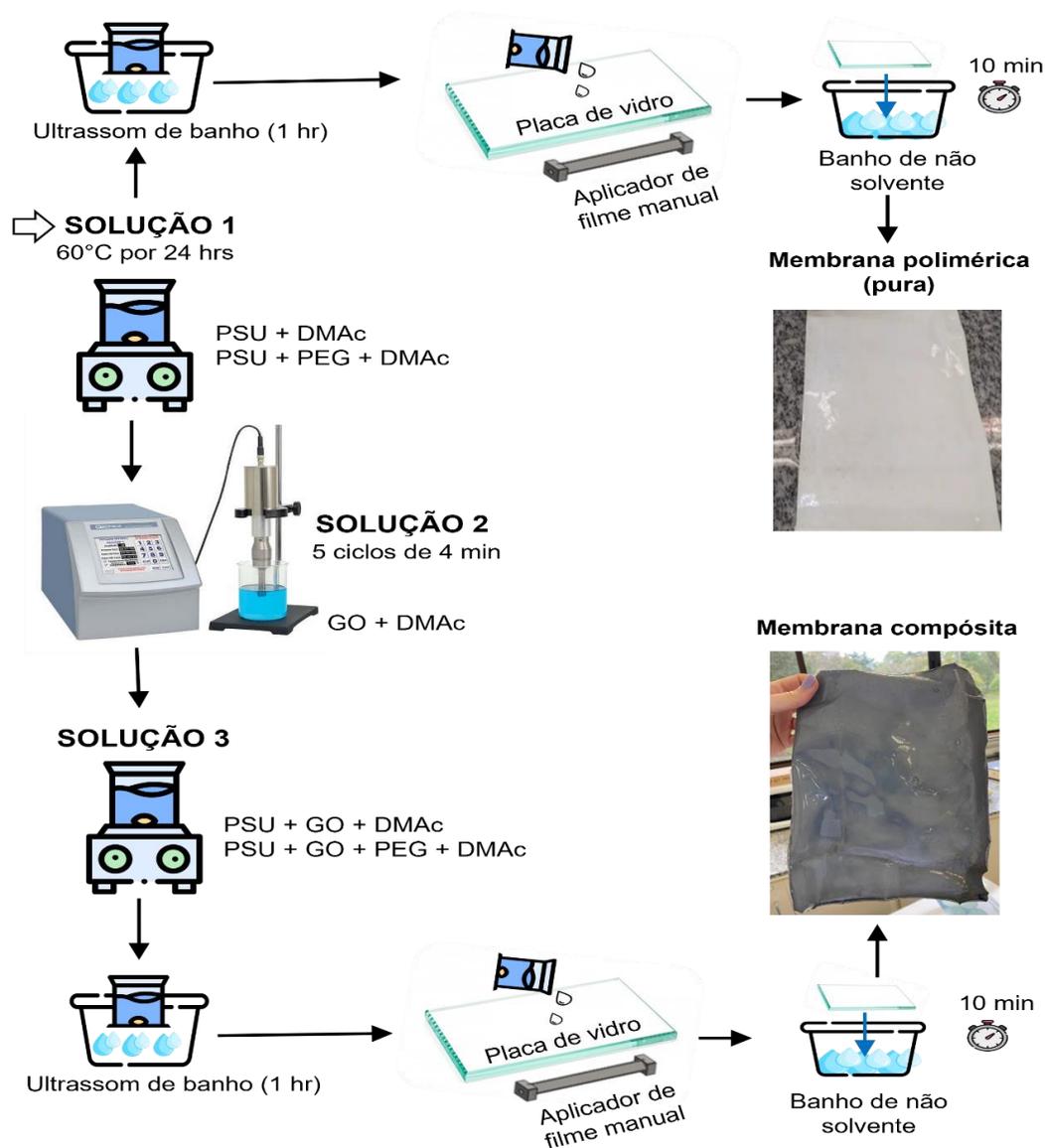
Membrana	PSF (%)	DMAc (%)	GO (%)	PEG (%)
0%GO_0%PEG	20	80	0	0
0%GO_5%PEG	20	80	0	5
1%GO_0%PEG	20	80	1	0
1%GO_5%PEG	20	80	1	5
1,5%GO_0%PEG	20	80	1,5	0
1,5%GO_5%PEG	20	80	1,5	5

Em seguida, para dispersão da carga de GO (Solução 2) as suspensões foram submetidas a agitação em sonicador de ponteira (5 ciclos de 4 minutos) na potência de 300 W e frequência de 20 kHz, intercalada com o repouso da solução entre os ciclos (5 ciclos de 5 minutos), totalizando 45 min. O uso do sonicador foi necessário para dispersar os aglomerados de partículas de GO, já o repouso foi realizado a fim de evitar o superaquecimento da solução. Além disso, para evitar o aquecimento e perda de solvente, a suspensão foi mantida em banho de gelo durante todo processo de sonicação.

Em seguida, para obtenção de membranas compósitas e assimétricas com a quantidade desejada de carga de GO disperso, uniu-se esta suspensão (Solução 2) na solução polimérica (Solução 1), misturando as soluções em agitação constante com uso de agitador magnético por 30 minutos; após, as soluções foram levadas ao banho de ultrassom, onde permaneceram por 1 hora ininterruptamente, mantidos frequência, potência e temperatura (130W, 40 KHz e 25°C) para garantir uma solução livre de bolhas, formando assim uma nova solução, denominada

solução de conformação (Solução 3). Um esquema gráfico do processo de síntese das membranas pode ser visualizado na Figura 1.

Figura 1: Representação do processo de síntese das membranas



Adicionou-se no solvente as partículas de GO em diferentes percentuais (1% e 1,5%), e PEG em percentual fixo (5%), ambos com relação à massa de PSF. Estes percentuais foram definidos com base na literatura científica e em análises prévias. As membranas sintetizadas foram nomeadas em razão do percentual das variações de GO e PEG. Assim, foram obtidas seis membranas com características diferentes e em triplicata (Tabela 1). As massas dos aditivos GO e PEG foram calculadas em relação a massa de PSF.

Após o banho de ultrassom, a solução de conformação foi vertida em uma placa de vidro, com dimensões aproximadas de 30 x 20 cm e, em seguida, a solução foi espalhada com um aplicador de filme manual em aço inox na espessura de 200 μm . A placa de vidro com a solução polimérica de conformação ficou imóvel, em temperatura ambiente, por 30 segundos (tempo de evaporação) e então foi imersa em um banho de não-solvente (água deionizada), a temperatura ambiente $25 \pm 2^\circ\text{C}$. A placa de vidro ficou no banho de não-solvente, até que a inversão de fase completa fosse assegurada, após a membrana se soltar da placa de vidro (10 min). As membranas foram lavadas com água destilada para remoção de qualquer solvente residual. As membranas foram então armazenadas em água destilada e usadas para caracterizações posteriores.

2.2.2 Caracterização

A espessura das membranas foi avaliada através de micrômetro externo digital (modelo 110.284-New Digimess), realizando a medição em seis pontos diferentes da membrana, assumindo-se a média destes como a medida real. Os grupos funcionais das membranas foram observados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Perkin Elmer Spectrum 100) na faixa de comprimento de onda de 650-4000 cm^{-1} .

As morfologias de superfície e seção transversal das membranas sintetizadas foram analisadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV, Hitachi S-4800, Japão) e por microscópio de força atômica (AFM, marca Bruker, modelo Dimension Icon). A fim de preparar as membranas para análise em MEV, pequenos recortes de amostras das membranas (3 x 2 cm) foram imersas em nitrogênio líquido, para posterior fratura. Em seguida, as amostras foram colocadas em suporte (stubs) e fixadas por fita adesiva de dupla face para posterior metalização e cobrimento com ouro. Utilizou-se o MEV por emissão de campo (FESEM) - FEI Inspect F50 no modo de elétron secundário (SE) operando em 20 Kv. O AFM foi utilizado para coletar dados de rugosidade das membranas, para construir imagens de contraste de fase/altura em diferentes locais nas superfícies das amostras usando o equipamento Bruker Dimension Icon PT equipado com uma sonda TAP150A (frequência de ressonância de 150 kHz e constante de mola 5 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) e calibrado antes das medições das amostras. A área digitalizada das imagens foi de 50 x 50 μm^2 com uma resolução de 512 frames por área. O software Nanoscope Analysis 1,5 foi utilizado para visualização das imagens e rugosidades obtidas em AFM (rugosidade média (R_a), raiz quadrada média dos dados (R_q) e rugosidade máxima (R_{max})).

As propriedades mecânicas das membranas foram caracterizadas por um testador de tração (Texture Analyzer – TA.XTplus - 30 kN) de acordo com o padrão ASTM D 882 (*Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*). Com os dados monitorados durante o teste é possível obter a curva de tensão-deformação. Foram utilizados três corpos de teste, para cada membrana, com força e velocidade constantes de 0,8 mm/min à temperatura ambiente.

2.2.3 Porosidade aparente

A porosidade da membrana foi calculada usando o método de peso seco-úmido. Amostras de membrana de 2 cm x 2 cm foram mergulhadas em água destilada por 24h. A massa úmida foi verificada usando uma balança analítica com quatro casas decimais. As amostras de membrana foram então secas à temperatura ambiente e verificada a sua massa após 24h, a fim de obter o valor de massa seca. Os valores foram então utilizados na Equação 1, para calcular a porosidade (ZHAO et al., 2003).

$$\varepsilon = \frac{(W_b - W_a) \cdot \rho_{pol}}{\frac{W_a}{\rho_{pol}} + \frac{W_b - W_a}{\rho_w}} * 100 \quad (1)$$

Onde W_b é a massa da membrana antes da secagem(g); W_a a massa da membrana após a secagem (g); ρ_w a massa específica da água (g/cm^3) na temperatura do ensaio e ρ_{pol} a massa específica do polímero na temperatura no ensaio ($\rho_{pol} = 1,24 \text{ g/cm}^3$ a 23°C).

Os valores de porosidade obtidos, bem como outros parâmetros como vazão, espessura da membrana, área de superfície da membrana e pressão operacional foram usados para calcular o tamanho dos poros das membranas. O tamanho médio dos poros foi estimado usando a Equação Guerout-Elford-Ferry (Equação 2) (LI et al., 2009; RAVISHANKAR et al., 2018; YU et al., 2013; COSTA et al., 2022).

$$r_p = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75 \cdot \varepsilon) * 8 \cdot \eta \cdot l \cdot Q}{\varepsilon \cdot A \cdot \Delta P}} \quad (2)$$

Onde r_p é o diâmetro médio do poro (m); η é a viscosidade da água; l é a espessura da membrana (m); Q é o volume da água permeada por unidade de tempo (m^3/s); A é a área efetiva da membrana (m^2); ε é a porosidade e ΔP é a pressão operacional (Pa).

2.2.4 Hidrofilicidade

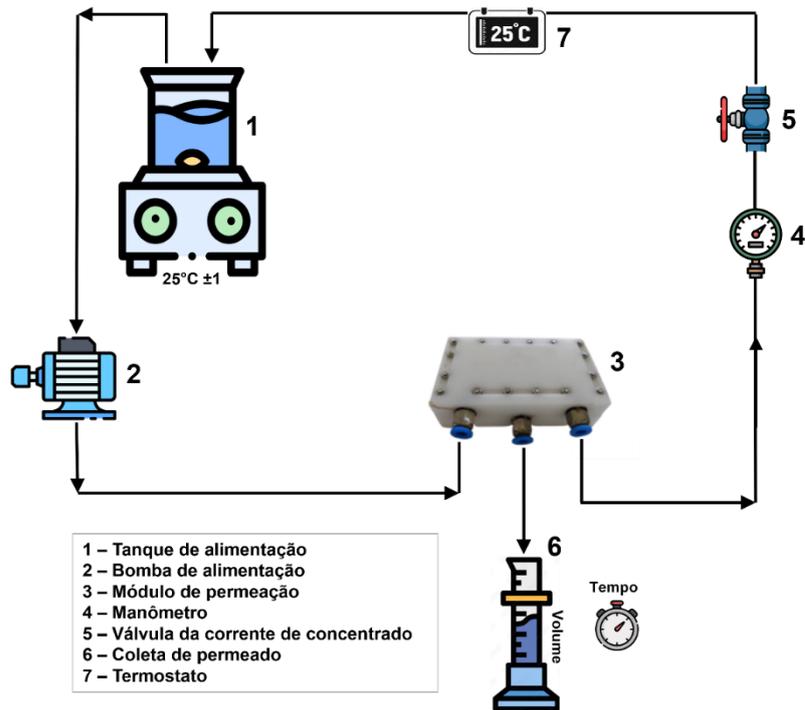
A hidrofilicidade foi avaliada por meio da medição do ângulo de contato de uma gota de água, a qual foi depositada sobre a superfície da membrana. O ângulo de contato (θ) é formado entre a interface água/ar e o sólido (superfície da membrana). Rapidamente as forças interfaciais sólido/líquido (tensão superficial) satisfazem as condições de equilíbrio e o ângulo pode ser lido. A leitura do ângulo de contato foi realizada com goniômetro (Phoenix 300, SEO) a 25 °C, com uma gota de água deionizada de 2 μ L, sob a superfície da membrana.

Realizaram-se as medições do lado da camada efetiva de separação, sendo retirada uma amostra de cada membrana produzida. Foram realizadas leituras em três pontos aleatoriamente selecionados da amostra e respectivo desvio padrão.

2.2.5 Equipamento *labscale* de filtração

O estudo foi realizado em uma célula de testes composta pelos seguintes componentes: bomba Dertin Pump modelo 8809, pressão de trabalho de 5 bar, pressão máxima de 9 bar, fluxo de trabalho de 0,8 L/min; válvula esfera 3/6 e conexões em aço, mangueiras de silicone para linhas de vácuo e pressão 4 mm; termostato digital bivolt modelo TPM-910 (-50°C a 120°C); módulo de permeação tangencial em nylon, com área interna de 0,002856 m². A representação do equipamento *labscale* utilizado em todo processo de filtração e limpeza pode ser observada na Figura 2.

Figura 2: Representação *labscale* utilizada nos processos de filtração



2.2.6 Fluxo de permeado

Inicialmente a água ultrapura foi utilizada para permear as membranas na pressão de 5 bar durante 30 minutos, para compactar os poros das membranas, a fim de evitar que a deformação mecânica interferisse na medição da permeabilidade hidráulica. O fluxo de água foi então avaliado para caracterização inicial das membranas, em pressões de 3 a 9 bar, aumentando de 0,5 a 0,5 bar, medidos de 10 em 10 minutos, durante ± 1 hora, a temperatura controlada de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. O fluxo permeado (J) corresponde à vazão do permeado por unidade de área e permite quantificar o material que ultrapassa a membrana. O fluxo permeado, determinado pela Equação 3, normalmente é expresso em $\text{L}/\text{m}^2.\text{h}$ ou $\text{kg}/\text{m}^2.\text{h}$. Durante os ensaios as amostras de permeado foram coletadas em provetas graduadas, enquanto cronometrava-se o tempo de filtração.

$$J = \frac{V_p}{A_m \cdot t_m} \quad (3)$$

Onde J é fluxo permeado ($\text{L}/\text{m}^2.\text{h}$); V_p é o volume de permeado obtido no tempo t (L); A_m é a área de permeação da membrana (m^2) e t_m é o tempo de filtração (h).

2.2.7 Remoção de sais e sacarose

A fim de caracterizar as membranas, utilizou-se cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de magnésio (MgSO₄) (Vetec Química Fina Ltda), grau de pureza (99,9%), em concentração de 2.000 mg/L. Os testes de rejeição de sais e sacarose foram realizados na pressão fixa de 5 bar. As medidas das concentrações foram realizadas com o auxílio do condutivímetro de bancada Digital (Digimed – Modelo DM-32). A sacarose (C₁₂H₂₄O₁₂) é um dissacarídeo formado por uma molécula de glicose e outra de frutose. As análises de remoção de sacarose pelas membranas foram realizadas em equipamento refratômetro (Atago Pocket 0~93%; grau Brix (%)), com soluções de concentração inicial de 10% ± 1.

O coeficiente de rejeição (R) representa a capacidade da membrana em reter moléculas, e é dado em percentual. Os coeficientes de rejeição foram calculados por meio da Equação 4.

$$R = \left(1 - \frac{C_{\text{permeado}}}{C_{\text{alimentação}}}\right) \cdot 100 \quad (4)$$

Onde R é o percentual de remoção (%); C_{permeado} é a concentração do componente no permeado e C_{alimentação} é a concentração do componente na alimentação.

2.3 Remoção de poluentes emergentes

Para os testes de remoção dos CE's cafeína, diclofenaco sódico e amoxicilina, estes foram diluídos na concentração de 100 mg/L, e avaliados nas pressões de 3, 5, 7 e 9 bar. Foi utilizada água deionizada (condutividade elétrica menor que 4 µS/cm) ao longo de todos os experimentos. Todos os testes de remoção foram realizados em 45 min ± 5, a fim de coletar amostra suficiente para as análises.

Os ensaios de remoção dos contaminantes foram realizados em pH 7, ajustado, quando necessário, com a adição de gotas de solução de 0,1 mol/L de HNO₃ e 0,1 mol/L de NaOH, a fim de manter a estabilidade dos fármacos em solução, com base na literatura científica. No caso do diclofenaco sódico optou-se por essa faixa de pH para evitar a precipitação do fármaco a um pH inferior ao seu pKa (4,15) (PUBCHEM, 2023; SOARES et al., 2019).

A concentração de diclofenaco foi determinada por espectrofotometria a 276 nm (Tecnal, UV-5100, cubeta de quartzo) (MACHADO et al., 2022), através de uma curva de calibração no faixa 0–50 mg/L (absorvância = 34 × [diclofenaco] + (-0,32), R² = 0,9999). A concentração de cafeína foi determinada por espectrofotometria a 272 nm (Tecnal, UV-5100) através de uma curva de calibração no faixa 0–50 mg/L (absorvância = 21.6 × [cafeína] + (-0,472), R² = 1). Por

sua vez, a concentração de amoxicilina foi determinada por espectrofotometria a 230 nm (Tecnal, UV-5100) através de uma curva de calibração na faixa 0–50 mg/L (absorvância = $39 \times [\text{amoxicilina}] + (-0,741)$, $R^2 = 0,991$). Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Os coeficientes de remoção foram calculados por meio da Equação 4.

2.4 Limpeza das membranas e tratamento de dados

Foram realizadas limpezas antes e após cada teste de remoção pelas membranas. A limpeza alcalina (pH entre 10,0 e 10,5) foi realizada com solução preparada com NaOH, na concentração de 1,0 mol/L (diluído em água deionizada) e recirculação de permeado e retido por 20 minutos. Foi realizado novo enxágue com água pura, onde realizou-se a medição de pH, para, se necessário, repetir o procedimento até a neutralização. Na sequência, água deionizada foi circulada nas temperaturas de 25°C, até que um fluxo constante de permeado fosse obtido a cada pressão.

A análise de variância (ANOVA) foi utilizado para verificar o efeito dos tratamentos sobre as respostas a um nível de significância de 5%, sendo as diferenças entre as médias determinadas pelo teste de Tukey (R Studio).

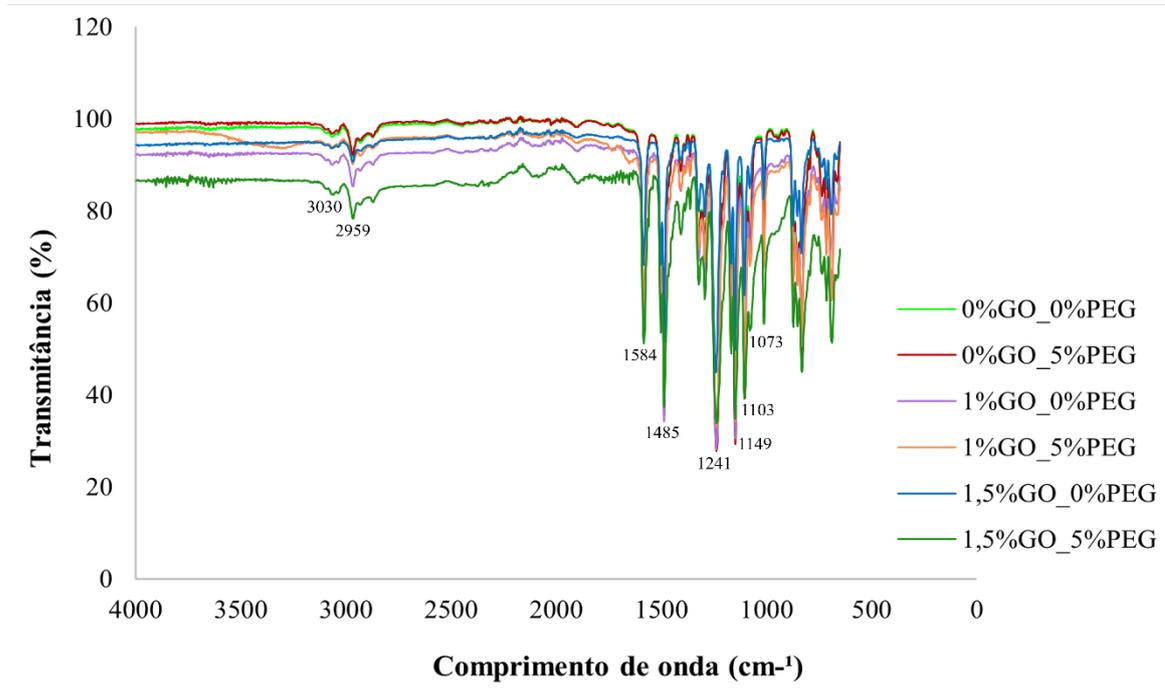
3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização das membranas

3.1.1 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das membranas obtidas nas diferentes condições experimentais são apresentados na Figura 3, em que os picos observados em 1485 cm^{-1} e 1584 cm^{-1} são relativos à PSF (SINGH et al., 2011). Os picos característicos observados em 1241 cm^{-1} são atribuídos ao grupo C-O-C, em 1485 cm^{-1} são atribuídos ao grupo funcional N-H (amidas II), enquanto em 1584 cm^{-1} são atribuídos ao grupo C=C de aromáticos (INDHERJITH et al., 2019; NAJAFI et al., 2020; HALAKOO; FENG, 2020).

Figura 3: Espectros FTIR das membranas sintetizadas



Os picos em 2959 cm⁻¹ estão relacionados as bandas simétricas e assimétricas de CH₃ e CH₂, conforme também observado por Sherif et al. (2020). O suave pico em 3030 cm⁻¹ pode ser atribuído ao C-H de aromáticos. Além disso, nos espectros das membranas modificadas com GO e PEG, as intensidades das bandas de alongamento C-H e C-O em 2959 cm⁻¹ e 1073 cm⁻¹ aumentou com o aumento da quantidade de carga adicionada, porque a cadeia de PEG e de GO contém muitas dessas ligações (FAN et al., 2015). Esses resultados confirmaram a síntese de GO e PEG nas membranas (MA et al., 2020).

PSF/GO mostra vibração de alongamento -OH diminuída ou completamente extinta, comportamento semelhante ao encontrado por Ionita et al., (2014), Indherjith et al., (2019) e Najafi et al., (2020). As membranas compósitas apresentaram um padrão de espectros de FTIR semelhantes aos da membrana de PSF pura. Em seu estudo, Zhang et al. (2019) observaram este mesmo comportamento, após comparar espectros de FTIR de membranas compósitas poliméricas sintetizadas.

3.1.2 Caracterização física e mecânica

A adição de PEG à matriz polimérica das membranas proporcionou aumento da porosidade (Tabela 2), passando de 54,84% para 83,83% após a adição de PEG nas membranas sem carga de GO, de 77,70% para 86,56% nas membranas com 1% de carga de GO e de 81,82%

para 84,02% nas membranas com 1,5% de carga de GO. A membrana 1%GO_5%PEG apresentou maior porosidade (86,56%), tamanho de poros (11,2 nm) e espessura (131,2 nm). É possível observar a relação entre a adição de cargas de GO e de PEG com o aumento da espessura das membranas fabricadas.

Tabela 2: Características físicas das membranas obtidas em diferentes condições experimentais

Membrana	Espessura (µm)	Porosidade (%)	Diâmetro de poros (nm)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)
0%GO_0%PEG	93 ^a ± 4,89	54,84 ^a ± 2,31	5,83 ^a ± 0,022	7,759 ^a ± 0,229	120,185 ^a ± 4,100
0%GO_5%PEG	101,6 ^b ± 3,62	83,83 ^{bd} ± 3,67	8,07 ^b ± 0,120	7,088 ^a ± 0,198	113,077 ^b ± 4,813
1%GO_0%PEG	119,1 ^c ± 5,37	77,70 ^c ± 2,44	7,42 ^b ± 0,078	8,692 ^b ± 0,536	130,007 ^c ± 5,44
1%GO_5%PEG	131,2 ^d ± 2,45	86,56 ^{bd} ± 4,32	11,2 ^c ± 0,096	5,441 ^a ± 0,234	115,126 ^{ab} ± 9,987
1,5%GO_0%PEG	109,4 ^b ± 6,04	81,82 ^c ± 4,59	6,52 ^d ± 0,037	8,789 ^b ± 0,256	115,513 ^{ab} ± 9,945
1,5%GO_5%PEG	127,3 ^d ± 3,39	84,02 ^b ± 3,28	8,55 ^e ± 0,045	5,966 ^a ± 0,241	115,472 ^b ± 3,094

*Letras diferentes diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

A incorporação de GO na matriz de PSF pode ser observado na Tabela 2. Os resultados apontam maior resistência à tração para as membranas compósitas sem adição de PEG, desta forma, a adição de PEG conferiu redução da resistência física das membranas (de 8,692 MPa para 5,441 MPa). De modo geral, as superfícies de todas as membranas modificadas apresentaram maior porosidade em relação a membrana pura de PSF, tal fato pode ter ocorrido devido à desmistura imediata ocorrida no processo de inversão de fase pela adição de GO e PEG (AYYARU e AHN, 2017).

Observa-se que a adição de PEG resultou no aumento do tamanho de poros em todas as membranas fabricadas. Além disso, Ravishankar et al., (2018) observou que a adição de baixas cargas de GO (0,25%) contribuiu para o aumento do tamanho dos poros, enquanto a adição de maiores cargas (1%) correspondeu a redução do tamanho dos poros. Resultado semelhante ao encontrado após aumento de carga de GO de 1% para 1,5% nas membranas sintetizadas neste trabalho, onde o diâmetro de poros passou de 7,42 nm na membrana 1%GO_0%PEG para 6,42 nm na membrana 1,5%GO_0%PEG, e de 11,2 nm na membrana de 1%GO_5%PEG para 8,55 nm na membrana 1,5%GO_5%PEG. Observações semelhantes também foram relatadas por Wang et al. (2012).

Segundo He et al. (2023), as características ideais da estrutura física de membranas devem conter: fina camada de material, pequena faixa de tamanho de poros e alta porosidade. A

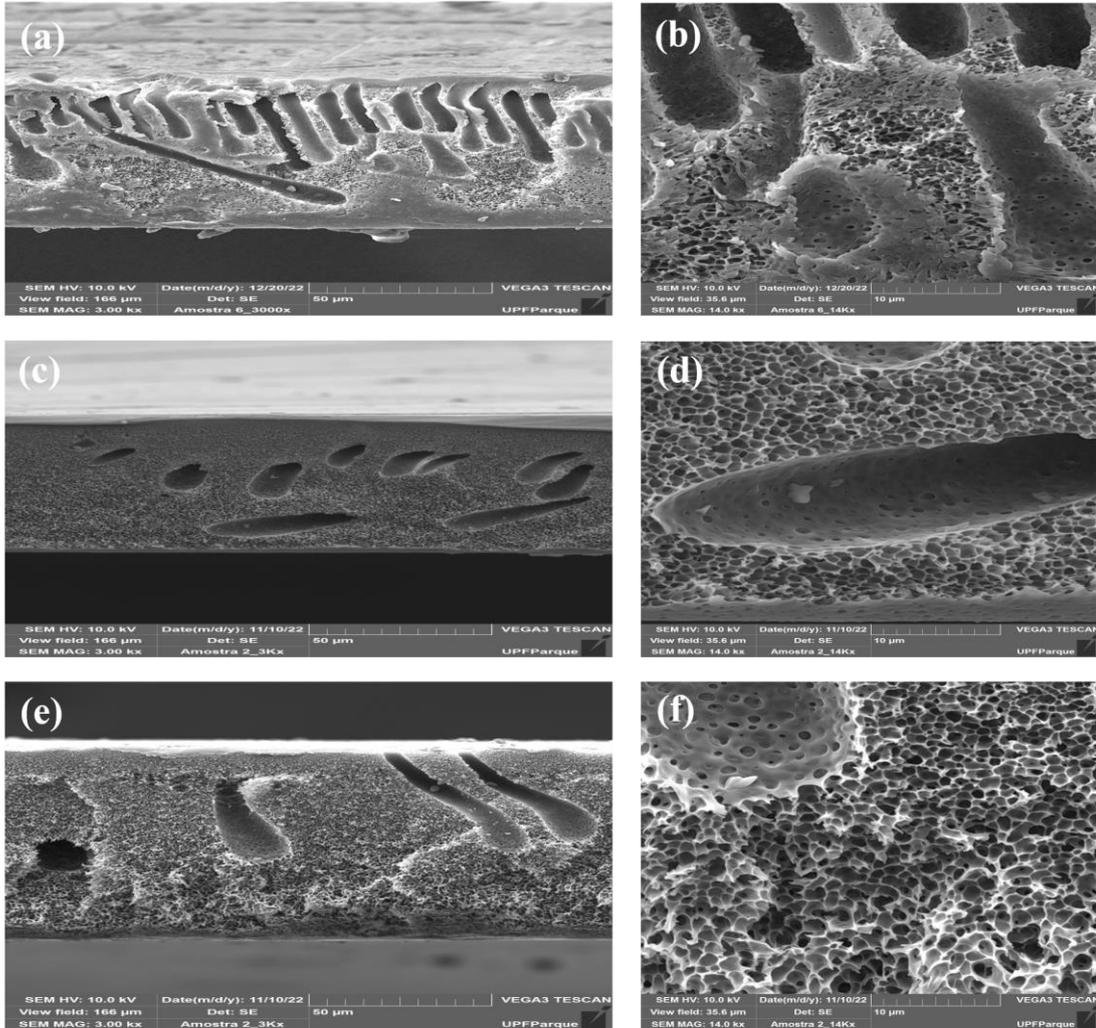
morfologia de poros das membranas sintetizadas é variada, pois o método utilizado para a síntese das membranas propicia a obtenção de poros assimétricos, enquanto o procedimento utilizado para a determinação do diâmetro considerou poros simétricos. É importante ressaltar que o diâmetro médio de poros pode variar conforme o método de produção, fabricante, material e modelo de membrana (HU et al., 2021; ZHANG et al., 2021; YANG, et al., 2021; GU et al., 2021).

Visto isso, as membranas contendo carga de 1,5% de GO, no geral, apresentaram resultados promissores em tamanho de poros, espessura e porosidade, bem como para fluxo, permeabilidade e rejeição, os quais serão apresentados na sequência. Com isso, selecionou-se as membranas 1,5%GO_0%PEG e 1,5%GO_5%PEG, além de uma membrana sem aditivos (0%GO_0%PEG) para as demais caracterizações, desse modo possibilitando um comparativo acerca da adição de PEG e GO às membranas fabricadas.

3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A taxa de produção de poros está diretamente relacionada à taxa de troca de solvente e não-solvente no banho de coagulação do processo de inversão de fase. Desta forma, quanto mais rápida a taxa de troca de solvente e não-solvente, maiores serão os poros (RAVISHANKAR et al., 2018). Em contraste, quanto mais lenta for a taxa de troca de solvente e não solvente no processo de coagulação, poros menores serão formados, o que altera a permeabilidade das membranas (LI et al., 2012). Os materiais adicionados à composição das membranas são fatores que influenciam em sua estrutura e formação de poros. As imagens das membranas em MEV podem ser observados na Figura 4.

Figura 4: Imagens em MEV da morfologia transversal das membranas produzidas. Aproximação de 3.000 (a), (c), (e) 14.000 (b), (d), (f) de membranas com diferentes matrizes. Membranas: (a) e (b) 0%GO_0%PEG; (c) e (d): 1,5%GO_0%PEG; (e) e (f): 1,5%GO_5%PEG



A membrana sem aditivos, denominada 0%GO_0%PEG (Figura 4 (a) e (b)), apresentou uma área transversal com reduzida formação de poros e elevada quantidade de vacúolos. Essa estrutura está associada à morfologia de poros na forma de dedos e esponja ("*finger-like*" e "*sponge-like*"). A utilização de aditivos suprimiu os poros em formato de dedos. A principal consequência disto é o aumento da resistência à passagem da água, uma vez que ocorre uma redução na interconexão entre os poros. Mas, de maneira geral, é a camada ativa da membrana que vai controlar a capacidade de separação de contaminantes.

Uma menor porosidade justifica a inferior permeabilidade (Tabela 4) apresentada por estas membranas. Já a membrana 1,5%GO_0%PEG (Figura 4 (c) e (d)), apresentou uma

estrutura altamente porosa. Com o aumento dos percentuais de carga de GO, o número de poros tende a aumentar e a espessura das paredes a diminuir em comparação a membrana de PSF pura, semelhante ao encontrado por Rezaee et al. (2015) e Zinadini et al. (2014). Esse fato é atribuído à hidrofiliçidade das cargas, que resulta na instabilidade termodinâmica da solução de conformação, conseqüentemente ocorre uma rápida transferência de massa entre o solvente e o não-solvente (GANESH; ISLOOR; ISMAIL, 2013).

A partir das imagens em MEV observa-se os macrovazios em formato de gotas, presente ao longo da sessão transversal, apresentando camada seletiva, bem como, poros com diâmetros irregulares nas membranas sintetizadas. Todas as membranas mostraram uma morfologia típica consistindo em uma estrutura porosa assimétrica composta por uma camada de pele densa e uma subcamada porosa, semelhante ao encontrado por Ma et al. (2020). Assim, as membranas apresentam uma morfologia anisotrópica típica influenciada pelo carregamento de GO. A membrana com adição de GO e PEG, denominada 1,5%GO_5%PEG (Figura 4 (e) e (f)), obteve cavidades maiores e canais mais largos. A elevada formação de poros justifica o aumento da permeabilidade encontrado para as membranas contendo carga de PEG (Tabela 4), visto que este possui a função formadora de poros nas membranas e tende a torná-las menos hidrofóbicas (PLISKO et al., 2016). Pode-se concluir que a porosidade e o tamanho de poros foram influenciados pela incorporação de GO e PEG às membranas.

3.1.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As propriedades de rugosidade da superfície, incluindo rugosidade média (Ra), raiz quadrada média dos dados (Rq) e rugosidade máxima (Rmax), são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros de rugosidade de superfície das membranas preparadas obtidas a partir da análise de seis imagens de AFM de superfície escolhidas aleatoriamente

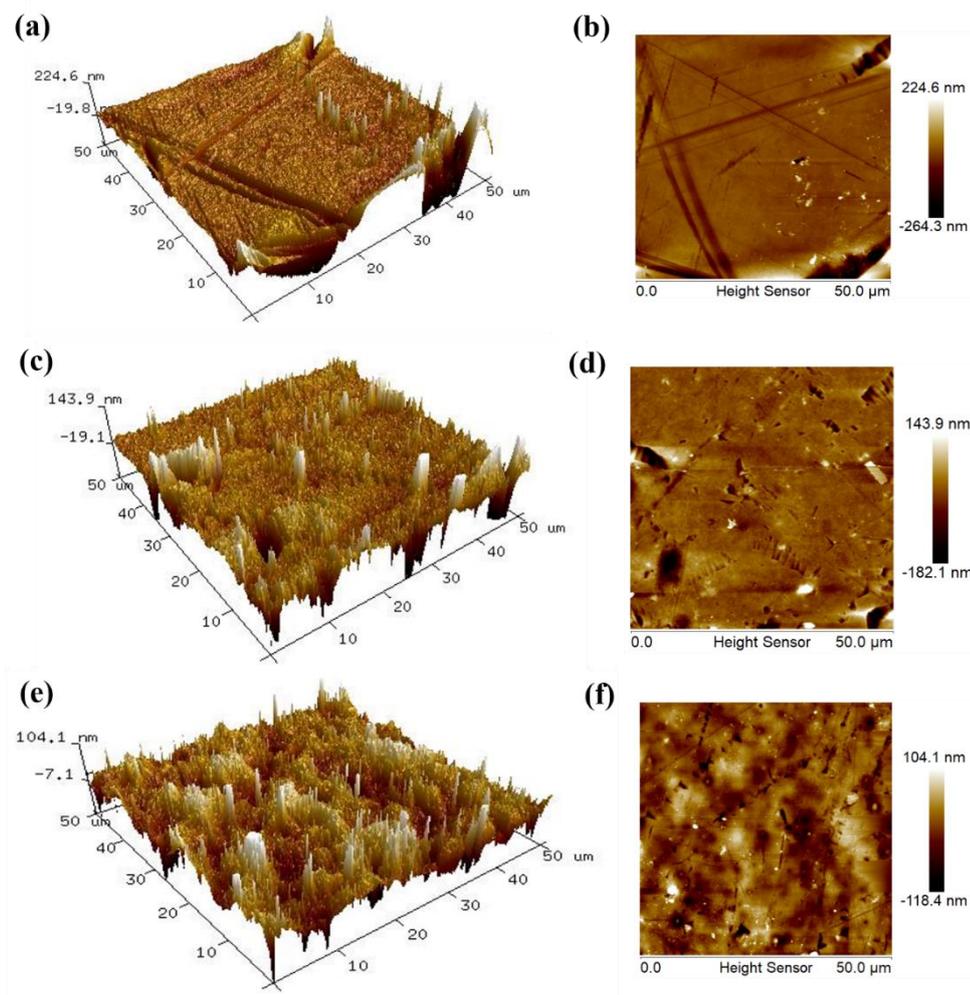
Membrana	Parâmetros médios da rugosidade superficial		
	Ra (nm)	Rq (nm)	Rmax (nm)
0%GO_0%PEG	17,6 ^{ab} ± 9,19	37,45 ^a ± 131,52	848 ^a ± 131,52
1,5%GO_0%PEG	20,0 ^a ± 0,28	36,75 ^a ± 2,61	1219,5 ^b ± 72,83
1,5%GO_5%PEG	15,77 ^b ± 1,16	24,17 ^b ± 5,10	670 ^c ± 97,58

*Letras diferentes diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

A R_{max} aumentou de 848 nm para 1219,5 nm com a adição de GO. A adição de PEG (1,5%GO_5%PEG) desempenhou efeito contrário, pois reduziu as rugosidades observadas (R_a , R_q e R_{max}) para 670 nm, mesmo contendo também carga de GO. Segundo Idris, Zain, Noordin (2007), membranas com superfícies mais ásperas tendem a ter maiores fluxo.

As imagens de superfície tridimensionais (Figura 5 (a), (c), (e)) exibem nas áreas claras os pontos mais altos, já as áreas escuras representam os poros e macrovazios das membranas fabricadas. As imagens apresentadas na Figura 5 (b), (d), (f)) demonstram as superfícies bidimensionais dessas membranas.

Figuras 5: AFM das membranas sintetizadas, em superfície tridimensional (a), (c), (e) e bidimensional (b), (d), (f). Membranas: (a) e (b) 0%GO_0%PEG; (c) e (d): 1,5%GO_0%PEG; (e) e (f): 1,5%GO_5%PEG



A partir da visualização da AFM das superfícies bi e tridimensionais percebe-se que a membrana sem adição de cargas (Figura 5 (a) e (b): 0%GO_0%PEG) possui uma superfície

heterogênea e com ranhuras, e, ao mesmo tempo, uma pele mais densa, o que pode causar efeitos indesejáveis, como incrustação e colmatação. Causada pelas interações entre o incrustante e a superfície da membrana, a incrustação depende fortemente da química e da morfologia da superfície da membrana. Autores relataram que, ao observar membranas de alumina e de grafeno através de dois contaminantes (sucralose e bisfenol A), a incrustação nas superfícies de alumina é reduzida com o aumento da rugosidade da superfície; no entanto, a incrustação nas superfícies de grafeno é aumentada pela rugosidade. Havendo uma forte interação incrustante-grafeno (WANG; WANG; JIANG, 2022).

Pela imagem topográfica pode-se perceber que a rugosidade da superfície geral da membrana de PSF pura (Figura 5 (a) e (b): 0%GO_0%PEG) é menor, contudo, essa possui picos de variação maiores, quando comparada às membranas modificadas, variando de -264,4 nm à 224 nm. A superfície da membrana com carga de GO e PEG (Figura 5 (e) e (f): 1,5%GO_5%PEG) apresentou elevada rugosidade e homogeneidade da superfície devido aos menores picos de variação (de -182,1 nm a 104.1 nm). Isso pode indicar uma síntese eficiente desse material e corrobora com as especificações desempenhadas pelos materiais aditivos (GO e PEG).

A introdução de nanofolhas de GO (modificadas ou originais) na camada superior polimérica pode diminuir a espessura da camada seletiva e a rugosidade da superfície, segundo Sanei, Ghanbari e Sharif (2023). Além disso, introduzir PEG juntamente com GO melhora a hidrofiliabilidade e sua dispersão em fase aquosa. Isso pode dificultar ainda mais a difusão de moléculas do solvente em direção à interface das membranas, e causar reduções na rugosidade da superfície e na espessura das membranas (SANEI; GHANBARI; SHARIF, 2023).

Em baixa carga modificadores de carbono, como nanotubo de carbono e GO, devido à baixa interação eletrostática e boa compatibilidade com a matriz da membrana, estes nanomateriais podem desenvolver uma estrutura menos rugosa (QIU et al., 2009; ZHAO et al., 2013). Entre os vários fatores que influenciam a incrustação de membrana, a rugosidade da superfície é considerada crucial.

Embora geralmente se acredite que uma superfície de membrana mais áspera apresentará incrustações mais severas, estudos recentes mostraram que as características de rugosidade podem reduzir a propensão à incrustação (ZHANG, 2023). Na literatura é demonstrado que os valores de rugosidade podem tanto aumentar (AKIN et al., 2014; JIANG et al., 2019), quanto diminuir (MA et al., 2017; MENG et al., 2016) após a incorporação de nanomateriais desta natureza, em relação a matriz pura. A rápida troca de solventes pode

resultar na formação de esferas ou nódulos de polímero, com o qual a superfície da membrana torna-se mais rugosa, podendo elevar a porosidade (GANESH; ISLOOR; ISMAIL, 2013).

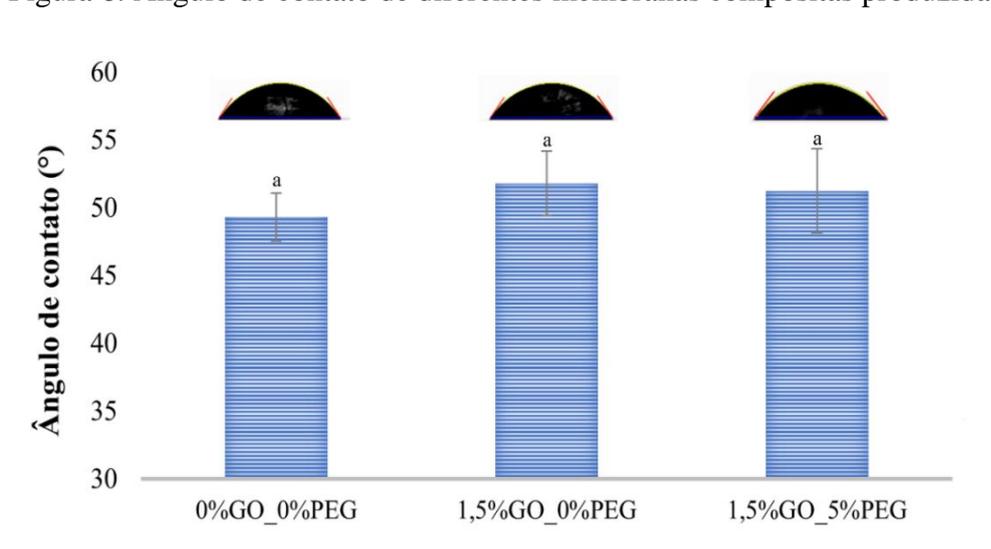
Outros fatores que podem influenciar na superfície e formação das membranas é a taxa de espalhamento da solução de conformação e o tempo de imersão-precipitação, tendo em vista que o controle do espalhamento ocorreu de forma manual, bem como, a imersão-precipitação (ISMAIL; LAI, 2003; ZHANG et al., 2010).

3.1.5 Hidrofilicidade

Sabe-se que as moléculas de água podem ser facilmente atraídas para o interior da membrana com superfície hidrofílica, portanto, pode-se obter maiores taxas de fluxo em uma membrana aumentando a sua hidrofília (LEE et al., 2013). A hidrofilicidade também ajuda a mitigar a adesão de microrganismos e produtos microbianos com características hidrofóbicas (WANG et al., 2016).

A hidrofilicidade da superfície da membrana pode ser verificada através da medição do ângulo de contato com a água, que reflete a molhabilidade das membranas. A partir da Figura 6 percebe-se que não há diferença significativa na hidrofilicidade das membranas 0%GO_0%PEG, 1,5%GO_0%PEG e 1,5%GO_5%PEG, uma vez que estas apresentaram os ângulos de contato de $49,685^\circ \pm 1,764$; $52,405^\circ \pm 2,361$ e $51,155^\circ \pm 3,088$, respectivamente.

Figura 6: Ângulo de contato de diferentes membranas compósitas produzidas



*Letras diferentes diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

Não houve diferença significativa entre o ângulo de contato para as membranas fabricadas com e sem aditivos. Existem muitos fatores que podem influenciar na hidrofiliicidade de uma membrana, e a adição de nanomateriais como PEG e GO pode ter um efeito variável dependendo de circunstâncias específicas. O ângulo de gota é uma medida de propriedades superficiais, e não necessariamente reflete todas as propriedades da membrana, como sua permeabilidade e rejeição de solutos.

Junaidi et al. (2018) observaram que o ângulo de contato diminuiu de 59° para 46° quando 1,0% em peso de GO foi adicionado à membrana de polietersulfona (PES), constatando, também, uma baixa variação na avaliação por ângulo de contato, principalmente quando comparado com a avaliação através do fluxo hidráulico, onde os autores encontraram resultados expressivos entre as membranas com e sem cargas de GO. Apesar da baixa variação no ângulo de contato, os autores acreditam que o GO pode servir como um modificador hidrofílico para a produção de membranas, minimizando problemas de incrustação.

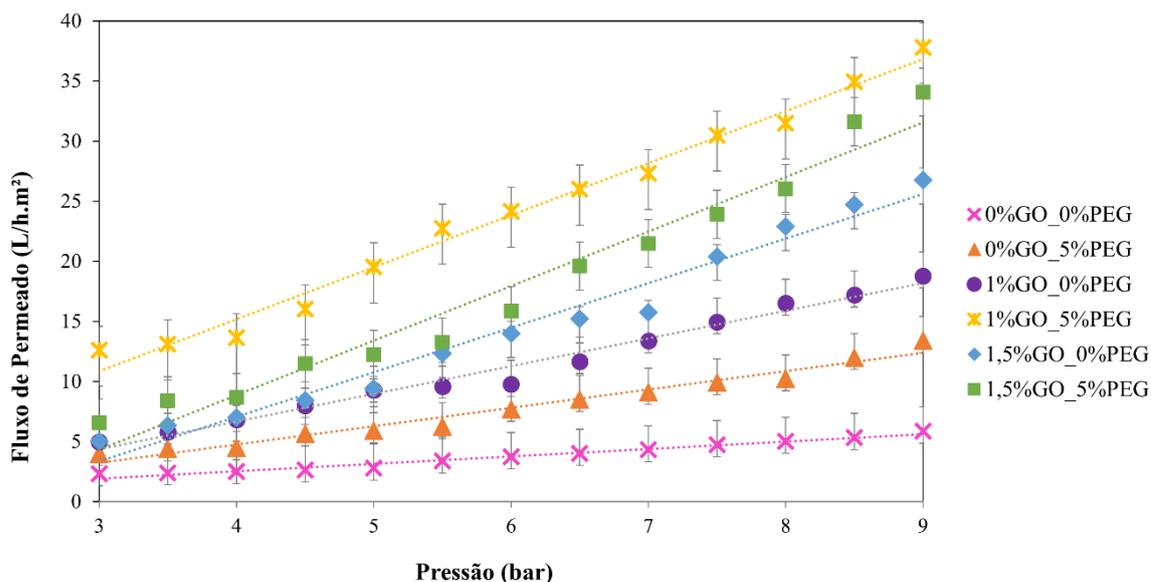
Com a adição de 0,5% em peso de PEG-GO, Ma et al. (2020) observaram que o ângulo de contato reduziu de 72° (ângulo de contato da membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF) comercial) para 59° (membrana modificada com 0,5% PEG-GO), indicando assim que a hidrofiliicidade da membrana foi significativamente melhorada com a incorporação dos aditivos. Ma et al. (2020), ao observarem os ângulos de contato das membranas compostas com diferentes quantidades de PEG e GO revelaram uma tendência: o ângulo de contato da membrana modificada com PEG-GO primeiro diminuiu e depois aumentou com o aumento da quantidade de PEG-GO. Isso ocorre porque, quando há a incorporação de elevada quantidade de PEG-GO, ocorre uma forte reticulação entre as moléculas de PEG e GO e, como resultado, o PEG e GO não podem ser bem dispersos na membrana; isso, conseqüentemente, leva a redução da hidrofiliicidade da membrana composta (XU et al., 2014).

3.1.6 Fluxo hidráulico e permeabilidade

O fluxo em água pura das membranas a diferentes pressões é mostrado na Figura 7. O GO e o PEG podem aumentar o fluxo hidráulico de membranas filtrantes devido às suas propriedades únicas que afetam a interação das moléculas de água com a superfície da membrana. O GO é hidrofílico, ou seja, atrai moléculas de água para sua superfície (GHAEMI et al., 2017). Isso pode ajudar a reduzir a resistência hidráulica da água que flui através das membranas, aumentando o fluxo hidráulico. O PEG é um polímero hidrossolúvel que forma ligações de hidrogênio com as moléculas de água. Este pode auxiliar a evitar a adsorção de

moléculas na superfície da membrana, reduzindo a obstrução dos poros e aumentando ainda mais o fluxo hidráulico. Em conjunto, o uso de GO e PEG podem melhorar o fluxo hidráulico das membranas filtrantes, o que é vantajoso em diversas aplicações, como na purificação de água e na separação de proteínas (MA et al., 2020).

Figura 7: Fluxo hidráulico das membranas sintetizadas



A permeabilidade das membranas pode ser observada a partir da equação da regressão, presente na Tabela 4. A permeabilidade das membranas denominadas 0%GO_0%PEG e 0%GO_5%PEG, as quais não possuem carga de GO, foi de 0,6156 e 1,5252 L/h.m².bar, respectivamente. Já a permeabilidade das membranas contendo GO (1%GO_5%PEG e 1,5%GO_5%PEG), foi de 4,3293 e 4,5373 L/h.m².bar, respectivamente, indicando que a adição de GO e PEG levaram a um aumento significativo da permeabilidade das membranas.

Tabela 4: Permeabilidade hidráulica das membranas sintetizadas

Membrana	Equação da Regressão	Coefficiente de determinação
0%GO_0%PEG	$y = 0,6156x + 0,0848$	$R^2 = 0,9745$
0%GO_5%PEG	$y = 1,5252x - 1,3441$	$R^2 = 0,9697$
1%GO_0%PEG	$y = 2,3053x - 2,5455$	$R^2 = 0,9814$
1%GO_5%PEG	$y = 4,3293x - 2,1353$	$R^2 = 0,9871$
1,5%GO_0%PEG	$y = 3,7075x - 7,761$	$R^2 = 0,9736$
1,5%GO_5%PEG	$y = 4,5373x - 9,2827$	$R^2 = 0,9644$

Através da Figura 7 observa-se o efeito proporcional da pressão aplicada ao sistema com o aumento do fluxo hidráulico. Com isso em 9 bar de pressão (maior pressão estudada) obteve-se as maiores taxas de fluxo, alcançando 37,81 L/h.m².bar para a membrana 1%GO_5%PEG e 34,08 L/h.m².bar para a membrana 1,5%GO_5%PEG. Ma et al. (2020) citam um fluxo hidráulico de 45 L/h.m² para uma membrana polimérica comercial de UF. Por sua vez, na literatura encontra-se valores aproximados de 20 a 30 L/h.m² para membranas de NF. Ou seja, as membranas sintetizadas desempenharam um comportamento de fluxo intermediário entre membranas de UF e NF.

Estudos relatam que a presença de nanopartículas traz melhorias às características das membranas. Porém, a dispersão destas deve ser uniforme, sendo muitas vezes dificultada devido a aglomeração das nanopartículas e a alta viscosidade da solução de conformação (QIU et al., 2009). A adição de elevadas cargas de GO pode reduzir sua dispersão e/ou causar redução no tamanho de poros das membranas, devido ao fechamento desses poros pela camada do material adicionado (XU et al., 2014; MA et al., 2020). Isso pode justificar a redução do fluxo de permeado quando comparadas as membranas 1%GO_5%PEG e 1,5%GO_5%PEG.

Estudos realizados por Chakrabarty et al. (2008) e Plisko et al. (2016), relataram que a adição de PEG em membranas de PSF propicia o aumento do fluxo de água. Essa tendência relaciona-se também a massa molecular do PEG. Contudo, os autores destacam que a rejeição de albumina de soro bovino (BSA) não aumentou na mesma tendência (CHAKRABARTY et al., 2008), isso porque quanto maior o tamanho dos poros da membrana, maior será o fluxo hidráulica e, provavelmente, menor será a rejeição de solutos.

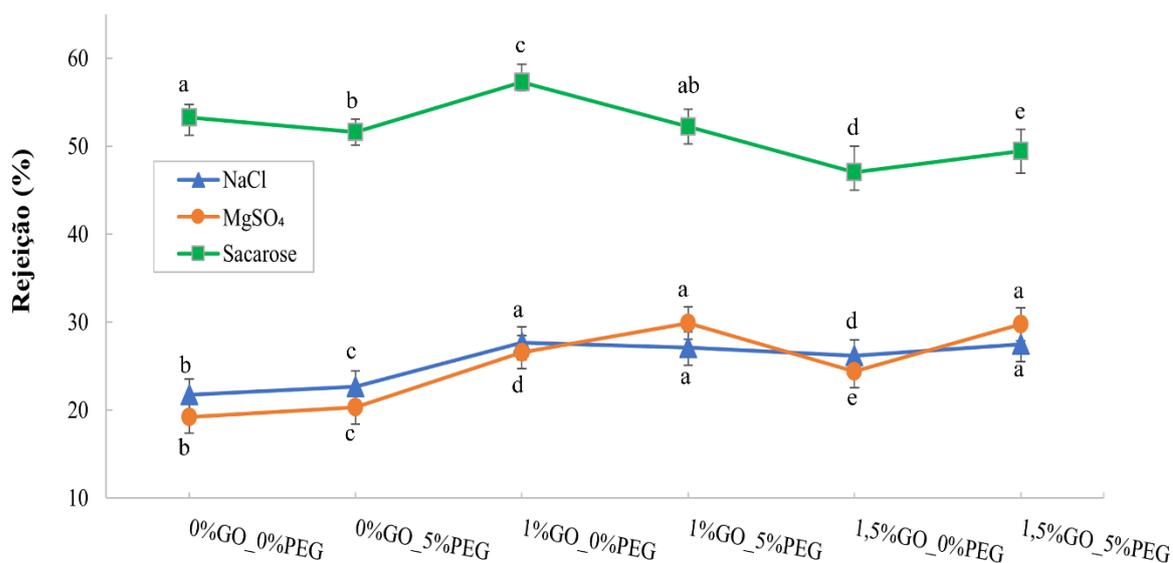
3.1.7 Remoção de sais e sacarose

O desempenho de remoção das soluções salinas na membrana de PSF pura (0%GO_0%PEG) foi de 21,7% para NaCl e 19,24% para MgSO₄. Para a sacarose obteve-se remoção de 53,27% nesta mesma membrana. Tais dados podem ser observados na Figura 8. Houve maior rejeição de sacarose pelas membranas devido a maior massa molecular deste soluto. Não houve relação exponencial entre a concentração de GO presente nas membranas e a rejeição de sais. Comparada a membrana pura, a rejeição salina foi ligeiramente acrescida com a presença de GO, alcançando valores na ordem 30%.

As maiores rejeições de NaCl foram observadas com a membrana 1%GO_0%PEG (27,67%), 1%GO_5%PEG (27,1%) e 1,5%GO_5%PEG (27,5%), sendo estas estatisticamente

iguais. De modo geral, a adição de PEG e GO desempenharam aumento das rejeições salinas, sendo a carga de 1% e 1,5 % de GO estatisticamente igual para a rejeição dos sais. Já para a rejeição de sacarose, a membrana com o melhor desempenho foi a 1%GO_0%PEG (57,32%).

Figura 8: Rejeições de NaCl, MgSO₄ e sacarose, em 5 bar, utilizando as membranas compósitas sintetizadas



*Letras diferentes diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

O principal mecanismo de rejeição observado tanto para sais quanto para a sacarose foi a exclusão por tamanho de poros, visto que NaCl tem massa molecular de 58,44 g/mol, O MgSO₄ possui massa molecular de 120,366 g/mol e a sacarose possui massa molecular de 342,3 g/mol.

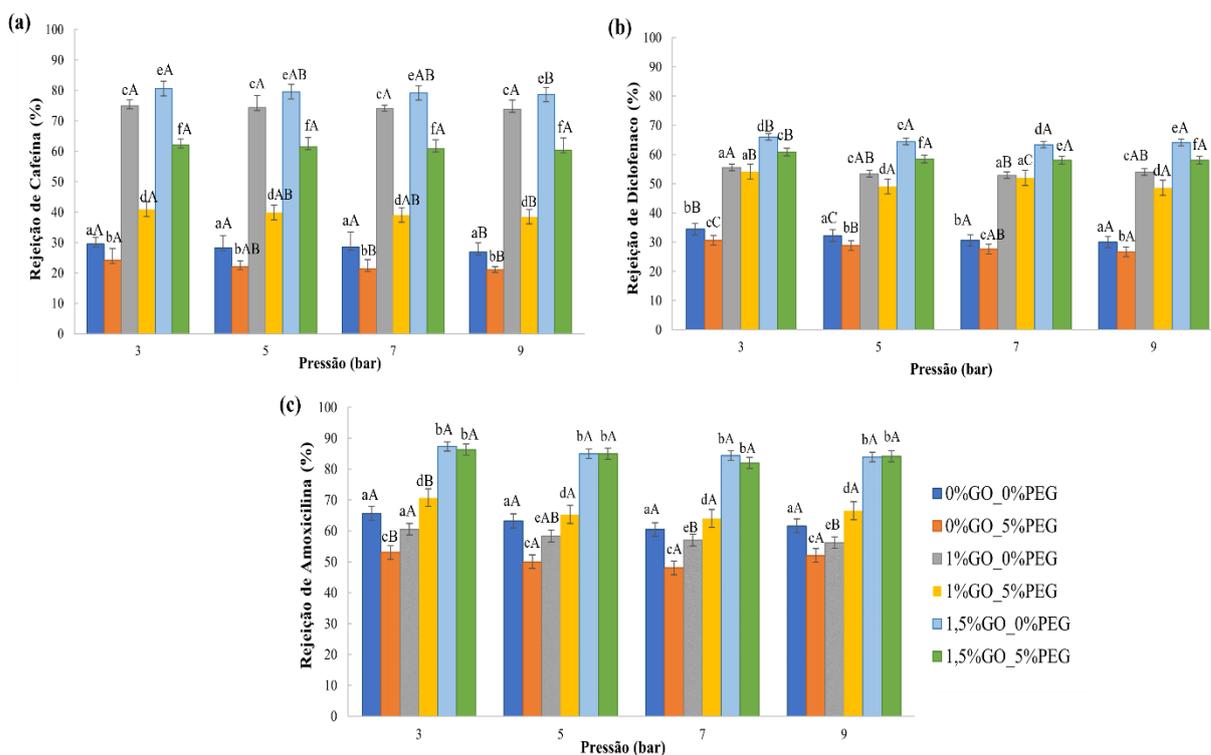
Os dados de rejeição salina, associados aos de permeabilidade, fluxo hidráulico, porosidade e tamanho de poros indicam que as membranas compósitas fabricadas têm propriedades intermediárias entre membranas de NF e UF. Segundo a literatura, membranas de NF e RO compósitas com grafeno apresentam os maiores índices de rejeição salina (HEGAB; ZOU, 2015; MORELOS-GOMEZ et al., 2017), tendo em vista as características do processo de separação, bem como das cargas de seletividade de GO.

3.2 Testes de remoção dos poluentes emergentes

As membranas compósitas contendo cargas de GO desempenharam elevados percentuais de rejeição de cafeína, alcançando 80,6% para a membrana 1,5%GO_0%PEG e 74,9% para a

membrana 1%GO_0%PEG, ambas obtidas na pressão de 3 bar, conforme a Figura 9 (a). Yang et al., (2016) encontrou valores entre 46 e 70% de rejeição de cafeína em membrana tubular composta de cerâmica contendo grafeno, acoplada ao processo simultâneo de eletrocoagulação e eletrofiltração, enquanto Delhiraja et al., (2019) encontrou uma remoção de 85,8% de cafeína em pH 7, utilizando um adsorvente composto à base de GO.

Figura 9: Rejeição dos fármacos cafeína (a), diclofenaco (b) e amoxicilina (c) pelas diferentes membranas sintetizadas



*Letras diferentes diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

Letras minúsculas representam se há diferença entre as membranas para cada pressão analisada. Letras maiúsculas representam se há diferença entre as pressões para cada membrana sintetizada.

Membranas com composições diferentes desempenharam diferenças significativas na rejeição de cafeína. Ao aumentar a pressão aplicada ao sistema de filtração, pode haver um leve aumento da passagem de solutos pela membrana, conforme observado para a membrana 0%GO_0%PEG, onde, em 9 bar, esta desempenhou rejeição menor do que nas demais pressões estudadas. A redução da rejeição por essa variação de pressão é atribuída ao chamado “efeito de diluição” (PADILLA; SAITUA, 2010), conforme observado também por Brião et al. (2019).

A membrana 1%GO_5%PEG obteve o maior fluxo hidráulico, mas apresentou uma reduzida retenção de cafeína. Isso se deve ao aumento do tamanho do poro dessa membrana,

que eleva seu fluxo permeado, mas reduz a seletividade. A adição de PEG reduziu a rejeição do contaminante, e isso se deve ao aumento no tamanho dos poros, o que facilita a passagem de solutos pela membrana.

Para o diclofenaco sódico (Figura 9 (b)), a membrana compósita contendo 1,5% de grafeno apresentou rejeição de até 66% para membrana 1,5%GO_0%PEG, seguida da membrana 1,5%GO_5%PEG que apresentou rejeição de 60,76%, ambos em 3 bar de pressão. Vergili (2013) alcançou 61% de rejeição de diclofenaco com uma membrana de NF comercial. O autor afirma que valores de rejeição moderados foram provavelmente devido ao pequeno tamanho molecular do contaminante (isto é, massa molecular menor que o limite de corte molecular da membrana) e os íons divalentes presentes na água bruta. Percebe-se que a adição de PEG reduziu a rejeição de diclofenaco, devido ao seu maior diâmetro de poro, conforme observado também na rejeição de cafeína. Do mesmo modo, maiores taxas de rejeição foram observadas na menor pressão aplicada (3 bar).

Já para o contaminante amoxicilina (Figura 9 (c)), as membranas compósitas sintetizadas apresentaram elevadas taxas de rejeição de amoxicilina, alcançando 87,33% de remoção para a membrana 1,5%GO_0%PEG e 86,55% para a membrana 1,5%GO_5%PEG. As remoções de amoxicilina foram maiores do que as observado para os demais fármacos estudados, resultado esperado devido a maior massa molecular deste contaminante.

Como já observado, a adição de PEG foi responsável pelo aumento de fluxo e permeabilidade das membranas, e interferiu diretamente na porosidade destas, o que condiz com a redução da rejeição de solutos. A elevada seletividade presente na membrana 1,5%GO_0%PEG pode ser atribuída a sua estrutura morfológica, visto que poros menores desempenharam uma maior rejeição aos solutos.

Ao comparar as remoções apresentadas pelas membranas para os três CEs percebe-se que o comportamento de rejeição não se baseou apenas na exclusão por tamanho de poros, pois a massa molecular dos contaminantes não foi o fator determinante, visto que a cafeína, mesmo possuindo menor massa molecular, atingiu maiores rejeições quando comparada ao diclofenaco sódico.

Segundo Khalil et al. (2020) e Madima et al. (2020), materiais à base de grafeno, como o GO, são adsorventes eficientes em membranas compósitas para a remoção de CEs. Os grupos contendo oxigênio permitem que o GO atue como adsorvente para uma ampla gama de poluentes. Além disso, devido à alta área de superfície específica e a possibilidade de formação

de interação π - π entre o anel aromático de GO, este tornou-se um adsorvente relevante para a produção de membranas compósitas.

Produtos farmacêuticos podem interagir fisicamente e/ou quimicamente com o material da membrana, levando a sua adsorção e impactando potencialmente a sua rejeição. Em pH abaixo do pKa, o micropoluinte torna-se carregado positivamente. Uma vez que as superfícies das membranas de NF são carregadas negativamente em pH neutro em soluções aquosas (devido à desprotonação dos grupos funcionais de superfície). Micropoluentes carregados negativamente em pH de alimentação neutro podem ser removidos de forma eficaz sob tais condições (GANIYU et al., 2015; SONG; LEE; NG, 2020). Assim, pode haver maior efeito de adsorção entre a cafeína e as membranas sintetizadas, embora o desempenho possa ser, também, influenciado por interação eletrostática e efeitos estéricos. Em materiais carbonáceos, como carvão ativado ou grafeno, a superfície do carbono possui um número significativo de grupos polares com comportamento hidrofílico, como $-\text{NH}$, $-\text{OH}$, $-\text{O}$ e $-\text{COO}$. Portanto, a adsorção da cafeína pode ocorrer através de interações dipolo-dipolo, onde os elétrons π e os anéis aromáticos 2-nitrofenol da cafeína interagem com os elétrons π -aromáticos presentes na superfície do adsorvente (RIGUETO et al., 2020).

O pKa e o pH influenciam a especiação química dos contaminantes, onde a forma protonada existirá quando $\text{pH} < \text{pKa}$ (LICONA et al., 2018). No caso da cafeína (pKa 5,3 a 14) (RIGUETO et al., 2020), quando o $\text{pH} < \text{pKa}$, o nitrogênio da molécula é desprotonado, tornando-o menos solúvel em água (GARCIA-IVARS et al., 2017a; GARCIA-IVARS et al., 2017b). A amoxicilina contém três grupos de funções principais com diferentes valores de pKa, COOH (pKa_1 2,69), $-\text{NH}_2$ (pKa_2 7,49), $-\text{OH}$ (pKa_3 9,63). Esses grupos funcionais se ionizam em diferentes valores de pH e criam amoxicilina carregada negativamente. O aumento do pH da solução de amoxicilina associa-se ao aumento da repulsão eletrostática entre a solução e a superfície contendo GO (KERKEZ-KUYUMCU et al., 2016).

Observa-se, ainda, que o PSM nem sempre é um processo eficaz para a remoção de todos os compostos farmacêuticos (COUTO et al., 2020; SONG; LEE; NG, 2020). Há uma pequena passagem de soluto pela membrana, uma vez que ela não configura uma barreira perfeita. Essa passagem foi explicada por Dalbosco et al. (2021), pelo mecanismo de difusão do soluto através da matriz polimérica de membranas de NF e OI.

4 Conclusão

A membrana de PSF foi preparada pelo método de inversão de fases. Os efeitos de dois materiais aditivos (GO e PEG) nas propriedades de membranas de PSF modificadas foram estudados. O trabalho experimental permitiu constatar que a carga de GO contribuiu para melhorias estruturais e mecânicas das membranas, atingindo rejeições de até 80,6% de cafeína, 66% de diclofenaco sódico e 87,33% de amoxicilina com a membrana 1,5%GO_0%PEG.

O PEG demonstrou ser um aditivo benéfico para a produção de poros, pois elevou a porosidade, a permeabilidade, o fluxo de permeado e o tamanho dos poros das membranas sintetizadas. Por outro lado, a adição de PEG conferiu a redução da rejeição dos contaminantes devido a formação de cavidades maiores e canais mais largos. Os resultados encontrados sugerem que a rejeição não se baseou apenas na exclusão por tamanho de poros, podendo haver adsorção entre as membranas e os contaminantes, facilitado pelo GO.

Através das análises em MEV confirma-se o aumento da porosidade com a carga de GO e do tamanho de poros com adição de PEG. O AFM demonstrou aumento da rugosidade através da incorporação de GO e redução desta através da adição de PEG. A homogeneidade (redução dos picos de rugosidade) da superfície das membranas com os aditivos é um aspecto positivo da incorporação desses materiais, o que pode reduzir fatores como a incrustação. O tamanho de poros variou de 5.83 nm (0%GO_0%PEG) a 11.2 nm (1%GO_5%PEG).

As membranas denominadas 1,5%GO_5%PEG e 1,5%GO_0%PEG obtiveram resultados satisfatórios, comparadas as demais, visto que trouxeram melhorias às membranas, como alta remoção de fármacos, fluxo de permeado, porosidade e resistência mecânica. Assim, essas podem ser consideradas para estudos futuros com outros contaminantes em água e efluentes. Para contaminantes com baixo massa molecular, torna-se necessário membranas com poros extremamente pequenos, sugerindo o uso da membrana sem a carga de PEG (1,5%GO_0%PEG). Já para a remoção de compostos de maior massa molecular a membrana contendo PEG (1,5%GO_5%PEG) se torna mais vantajosa frente aos aspectos práticos, como o fluxo. Por fim, conclui-se que GO e PEG como materiais aditivos em membranas de PSF tem desempenho satisfatório para aplicações práticas.

Referências

AHMAD, Abdul Latif et al. Graphene oxide-doped polymer inclusion membrane for remediation of pharmaceutical contaminant of emerging concerns: Ibuprofen. **Membranes**, v. 12, n. 1, p. 24, 2022.

AKIN, Ilker et al. Green synthesis of reduced graphene oxide/polyaniline composite and its application for salt rejection by polysulfone-based composite membranes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 21, p. 5707-5716, 2014.

ANAND, Anisha et al. Graphene-based nanofiltration membranes for improving salt rejection, water flux and antifouling—A review. **Desalination**, v. 429, p. 119-133, 2018.

AYYARU, Sivasankaran; AHN, Young-Ho. Application of sulfonic acid group functionalized graphene oxide to improve hydrophilicity, permeability, and antifouling of PVDF nanocomposite ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 525, p. 210-219, 2017.

BELLINCANTA, Tatiane et al. Preparação e caracterização de membranas poliméricas a partir da blenda polisulfona/poliuretano. **Polímeros**, v. 21, p. 229-232, 2011.

BLANCO, Jean-François et al. Formation and morphology studies of different polysulfones-based membranes made by wet phase inversion process. **Journal of membrane science**, v. 283, n. 1-2, p. 27-37, 2006.

BOGONI JÚNIOR, Nério. Preparação e caracterização de membranas de polisulfona-poliuretano para recuperação de água de processos têxteis industriais simulados. 2021.

BRIÃO, Vandrê Barbosa et al. Is nanofiltration better than reverse osmosis for removal of fluoride from brackish waters to produce drinking water? **Desalination and Water Treatment**, v. 158, p. 20-32, 2019.

CADORE, Jéssica Stefanello et al. Bibliometric approach to the perspectives and challenges of membrane separation processes to remove emerging contaminants from water. **Water Science and Technology**, v. 82, ed. 9, 2020.

CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A. K.; PURKAIT, M. K. Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. **Journal of membrane science**, v. 309, n. 1-2, p. 209-221, 2008.

COSTA José Arnaldo Santana Costa, et al., Nanotecnologia aplicada a polímeros. **Membranas poliméricas**, Capítulo 7. In: Nanotecnologia aplicada a polímeros, FAPESP, 2022.

COUTO, Carolina Fonseca et al. Assessing potential of nanofiltration, reverse osmosis and membrane distillation drinking water treatment for pharmaceutically active compounds (PhACs) removal. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, p. 101029, 2020.

DALBOSCO, Talita et al. Diffusion of fluoxetine through a reverse osmosis membrane. **Desalination and Water Treatment**, v. 212, p. 267-275, 2021.

DELHIRAJA, Krithika et al. Development of highly water stable graphene oxide-based composites for the removal of pharmaceuticals and personal care products. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 8, p. 2899-2913, 2019.

FAN, Wenying et al. Graphene oxide/polyethyleneglycol composite coated stir bar for sorptive extraction of fluoroquinolones from chicken muscle and liver. **Journal of Chromatography A**, v. 1418, p. 36-44, 2015.

GANESH, B. M.; ISLOOR, Arun M.; ISMAIL, Ahmad Fauzi. Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane. **Desalination**, v. 313, p. 199-207, 2013.

GANIYU, Soliu O. et al. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 891-914, 2015.

GARCIA-IVARS, Jorge et al. Nanofiltration as tertiary treatment method for removing trace pharmaceutically active compounds in wastewater from wastewater treatment plants. **Water research**, v. 125, p. 360-373, 2017b.

GARCIA-IVARS, Jorge et al. Removal of pharmaceutically active compounds using low-pressure membrane processes. **Desalination and Water Treatment**, v. 69, p. 252-260, 2017a.

GHAEMI, Negin; ZERESHKI, Sina; HEIDARI, Saeid. Removal of lead ions from water using PES-based nanocomposite membrane incorporated with polyaniline modified GO nanoparticles: Performance optimization by central composite design. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 475-490, 2017.

GIL, A. et al. Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon. **Environmental technology**, 2018.

GOMEZ, A. Morelos et al. Effective NaCl and dye rejection of hybrid graphene oxide/graphene layered membranes [J]. **Nature Nanotechnology**, v. 12, n. 11, p. 1083-1088, 2017.

GU, Yu et al. Poly (vinyl alcohol) modification of poly (vinylidene fluoride) microfiltration membranes for oil/water emulsion separation via an unconventional radiation method. **Journal of Membrane Science**, v. 619, p. 118792, 2021.

HABERT, Alberto Cláudio. **Processos de separação por membranas**. Editora E-papers, 2006.

HALAKOO, Elnaz; FENG, Xianshe. Layer-by-layer assembled membranes from graphene oxide and polyethyleneimine for ethanol and isopropanol dehydration. **Chemical Engineering Science**, v. 216, p. 115488, 2020.

HAN, Zhenyang et al. Ultrafast and selective nanofiltration enabled by graphene oxide membranes with unzipped carbon nanotube networks. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 1, p. 1850-1860, 2021.

HE, Wenyu et al. Preparation and properties of poly (vinylidene fluoride) membrane with inverse opal-like structure. **Separation and Purification Technology**, v. 306, p. 122446, 2023.

HEGAB, Hanaa M.; ZOU, Linda. Graphene oxide-assisted membranes: fabrication and potential applications in desalination and water purification. **Journal of Membrane Science**, v. 484, p. 95-106, 2015.

HU, Mengyang et al. Pregelation of sulfonated polysulfone and water for tailoring the morphology and properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes for dye/salt selective separation. **Journal of Membrane Science**, v. 618, p. 118746, 2021.

IDRIS, Ani; ZAIN, Norashikin Mat; NOORDIN, M. Y. Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives. **Desalination**, v. 207, n. 1-3, p. 324-339, 2007.

İLYASOGLU, Gülmire et al. Removal of organic micropollutans by adsorptive membrane. **Chemosphere**, p. 134775, 2022.

INDHERJITH, S. et al. Graphene oxide & reduced graphene oxide polysulfone nanocomposite pellets: An alternative adsorbent of antibiotic pollutant-ciprofloxacin. **Separation Science and Technology**, v. 54, n. 5, p. 667-674, 2019.

IONITA, Mariana et al. Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide. **Composites Part B: Engineering**, v. 59, p. 133-139, 2014.

ISMAIL, Ahmad Fauzi; LAI, Ping Yean. Effects of phase inversion and rheological factors on formation of defect-free and ultrathin-skinned asymmetric polysulfone membranes for gas separation. **Separation and purification technology**, v. 33, n. 2, p. 127-143, 2003.

JIA, Fengchun et al. Advances in graphene oxide membranes for water treatment. **Nano Research**, v. 15, n. 7, p. 6636-6654, 2022.

JIANG, Yi et al. Graphene oxides as nanofillers in polysulfone ultrafiltration membranes: Shape matters. **Journal of Membrane Science**, v. 581, p. 453-461, 2019.

KAMRAN, Urooj et al. Innovative progress in graphene derivative-based composite hybrid membranes for the removal of contaminants in wastewater: A review. **Chemosphere**, p. 135590, 2022.

KAUR, Harkirat et al. Effect of hydrophobicity of pharmaceuticals and personal care products for adsorption on activated carbon: adsorption isotherms, kinetics and mechanism. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 20473-20485, 2018.

KERKEZ-KUYUMCU, Özge; BAYAZIT, Şahika Sena; SALAM, Mohamed Abdel. Antibiotic amoxicillin removal from aqueous solution using magnetically modified graphene nanoplatelets. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 198-205, 2016.

KHALIL, Ahmed ME et al. Nanostructured porous graphene for efficient removal of emerging contaminants (pharmaceuticals) from water. **Chemical Engineering Journal**, p. 125440, 2020.

- LEE, Jaewoo et al. Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment. **Journal of membrane science**, v. 448, p. 223-230, 2013.
- LI, Jing-Feng et al. Effect of TiO₂ nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 9, p. 4725-4732, 2009.
- LI, Qiang et al. Understanding the dependence of contact angles of commercially RO membranes on external conditions and surface features. **Desalination**, v. 309, p. 38-45, 2013.
- LICONA, K. P. M. et al. Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, p. 195-204, 2018.
- LIU, Gongping; JIN, Wanqin. Graphene oxide membrane for molecular separation: challenges and opportunities. **Sci. China Mater**, v. 61, n. 8, p. 1021-1026, 2018.
- MA, Cong et al. Graphene oxide-polyethylene glycol incorporated PVDF nanocomposite ultrafiltration membrane with enhanced hydrophilicity, permeability, and antifouling performance. **Chemosphere**, v. 253, p. 126649, 2020.
- MA, Jing et al. Composite ultrafiltration membrane tailored by MOF@ GO with highly improved water purification performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 890-898, 2017.
- MACHADO, Thaís Strieder et al. Synthesis of glutaraldehyde-modified silica/chitosan composites for the removal of water-soluble diclofenac sodium. **Carbohydrate Polymers**, v. 277, p. 118868, 2022.
- MADIMA, N. et al. Carbon-based nanomaterials for remediation of organic and inorganic pollutants from wastewater. A review. **Environmental Chemistry Letters**, p. 1-23, 2020.
- MENG, Na et al. The effect of reduction degree of GO nanosheets on microstructure and performance of PVDF/GO hybrid membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 501, p. 169-178, 2016.
- NAJAFI, Mohadeseh et al. Polysulfone membranes incorporated with reduced graphene oxide nanoparticles for enhanced Olefin/Paraffin separation. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 12, p. 3675-3681, 2020.
- PADILLA, Antonio Perez; SAITUA, Hugo. Performance of simultaneous arsenic, fluoride and alkalinity (bicarbonate) rejection by pilot-scale nanofiltration. **Desalination**, v. 257, n. 1-3, p. 16-21, 2010.
- PLISKO, T. V. et al. Influence of the concentration and molecular weight of polyethylene glycol on the structure and permeability of polysulfone hollow fiber membranes. **Petroleum Chemistry**, v. 56, p. 321-329, 2016.

PLISKO, T. V. et al. Influence of the concentration and molecular weight of polyethylene glycol on the structure and permeability of polysulfone hollow fiber membranes. **Petroleum Chemistry**, v. 56, p. 321-329, 2016.

PUBCHEM. Compound summary: Diclofenac, 2023a <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/diclofenac> (acessado em 10 de abril de 2023).

QIU, Shi et al. Preparation and properties of functionalized carbon nanotube/PSF blend ultrafiltration membranes. **Journal of membrane science**, v. 342, n. 1-2, p. 165-172, 2009.

RASULI, Hadi; RASULI, Reza. Nanoparticle-decorated graphene/graphene oxide: synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Science**, v. 58, n. 7, p. 2971-2992, 2023.

RAVISHANKAR, Harish; CHRISTY, Jens; JEGATHEESAN, Veeriah. Graphene oxide (GO)-blended polysulfone (PSF) ultrafiltration membranes for lead ion rejection. **Membranes**, v. 8, n. 3, p. 77, 2018.

REZAEI, Reza et al. Fabrication and characterization of a polysulfone-graphene oxide nanocomposite membrane for arsenate rejection from water. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 13, p. 1-11, 2015.

RIGUETO, Cesar Vinicius Toniciolli et al. Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: an overview of opportunities and challenges. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, p. 101231, 2020.

SANEI, Zahra; GHANBARI, Taranom; SHARIF, Alireza. Polyethylene Glycol-Grafted Graphene Oxide Nanosheets in Tailoring the Structure and Ro Performance of Thin Film Composite Membrane. **Available at SSRN 4369248**.

SHENG, Chenguang et al. Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system. **Science of the Total Environment**, v. 550, p. 1075-1083, 2016.

SHERIF, Galal et al. Effect of glass fibers thermal treatment on the mechanical and thermal behavior of polysulfone based composites. **Polymers**, v. 12, n. 4, p. 902, 2020.

SINGH, Kripal et al. Preparation, characterization and performance evaluation of chiral selective composite membranes. **Separation and purification technology**, v. 78, n. 2, p. 138-146, 2011.

SOARES, Sofia F. et al. Magnetic quaternary chitosan hybrid nanoparticles for the efficient uptake of diclofenac from water. **Carbohydrate polymers**, v. 203, p. 35-44, 2019.

SONG, Weilong; LEE, Lai Yoke; NG, How Yong. Nanofiltration and reverse osmosis processes for the removal of micro-pollutants. In: **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering**. Elsevier, 2020. p. 527-552.

VATANPOUR, Vahid et al. Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite. **Journal of membrane science**, v. 375, n. 1-2, p. 284-294, 2011.

VERGILI, I. Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources. **Journal of environmental management**, v. 127, p. 177-187, 2013.

VISANJI, Zara et al. Optimising wastewater treatment solutions for the removal of contaminants of emerging concern (CEs): A case study for application in India. **Journal of Hydroinformatics**, v. 22, n. 1, p. 93-110, 2020.

WANG, Jin et al. Graphene oxide polypiperazine-amide nanofiltration membrane for improving flux and anti-fouling in water purification. **RSC advances**, v. 6, n. 85, p. 82174-82185, 2016.

WANG, Mao; WANG, John; JIANG, Jianwen. Membrane fouling: microscopic insights into the effects of surface chemistry and roughness. **Advanced Theory and Simulations**, v. 5, n. 1, p. 2100395, 2022.

WANG, Zonghua et al. Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 299, p. 50-54, 2012.

XIA, Shiyang et al. Review of the recent advances in the prevention, treatment, and resource recovery of acid mine wastewater discharged in coal mines. **Journal of Water Process Engineering**, v. 52, p. 103555, 2023.

XU, Zhiwei et al. Organosilane-functionalized graphene oxide for enhanced antifouling and mechanical properties of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 458, p. 1-13, 2014.

YANG, Gordon CC et al. Performance and mechanisms for the removal of phthalates and pharmaceuticals from aqueous solution by graphene-containing ceramic composite tubular membrane coupled with the simultaneous electrocoagulation and electrofiltration process. **Chemosphere**, v. 155, p. 274-282, 2016.

YANG, Gordon CC; TANG, Pei-Ling; YEN, Chia-Heng. Removal of micropollutants from municipal wastewater by graphene adsorption and simultaneous electrocoagulation/electrofiltration process. **Water Science and Technology**, v. 75, n. 8, p. 1882-1888, 2017.

YANG, Zhao et al. Dual-skin layer nanofiltration membranes for highly selective Li⁺/Mg²⁺ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 620, p. 118862, 2021.

YOUNG, Tai-Horng; CHEN, Leo-Wang. Pore formation mechanism of membranes from phase inversion process. **Desalination**, v. 103, n. 3, p. 233-247, 1995.

YU, Liang et al. Preparation and characterization of HPEI-GO/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties. **Journal of membrane science**, v. 447, p. 452-462, 2013.

ZHANG, Guoliang et al. Guanidyl-functionalized graphene/polysulfone mixed matrix ultrafiltration membrane with superior permselective, antifouling and antibacterial properties

- for water treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 540, p. 295-305, 2019.
- ZHANG, Shujuan. Surface roughness and membrane fouling. **Nature Water**, v. 1, n. 2, p. 132-132, 2023.
- ZHANG, Zhe et al. Stitching nanosheets of covalent organic frameworks to build aligned nanopores in nanofiltration membranes for precise ion separations. **Journal of Membrane Science**, v. 618, p. 118754, 2021.
- ZHANG, Zhenghua et al. Effect of zero shear viscosity of the casting solution on the morphology and permeability of polysulfone membrane prepared via the phase-inversion process. **Desalination**, v. 260, n. 1-3, p. 43-50, 2010.
- ZHAO, Changsheng et al. Surface characterization of polysulfone membranes modified by DNA immobilization. **Journal of Membrane Science**, v. 214, n. 2, p. 179-189, 2003.
- ZHAO, Haiyang et al. Improving the antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by incorporation of isocyanate-treated graphene oxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 23, p. 9084-9092, 2013.
- ZINADINI, Sirius et al. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates. **Journal of Membrane Science**, v. 453, p. 292-301, 2014.

5 CAPÍTULO V: Artigos

1. Artigos Publicados

- 1) CADORE, Jéssica Stefanello et al. Bibliometric approach to the perspectives and challenges of membrane separation processes to remove emerging contaminants from water. **Water Science and Technology**, v. 82, ed. 9, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2020.450>
- 2) RIGUETO, Cesar Vinicius Tonicielli et al. Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: an overview of opportunities and challenges. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, p. 101231, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101231>
- 3) ROSSETTO, Daniel Reges et al. Remoção de agrotóxicos da água por osmose inversa. **Revista CIATEC-UPF**, v. 13, n. 1, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.5335/ciatec.v13i1.12673>
- 4) BAÚ, Suélen Regina Cominetti et al. Development and economic viability analysis of photovoltaic (PV) energy powered decentralized ultrafiltration of rainwater for potable use. **Journal of Water Process Engineering**, v. 50, p. 103228, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103228>
- 5) DALBOSCO, Talita et al. Removal of fluoxetine from water by nanofiltration and reverse osmosis. **Revista Ambiente & Água**, v. 18, p. e2885, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2885>

2. Artigos Submetidos

- 1) CADORE, Jéssica Stefanello et al. Synthesis of composite membranes modified with graphene oxide and polyethylene glycol for the removal of emerging water contaminants. **Environmental Research**, 2023.
- 2) CADORE, Jéssica Stefanello et al. Rainwater for drinking purposes: an overview of challenges and perspectives. **Water Research**, 2023.

6 CAPÍTULO VI: Considerações finais

A presença de contaminantes na água causa preocupação devido aos seus potenciais impactos na saúde humana e no meio ambiente. Os sistemas convencionais de tratamento de água não são eficientes para remover esses contaminantes. Portanto, novas técnicas e materiais estão sendo cada vez mais desenvolvidos.

O processo de separação por membranas modificadas pode remover esses micropoluentes; portanto, eles têm atraído atenção significativa nos últimos anos. Dentre os materiais utilizados para produção dessas membranas, os compósitos à base de GO estão entre os preferidos, devido às suas propriedades promissoras, como resistência mecânica, estabilidade térmica e química, capacidade anti-incrustante, alta condutividade térmica e elétrica e alta área de superfície.

O trabalho experimental permitiu constatar que a carga de GO contribuiu para melhorias estruturais e mecânicas das membranas e o PEG demonstrou ser um aditivo benéfico para a produção de poros, pois elevou a porosidade, o fluxo de permeado e o tamanho dos poros das membranas sintetizadas. Por sua vez, a adição de PEG conferiu a redução da rejeição dos contaminantes devido a formação de cavidades maiores e canais mais largos nas membranas.

A adição de cargas de GO e PEG conferiram melhorias significativas às membranas, o que contribuiu para altos índices de rejeição dos fármacos estudados: diclofenaco sódico, cafeína e amoxicilina. Os resultados encontrados sugerem que a rejeição não se baseou apenas na exclusão por tamanho de poros, podendo haver adsorção entre as membranas e os contaminantes, facilitado pelo GO. Métodos de tratamento combinados, como uso de membranas e adsorção com carvão ativado, podem elevar as rejeições dos contaminantes.

Os resultados dos testes revelaram que tanto a membrana 1,5%GO_5%PEG quanto a membrana 1,5%GO_0%PEG obtiveram resultados satisfatórios, visto que trouxeram melhorias às membranas, e estas podem ser consideradas para estudos com outros contaminantes.

Sugere-se, para trabalhos futuros, a realização de teste de longa duração a fim de verificar a durabilidade e resistência química dessas membranas, além da avaliação de incrustação e desempenho com outros CEs.

ANEXOS

Anexo A - Artigo de revisão escolhido para ser publicado em acesso aberto na edição 10, volume 82, da Revista Water Science and Technology.

10/19/2020 Gmail - Congratulations your paper: WST-EM20617R3 has been chosen as the WST Editor's Choice Paper

 Gmail Jéssica Cadore <jescadore@gmail.com>

Congratulations your paper: WST-EM20617R3 has been chosen as the WST Editor's Choice Paper
1 mensagem

Michelle Herbert <mherbert@iwap.co.uk> 19 de outubro de 2020 08:25
Para: "jescadore@gmail.com" <jescadore@gmail.com>

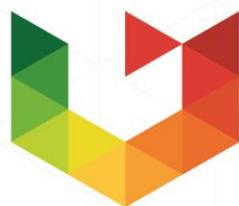
Dear Jéssica,

Congratulations! Your paper 'Bibilometric approach to the perspectives and challenges of membrane separation processes to remove emerging contaminants from water' has been selected as the next in our series of 'Editor Choice' papers for *Water Science and Technology (WST)*. This new initiative serves to highlight papers of particular note in each issue by making them Open Access (at no charge to the authors). Your paper was selected to be in this series by the editorial board of WST and will thus be published OA under a [CC BY-NC-ND](#) license in Volume 82, Issue 10.

In order to make your paper OA (free of charge), we simple require that you sign the attached OA license agreement. We will also be promoting your paper broadly on our social media channels.

The Editor who selected your paper made the following remarks:

The paper by Cadore et al. is a great example of a thorough review paper on a novel technology. Well-structured, thorough, supported by figures, and reads like a breeze. After reading it, I feel like an expert in membrane separation processes. Well-done!



UPF

UNIVERSIDADE
DE PASSO FUNDO

UPF Campus I - BR 285, São José
Passo Fundo - RS - CEP: 99052-900
(54) 3316 7000 - www.upf.br