

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

LUCAS FERNANDO FABRO

**MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA POLISULFONA/GRAFENO PARA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTE EMERGENTE**

Porto Alegre

2022

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul

Ficha Catalográfica

F131m Fabro, Lucas Fernando

Membranas de matriz mista polisulfona/grafeno para remoção de contaminante emergente / Lucas Fernando Fabro. – 2022.

180 f.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires.

Coorientador: Prof. Dr. Vandrê Barbosa Brião.

1. Contaminante emergente. 2. Membrana de matriz mista. 3. Óxido de grafeno. 4. Rejeição. 5. Fluoxetina. I. Pires, Marçal José Rodrigues. II. Brião, Vandrê Barbosa. III. , . IV. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



Membranas de Matriz Mista Polisulfona/Grafeno Para Remoção de Contaminante Emergente

CANDIDATO: LUCAS FERNANDO FABRO

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - ORIENTADOR

DR. VANDRÊ BARBOSA BRIÃO - COORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

**DRA. ALINE DETTMER - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS - UPF**

**DRA. CAMILA BALDASSO - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS - UCS**

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - DO PGETEMA - PUCRS



MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA POLISULFONA/GRAFENO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTE EMERGENTE

LUCAS FERNANDO FABRO
ENGENHEIRO DE PRODUÇÃO MECÂNICA
MESTRE EM ENGENHARIA

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Outubro, 2022



MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA POLISULFONA/GRAFENO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTE EMERGENTE

LUCAS FERNANDO FABRO

Engenheiro de Produção Mecânica

Mestre em Engenharia

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. VANDRÉ BARBOSA BRIÃO

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Outubro, 2022

*“A persistência é o caminho do
êxito.” (Charles Chaplin)*

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar meu caminho e me dar determinação, direcionamento e força de vontade;

Aos meus pais (Altair e Dejanira) pelo amor, carinho, apoio e incentivo durante toda minha caminhada;

A minha companheira de vida, Taise, pelo amor, pela paciência nos momentos difíceis, pela ternura e alegria de viver compartilhada diariamente;

Ao Prof. Marçal pela competente orientação, ensinamentos, confiança e disponibilidade. Ao prof. Vandrê pela coorientação, estímulo e inspiração durante esta caminhada. Sem dúvidas, o conhecimento construído e o amadurecimento durante esse tempo serão levados e lembrados por toda vida;

Aos acadêmicos do laboratório de Química Ambiental (PUCRS) e Operações Unitárias (UPF) pelo companheirismo e amizade construída;

Por fim agradeço à PUCRS pela oportunidade de desenvolvimento pessoal e profissional. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	7
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS.....	15
LISTA DE QUADROS	18
LISTA DE SÍMBOLOS	19
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	20
RESUMO.....	22
ABSTRACT.....	23
1. INTRODUÇÃO	24
2. OBJETIVOS	30
2.1. Objetivos Específicos.....	30
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
3.1. Fundamentos do Processo de Separação Por Membranas	31
3.2. Métodos de fabricação de membranas	40
3.2.1. Inversão de fase.....	44
3.2.2. Polissulfona	48
3.2.3. Solvente.....	49
3.2.4. Não-Solvente.....	51
3.3. Processos De Separação Por Membranas Na Remoção De Contaminantes Emergentes.....	51
3.4. Nanomateriais aplicados a membranas.....	55
3.6.1. Grafeno	55
3.6.2. Membranas de Matriz Mista.....	57
3.5. Desafios e Perspectivas Dos Processos De Separação Por Membranas ...	63
3.6. Fármacos	66
3.6.1. Fluoxetina.....	70
4. MATERIAIS E MÉTODOS	73
4.1. Seleção dos materiais para síntese das membranas	75

4.1.1. Síntese do GO e rGO	76
4.1.2. Características da Fluoxetina	77
4.2. Metodologia Experimental.....	77
4.2.1. Síntese das membranas planas PSU/GO e PSU/rGO	77
4.2.2. Porosidade	80
4.2.3. Morfologia	82
4.2.4. Difração de Raios-X e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	83
4.2.5. Teste de tração	83
4.2.6. Permeabilidade hidráulica e Permeância	84
4.2.7. Equipamento piloto de filtração	86
4.2.8. Análises de Rejeição	87
4.2.9. Hidrofilicidade.....	89
4.2.10. Cromatografia Líquida.....	89
4.2.11. Análise Térmica.....	90
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	91
5.1. Caracterização das nanocargas de GO e rGO.....	91
5.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão	91
5.2. Efeito do teor de GO e rGO na morfologia.....	92
5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	92
5.2.2. Microscopia de Força Atômica.....	96
5.2.3. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier	99
5.2.4. Difração de Raios-X.....	100
5.3. Caracterização Térmica.....	102
5.4. Caracterização Mecânica.....	105
5.5. Caracterização de Permeabilidade e Seletividade	111
5.5.1. Hidrofilicidade e Porosidade	111
5.5.2. Comparação de desempenho das membranas – Efeito do teor de GO e rGO nas propriedades de transporte.....	116
5.5.3. Rejeição de Fluoxetina	122
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	128
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	130

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
9. ANEXOS.....	174
9.1. Membranas comerciais de referência	174
10.APÊNDICES	175
10.1. Tabelas complementares e figuras complementares.....	175

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1. Visão geral das diferentes classificações de membranas para tratamento de gases e líquido	32
Figura 3-2. Tipos de membranas, variação de tamanho de poros e contaminantes de água removidos por cada faixa de tamanho de poro (Adaptado de Rodriguez-Narvaez <i>et al.</i> , 2017).....	33
Figura 3-3. Estrutura de membrana polimérica (Schneider; Tsutiya, 2001).	35
Figura 3-4. Modos de filtração frontal e tangencial (Adaptado de Ruiz-García, Melián-Martel e Nuez, 2017).....	35
Figura 3-5. Esquemática dos mecanismos de escoamento em poros (a) e (b) sorção-difusão (Baker, 2004).	36
Figura 3-6. Principais mecanismos de separação envolvidos na rejeição de contaminantes (Adaptado de Licona <i>et al.</i> , 2018).	38
Figura 3-7. Variação esquemática do fluxo de permeado com o tempo de operação ocasionada por polarização de concentração e incrustação em operação tangencial (Habert, 2006).....	39
Figura 3-8. Região de ação da nanofiltração em relação a osmose inversa e a ultrafiltração (Adaptado de Baker, 2004).....	40
Figura 3-9. Representação esquemática da técnica de preparo de membranas por imersão-precipitação e transferência de massa entre o filme polimérico e o banho de precipitação. J_1 : fluxo de solvente, J_2 : fluxo de não-solvente. Adaptado de Silva, (2015).....	45
Figura 3-10. Membrana com defeitos (Baker, 2004).	46
Figura 3-11. Fórmula estrutural da unidade de repetição da polisulfona (Udel, 2015).	48
Figura 3-12. Fórmula química NPM (FISPQ, 2020).	50
Figura 3-13. Esquema modificado da estrutura do grafeno como sendo um bloco de construção para outras estruturas como o grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono. Adaptado de Dinadayalane, Leszczynska e Leszczynski (2012).....	56

Figura 3-14. Esquema da estrutura das membranas de matriz mista (Esfahani <i>et al.</i> , 2019)	58
Figura 3-15. Resumo dos principais desafios e perspectivas dos processos de separação por membranas na remoção de contaminantes emergentes (Adaptado de Cadore <i>et al.</i> , 2020).	64
Figura 3-16. Distribuição do ciclo de vida de (micro) poluentes emergentes desde as fontes até o ponto de vista dos receptores (Adaptado Rasheed <i>et al.</i> , 2019)	67
Figura 3-17. Principais consequências e efeitos adversos dos CEs de grande preocupação para a saúde humana e o meio ambiente (Adaptado de Rasheed <i>et al.</i> , 2019).....	68
Figura 3-18. Metabolismo de isoenzimas de fluoxetina e citocromo (CYP) amina oxidase e <i>N</i> -acetiltransferase, sugerido para catalisar as reações de fase I (Adaptado de Hiemke e Härtter, 2000).....	71
Figura 4-1. Técnicas experimentais utilizadas para caracterizar as membranas.	74
Figura 4-2. Esquema de preparação das membranas sem carga e com adição das cargas em diferentes percentuais.	78
Figura 4-3. Representação esquemática do preparo de solução, espalhamento e imersão da solução de fundição. Adaptado de Ohland (2015).....	80
Figura 4-4. Perfil de fluxo para um solvente puro.....	84
Figura 4-5. Esquema de filtração por ultrafiltração de fluxo tangencial.....	87
Figura 5-1. Imagens de MET 200.000 vezes. a) óxido de grafeno; b) óxido de grafeno reduzido.....	91
Figura 5-2. Fotomicrografias da superfície (e,f,g,h; magnificação:100.000x) e seção transversal (a,b,c,d; magnificação:1.500x) das membranas de óxido de grafeno.	93
Figura 5-3. Fotomicrografia da superfície (e,f,g,h; magnificação:100.000x) e seção transversal (a,b,c,d; magnificação:1.500x) das membranas de óxido de grafeno reduzido.	94
Figura 5-4. Morfologia de superfície tridimensional, AFM das membranas preparadas em a) PSU20%, b) PSU15%, c) GO_0,5%, d) rGO_0,5%, e) GO_1,0%, f) rGO_1,0%, g) GO_1,5%, h) rGO_1,5%.	97

Figura 5-5. Espectroscopia de infravermelho das membranas PSU/GO e PSU/rGO.	99
Figura 5-6. Difrátogramas de DRX para PSU sem carga e com carga de GO e rGO e membranas compósitas.	101
Figura 5-7. Termograma (TGA) das membranas compósitas sintetizadas	103
Figura 5-8. Termogramas (DTGA) das membranas compósitas.....	103
Figura 5-9. Gráfico das análises de tração das membranas compósitas de PSU20%, OG e rGO (0,5,1,0 e1,5%).....	106
Figura 5-10. Gráfico das análises de tração das membranas compósitas de PSU 15%, OG e rGO (0,5,1,0 e1,5%).....	107
Figura 5-11. Histograma dos dados de resistência mecânica das membranas.	108
Figura 5-12. Ângulo de contato com água das diferentes membranas compósitas produzidas. (Barra de erro: desvio padrão, n= 5).	112
Figura 5-13. Porosidade das diferentes membranas compósitas produzidas. (Barra de erro: desvio padrão, n= 5).	114
Figura 5-14. Fluxo de permeado a água em diferentes pressões ($5 \text{ bar} \leq P \leq 15 \text{ bar}$; $T=25 \pm 2^{\circ}\text{C}$) para as membranas compósitas estudadas (Barra de erro: desvio padrão, $n= 3$).....	118
Figura 5-15. Resultados de rejeição de NaCl, MgSO ₄ das membranas compósitas.	120
Figura 5-16 - Resultados de rejeição de lactose das membranas compósitas	120
Figura 5-17. Comportamento normalizado da rejeição frente as características de tamanho/corte molecular das membranas.	124
Figura 10-1 –Efeitos isolados nas propriedades mecânicas, resistência a tração (a); (c); (e); módulo de Young (b);(d); (f).....	179
Figura 10-2. Interação das cargas de GO e rGO em diferentes percentuais na matriz de PSU e o efeito nas propriedades mecânicas, resistência a tração (a); (c); (e); módulo de elasticidade (b); (d) (f).	180

Figura 10-3. Efeitos isolados nas rejeições de fluoxetina a) entre os materiais GO e rGO; b) nas concentrações de polímero e c) nos percentuais de carga.	184
Figura 10-4. Interações das variáveis e efeitos na rejeição das membranas a) carga x material, b) material x polímero; c) carga x material x polímero.	185
Figura 10-5. Diferença visual e aspecto de dispersão das cargas a) GO_1,0% b) rGO_1,0%; um exemplo.	186

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1. Resumo dos polímeros comumente usados e técnicas de fabricação para a preparação de membranas poliméricas para processos de tratamento de água (continua). (Lalia <i>et al.</i> , 2013).....	42
Tabela 3-2 – Características físico-químicas do solvente NMP (FISPQ, 2020)	50
Tabela 4-1. Caracterização da FLU (Brooks <i>et al.</i> , 2003; Snyder <i>et al.</i> , 2007).	77
Tabela 4-2. Composições e tempos utilizados na preparação de membranas planas por inversão de fase.....	79
Tabela 4-3. Caracterização da membrana comercial de referência.	82
Tabela 5-1. Parâmetros de rugosidade de superfície das membranas preparadas obtidas a partir da análise de AFM com software NanoScope.....	96
Tabela 5-2. Temperatura de degradação, módulo de Young e resistência a tração dos compósitos sintetizados.	104
Tabela 5-3. Valores médios do módulo de Young e resistência à tração das membranas PSU/GO e PSU/rGO.	108
Tabela 5-4 - Resultado ANOVA das propriedades de resistência mecânica das membranas	109
Tabela 5-5 - Resultado ANOVA das propriedades de hidrofiliçidade e porosidade das membranas	111
Tabela 5-6. Condições experimentais e espessuras das membranas obtidas (continua).	116
Tabela 5-7. Permeabilidade hidráulica das membranas de GO e rGO sintetizadas.	117
Tabela 5-8 - Resultado ANOVA da propriedade de rejeição das membranas	123
Tabela 5-9. Rejeição média de fluoxetina 20 mg/L nas membranas compósitas....	123
Tabela 5-10. Rejeição de fluoxetina em diferentes concentrações na membrana compósita.....	126
Tabela 9-1 - Caracterização das membranas comerciais de referência.	174

Tabela 10-1. Determinação da massa molecular de corte das membranas sintetizadas baseado em membranas comerciais.....	175
Tabela 10-2. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Resistência a Tração do fator material.	175
Tabela 10-3. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Resistência a Tração do fator carga.....	176
Tabela 10-4. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Resistência a Tração do fator polímero.	176
Tabela 10-5. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Resistência a Tração na interação carga x material.	176
Tabela 10-6. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Resistência a Tração na interação carga x polímero.	176
Tabela 10-7. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Resistência a Tração na interação carga x material x polímero.	177
Tabela 10-8. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Módulo de Young do fator material.	177
Tabela 10-9. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Módulo de Young do fator carga.	177
Tabela 10-10. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Módulo de Young do fator polímero.	177
Tabela 10-11. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Módulo de Young na interação carga x material (contunua).	178
Tabela 10-12. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Módulo de Young na interação carga x polímero.	178
Tabela 10-13. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Módulo de Young na interação carga x material x polímero.	178
Tabela 10-14. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Ângulo de Contato do fator material.	181
Tabela 10-15 - Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Ângulo de Contato do fator carga.	181

Tabela 10-16 - Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Ângulo de Contato do fator polímero	181
Tabela 10-17 - Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Ângulo de Contato na interação carga x material.	181
Tabela 10-18 - Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Porosidade do fator material.	181
Tabela 10-19 - Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Porosidade do fator carga.	181
Tabela 10-20 - Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Porosidade do fator polímero	182
Tabela 10-21 - Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Porosidade na interação carga x material.	182
Tabela 10-22. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Rejeição do fator material.....	182
Tabela 10-23. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Rejeição do fator carga.	182
Tabela 10-24. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Rejeição do fator polímero.	182
Tabela 10-25. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Rejeição na interação carga x material.	182
Tabela 10-26. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Rejeição na interação carga x polímero.	183
Tabela 10-27. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Rejeição na interação carga x material x polímero.	183

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Métodos de fabricação de membranas (continua). (Liao <i>et al.</i> , 2018)...	41
Quadro 3.2. Estudos recentes utilizando membranas para o tratamento de água (continua). Adaptado de Cadore <i>et al.</i> (2020).	52

LISTA DE SÍMBOLOS

A_m - Área de permeação da membrana	m^2
C_p - Concentração do soluto no permeado	g/L
C_o - Concentração do soluto na alimentação	g/L
d_p - Diâmetro dos poros	nm
FRV - Fator de redução ou concentração volumétrico	%
J_p - Fluxo do permeado	L/h
l - Espessura da membrana	μm
MWCO - Corte molecular de peso	Da
P_i - Permeância	L/h.m ² .bar
ρ_{pol} - Massa específica do polímero	g/cm ³
ρ_w - Massa específica da água	g/cm ³
R - Rejeição ao soluto	%
t_m - Tempo de filtração	min
V_A - Volume inicial na alimentação	L
V_P - Volume de permeado	L

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
A	Área da membrana
AFM	Microscopia de força atômica
AOP	Processos oxidativos avançados
CEC	Contaminantes de preocupação emergente
Cf	Concentração da alimentação
Cp	Concentração do permeado
DRX	Difração de raios X
ED	Eletrodíalise
EDC	Desreguladores endócrinos
FRV	Fator de redução ou concentração volumétrico
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno
UPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IF	Inversão de fase
J ₁	Fluxo de solvente
J ₂	Fluxo de não-solvente
JNS	Fluxo de não-solvente no processo de IF
JS	Fluxo de solvente no processo de IF
MBR	Biorreator de membrana
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
NMP	N-metil-2-pirrolidona
NOM	Matéria orgânica natural
OD	Osiose direta
OMS	Organização Mundial da Saúde

OI	Osmose indireta
PhAC	Fármacos e compostos farmacêuticos ativos
PPCP	Produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais
PSM	Processos de separação por membranas
PSU	Polisulfona
rGO	Óxido de grafeno reduzido
TGA	Análise termogravimétrica
TP	Produtos de transformação
V	Volume permeado
ΔP	Diferencial de pressão
Δt	Variação do tempo
ΔV	Diferencial de volume

RESUMO

FABRO, Lucas Fernando. **Membranas de Matriz Mista Polisulfona/Grafeno para Remoção de Contaminante Emergente**. Porto Alegre. 2022. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Os métodos aplicados em estações de tratamento convencionais de água e esgoto não são capazes de reduzir e/ou eliminar a maioria dos poluentes emergentes. Desta forma são necessários processos complementares para a remoção. Os processos de separação por membranas (PSM) carecem ser investigados, haja vista a crescente evolução na área de materiais, como o emprego de membranas de matriz mista (MMM), com propriedades únicas que permitem o progresso no tratamento de contaminantes emergentes. O objetivo deste trabalho de doutorado foi sintetizar MMM, visando a aplicabilidade na remoção de fluoxetina da água. A metodologia consistiu na síntese das membranas pelo método de inversão de fases, utilizando a polisulfona (PSU - 15% e 20% em peso) como polímero base, a metilpirrolidona (NMP - 80% e 85% em peso) como solvente e água destilada como não-solvente, bem como, óxido de grafeno (GO) ou óxido de grafeno reduzido (rGO), foram adicionados como carga (0,5%, 1,0% e 1,5% em peso de PSU). Caracterizou-se as membranas quanto a propriedades térmicas, mecânicas e de transporte, considerando parâmetros principais e moléculas padrão (sais e lactose) para classificação das mesmas frente a tipologia e mecanismos dos PSM. A quantificação do fármaco foi realizada por cromatografia líquida de alta performance acoplado a espectrômetro de massa (UPLC-MS/MS). Os resultados a partir das membranas fabricadas demonstraram que estas alcançaram aproximadamente 50% e 95% de rejeição salina (NaCl e MgSO₄) e lactose, respectivamente. Além disso, as membranas PSU20/rGO_1,0% e PSU20/GO_1,0% sintetizadas, obtiveram valores para a permeabilidade hidráulica de 25 e 48 L/h.m². bar respectivamente, um aumento de três vezes em relação a membrana apenas com polisulfona, atingindo maiores fluxos de permeado. As membranas fabricadas foram classificadas como membranas de nanofiltração. Os resultados demonstram a remoção entre 50 e 80% da fluoxetina 20 mg/L e aproximadamente 60% para 1 mg/L, indicando remoção física-espacial. As membranas com carga de rGO, em termos gerais, apresentaram maior taxa de remoção de fluoxetina, em comparação ao GO e equiparáveis a membranas comerciais. Os resultados indicam que as membranas de matriz mista produzidas apresentam potencial para aplicação em tratamento de águas contaminadas com o psicofármaco, conforme as condições operacionais submetidas.

Palavras-Chave: Contaminante Emergente; Membrana de Matriz Mista; Óxido de Grafeno; Rejeição; Fluoxetina.

ABSTRACT

FABRO, Lucas Fernando. **Polysulfone/Graphene Mixed Matrix Membranes for Removal of Emerging Contaminant**. Porto Alegre. 2022. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The methods applied in conventional water and wastewater treatment plants are not able to reduce and/or eliminate most of the emerging pollutants. Thus complementary processes are required for removal. The separation processes by membranes (PSM) need to be investigated, given the increasing evolution in the area of materials, such as the use of mixed matrix membranes (MMM) with unique properties. The aim of this PhD thesis was to synthesize MMM, aiming at the applicability in the removal of fluoxetine from water. The methodology consisted in the synthesis of the membranes by the phase inversion method, using polysulfone (PSU 15% and 20% by weight) as the base polymer, methylpyrrolidone (NMP 80% and 85% by weight) as solvent and distilled water as non-solvent, as well as, graphene oxide (GO) or reduced graphene oxide (rGO), were added as filler (0.5%, 1.0% and 1.5% by weight of PSU). The membranes were characterized for thermal, mechanical and transport properties, considering main parameters and standard molecules (salts and lactose) for their classification against the PSM typology and mechanisms. Drug quantification was performed by high performance liquid chromatography coupled to a mass spectrometer (UPLC-MS/MS). The results from the fabricated membranes showed that approximately 50% and 95% rejection of saline (NaCl and MgSO₄) and lactose was achieved, respectively. Furthermore, the synthesized PSU20/rGO_1.0% and PSU20/GO_1.0% membranes achieved hydraulic permeability values of 25 and 48 L/h.m².bar respectively, a three-times increase over the pure polysulfone membrane, achieving high permeate fluxes. The fabricated membranes were classified as nanofiltration membranes. The results showed removal between 50 and 80% of fluoxetine 20mg/L and approximately 60% for 1 mg/L, indicating physical removal. The rGO-loaded membranes, overall, showed higher removal rate of FLU compared to GO and comparable to commercial membranes. The results indicate that the mixed matrix membranes produced present potential for application in treatment of water contaminated with the psychopharmaceutical, according to the operational conditions submitted.

Key-words: Emerging Contaminant; Mixed Matrix Membrane; Graphene Oxide; Removal; Fluoxetine.

1. INTRODUÇÃO

Contaminantes de preocupação emergente (CEC's), são relatados como onipresentes na água de superfície e subterrânea (Sharma *et al.*, 2019; Szekeres *et al.*, 2018), advindos do aumento da produção e uso de produtos, como antibióticos, anti-inflamatórios e antiepiléticos, além de hormônios, pesticidas, substâncias tensoativas, polímeros de baixa massa molecular, produtos de uso veterinário, solventes e outros contaminantes orgânicos e bioativos (Battaglin *et al.*, 2018; Liu e Wong, 2013).

Estes contaminantes emergentes presentes em efluentes domésticos e industriais podem atuar como desreguladores endócrinos (EDC's) (Rodriguez-Narvaez *et al.*, 2017). Tais compostos, naturais ou sintéticos, são altamente estáveis e persistem no ambiente, resistindo à degradação química, fotolítica e biológica, além de serem capazes de alterar os sistemas hormonais e homeostático nos indivíduos, fazendo com que tenham um desenvolvimento inadequado, não sendo comumente monitorados no ambiente (Wee e Aris, 2017).

Neste contexto, a fluoxetina pode ser enquadrada como um fármaco contaminante desregulador endócrino (Serna-Galvis *et al.*, 2015), tendo em vista que estudos vêm demonstrando sua capacidade de causar disfunções reprodutivas, interferindo no sistema endócrino de animais aquáticos (Corcoran, Winter e Tyler, 2010; Fernández e Tarazona, 2009; Gust *et al.*, 2009; Henry e Black, 2008; Lister *et al.*, 2009; Martinez *et al.*, 2019; Mennigen *et al.*, 2010, 2011, 2017; Över *et al.*, 2020; Pelli e Connaughton, 2015; Sánchez-Argüello,; Vasskog *et al.*, 2008; Vera-Chang *et al.*, 2018; Vera-Chang, Moon e Trudeau, 2019; Weinberger e Klaper, 2014), roedores (Bauer *et al.*, 2010; Elsedawi *et al.*, 2021; Houwing *et al.*, 2019; Monteiro Filho *et al.*, 2014; Müller *et al.*, 2013; Oliveira, de *et al.*, 2013) e também humanos, com a possibilidade de maior incidência de distúrbios como deformações de nascimento,

alterações comportamentais e neurológicas, deficiência imunológica, puberdade acelerada, qualidade do sêmen e cânceres (Ahmadimanesh *et al.*, 2020, 2021; Cantarutti *et al.*, 2017; Filho, Santos e Vieira, 2007; Safarinejad, 2008a; b; Wemakor *et al.*, 2015).

Com nome comercial de Prozac®, a fluoxetina atua inibindo seletivamente a receptação da serotonina, propiciando maior bem-estar. É um medicamento psicoativo amplamente utilizado no tratamento de depressão, ansiedade e no controle da fome (Silva *et al.*, 2012). É fato, ainda, que o consumo de antidepressivos aumenta consideravelmente a cada ano e em faixas etárias cada vez menores (Fursdon *et al.*, 2019; Silva *et al.*, 2012). Efeitos sinérgicos, viciantes ou acumulação podem ocorrer (Nebout *et al.*, 2016). Além disso, a fluoxetina foi relatada como sendo um dos mais persistentes produtos farmacêuticos do grupo Inibidores Seletivos de Reabastecimento de Serotonina (ISRS) (Fursdon *et al.*, 2019; Jaria *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2012).

A extensão dos CEC's, encontrados no meio ambiente, bem como seus produtos de transformação geralmente desconhecidos, é virtualmente ilimitada, pois novos medicamentos e substitutos para compostos regulados limitados estão continuamente sendo introduzidos no mercado (Wilkinson *et al.*, 2017). Notoriamente, a água potável, utilizada pela população, pode estar contaminada por estas substâncias. Por esse motivo, os contaminantes emergentes vêm ganhando atenção especial, na busca de tratamentos eficientes para removê-los de águas potáveis e residuais (Aquino, de *et al.*, 2013).

Em geral, estes contaminantes estão presentes em concentrações da ordem de microgramas ou nanogramas por litro e mesmo nessas concentrações são prejudiciais. Os seus efeitos danosos para a humanidade e organismos aquáticos representam um risco significativo. Portanto, abordar a remoção de contaminantes emergentes da água é um tópico de pesquisa fundamental (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013).

Os CEC's chegam facilmente às fontes de água através de atividades antrópicas e estão causando grande preocupação quanto à qualidade da água potável e às espécies aquáticas, conforme relatam diversas pesquisas ao redor do mundo (Bai *et al.*, 2018; Bu *et al.*, 2013; Chafi, Azzouz e Ballesteros, 2022; Maruya *et al.*, 2016; Sengupta *et al.*, 2014; Wee e Aris, 2017; Zhang *et al.*, 2015). Deste modo,

desenvolver processos eficientes para a sua remoção é prioridade do ponto de vista ambiental (Taheran *et al.*, 2016).

A maioria das estações de tratamento de efluentes (ETE), não é projetada especificamente para remover contaminantes emergentes em níveis traço (Schultz e Furlong, 2008; Wilkinson *et al.*, 2017). Ademais, são poucas as técnicas, protocolos ou legislações para comparação e determinação de traços farmacêuticos encontrados em águas superficiais, águas submersas, esgoto, efluentes e água potável (Indherjith *et al.*, 2019).

Contudo, os Estados Unidos, a Austrália, bem como, a União Europeia, discute e incorpora diretrizes para CEC's em suas legislações, devido à detecção frequente destes na água potável e a alta incidência de doenças associadas (Wee e Aris, 2017). No Brasil, ainda não existem leis regularizando o uso de CEC's, o que evidencia a vulnerabilidade de contaminação dos recursos hídricos brasileiros. Está em discussão no país, com a Revisão do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 de setembro de 2017 (antiga Portaria MS Nº 2914/2011) do Ministério da Saúde com versão apresentada em abril de 2020, o Padrão de Potabilidade e Planos de Amostragem com mesões a substâncias químicas, fármacos e desreguladores endócrinos (Brandt, Aquino e Bastos, 2020).

Os métodos tradicionais de tratamento não apresentam eficiência adequada para a remoção dos traços de CEC's de águas e efluentes. Os processos de oxidação avançada (AOP's) têm sido estudados para a remoção de CEC's (Capodaglio, 2020; Fast *et al.*, 2017). Apesar da grande diversidade de métodos, há o risco de geração de produtos de transformação (TP's) com potencial tóxico, conforme observações feitas no tratamento de água por diferentes AOP's (Sharma, Ahmad e Flora, 2018; Tokumura *et al.*, 2016). Portanto, é necessário o desenvolvimento de materiais, tecnologias e processos de tratamentos para assegurar a remoção desses compostos das águas.

Neste cenário, os processos de separação por membranas (PSM) desempenham um papel estratégico. Em sistemas de tratamento de água e efluentes, os PSM apresentam vantagens significativas em comparação com outras tecnologias usadas para remoção de CEC's. Esse processo vem sendo amplamente utilizado em um elevado número de aplicações (Perreault, Faria, de e Elimelech, 2015; Zheng *et*

al., 2015), produzindo permeados de alta qualidade sem a formação de subprodutos tóxicos ou metabólitos (Kim *et al.*, 2018).

As membranas existentes para tratamento de água, tipicamente de natureza polimérica, ainda são restritas por vários desafios, incluindo a relação de troca entre permeabilidade e seletividade e baixa resistência à incrustação. As pesquisas são enfáticas ao abordar a incrustação na forma orgânica, inorgânica e microbiológica (*biofouling*), e os efeitos de repulsão eletrostática entre os solutos carregados e a membrana como maiores problemas em PSM (Abdelrasoul, Doan e Lohi, 2013; Gao *et al.*, 2011; Igbiginun *et al.*, 2016; Jiang, Li e Ladewig, 2017; Kochkodan, Johnson e Hilal, 2014; Zinadini *et al.*, 2014).

O uso de nanomateriais de carbono como nanocargas na preparação de compósitos poliméricos estabeleceu novos enfoques nos campos da Ciência e tecnologia dos materiais. As membranas de matriz mista (MMM) se enquadram nessa categoria e estão surgindo como uma solução promissora para esses desafios, haja vista a variedade e disponibilidade de nanomateriais orgânicos e inorgânicos, como o dióxido de titânio (TiO₂), dióxido de silício (SiO₂), nanotubos de carbono (CNT's) e grafeno. Com isso, várias pesquisas têm apontado os desafios, oportunidades e o futuro potencial da área (Alzahrani e Mohammad, 2014; Anand *et al.*, 2018; Chen, Lin e Zhuang, 2022; Daer *et al.*, 2015; Goh e Ismail, 2017; Johnson, Oatley-Radcliffe e Hilal, 2018; Lee, Arnot e Mattia, 2011; Pendergast e Hoek, 2011; Song *et al.*, 2018; Stefanello Cadore *et al.*, 2020).

Membranas de matriz mista avançadas podem ser projetadas para atender a aplicações específicas de tratamento de água (Karkooti *et al.*, 2018), ajustando sua estrutura e propriedades físico-químicas, como, por exemplo, a hidrofiliabilidade, porosidade, densidade de carga e estabilidade térmica e mecânica (Ganesh, Isloor e Ismail, 2013; Guo *et al.*, 2017; Ionita *et al.*, 2014; Koenig *et al.*, 2012; Köhler, Bordin e Barbosa, 2018; Wang, Wu e Huang, 2018; Wang, Jianqiang *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2013; Zhu *et al.*, 2017). Além de introduzir funcionalidades únicas, como recursos antibacterianos, fotocatalíticos ou adsorventes, (Indherjith *et al.*, 2019; Yu *et al.*, 2013; Zambianchi *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2019, 2013), redução de massa e custo em relação aos materiais usuais (Sun e Bai, 2017; Sun e Li, 2018; Sun, Wang e Zhu, 2016).

A justificativa por trás da escolha do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) como nanocargas estão no comportamento hidrofílico e sensibilidade ao pH, o que pode induzir carga negativa de superfície, favorecendo o mecanismo de separação por repulsão eletrostática entre o material da membrana e o fluido (Ganesh, Isloor e Ismail, 2013; Szabó, Tombácz, *et al.*, 2006). Devido aos diferentes tipos de grupos funcionais hidrofílicos presentes em sua superfície, o GO pode absorver água com muita facilidade. Além disso, é sabido que a absorção de água aumenta com o aumento do grau de oxidação, possibilitando maiores fluxos (Abdel-Karim *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2017).

Este conjunto de fatores justifica a ampliação de pesquisas na área de membranas de matriz mista, tendo em vista o potencial limiar que apresentaram nas pesquisas já conduzidas na remoção de CEC's, bem como, corrobora com o desenvolvimento de novos materiais e aplicações no escopo da infraestrutura e meio ambiente. É nesta conjuntura, em particular, que as membranas de matriz mista reportadas se tornam fortes candidatas ao aprimoramento da tecnologia de separação, culminando em benefícios econômicos, sociais e ambientais, tripé da sustentabilidade global, e que vislumbram ainda importantes contribuições para a Ciência e a humanidade.

Neste trabalho, os esforços foram concentrados na fabricação de membranas de matriz mista para remoção de contaminante emergente, pela adição de carga de GO e rGO em diferentes concentrações. Estabelecer a melhor rota de síntese e definir a metodologia de processamento do compósito com grafeno para obter dispersões eficientes em matriz de polisulfona foram os desafios experimentais mais significativos. Em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, foram estudadas as melhores condições experimentais para obtenção do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido a partir do grafite (Correa *et al.*, 2019; Maraschin, 2016; Maraschin *et al.*, 2019).

Esta temática está inserida na linha de pesquisa “materiais e processos para mitigação e controle de impactos ambientais” do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGTEMA). O desenvolvimento ocorre em parceria de dois grupos de pesquisa, aproveitando suas expertises no desenvolvimento de materiais e nos processos de separação por membranas, nos

laboratórios de Química Analítica Ambiental e Laboratório de Organometálicos e Resinas (PUCRS), bem como, no Laboratório de Operações Unitárias (UPF).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa foi preparar membranas de matriz mista, incorporando GO ou rGO em matriz de polisulfona, de modo a aprimorar as propriedades e o desempenho das mesmas, visando a remoção de fluoxetina de água por processos de separação por membranas.

2.1. Objetivos Específicos

E como objetivos específicos, pretende-se:

- a) Investigar o preparo de membranas planas de matriz mista em diferentes condições de síntese (variação das concentrações de óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e polisulfona) pelo método de inversão de fase;
- b) Obter informações com relação aos mecanismos envolvidos em sua formação e possibilitar o controle da morfologia, suas implicações nas propriedades mecânicas, térmicas, seletividade e permeância;
- c) Investigar a influência das condições de operação, incluindo pressão, fluxo, temperatura e concentração do contaminante sobre a rejeição;
- d) Classificar as membranas produzidas, utilizando moléculas padrão de referência (sais e lactose), juntamente com as características morfológicas e de processo;
- e) Determinar o desempenho em processo (eficiências de remoção) entre as membranas;
- f) Comparar o desempenho alcançado frente a membranas comerciais empregadas na remoção do contaminante fluoxetina.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão da literatura foi realizada com o objetivo de apresentar o estado da arte envolvendo os PSM, dentro destes as membranas de matriz mista, principais características, possibilidades e aplicações em sistemas de tratamento de água e efluentes. Para isso, foram revisados estudos sobre os tipos de membranas já existentes, características das membranas compósitas, funcionalidades do GO, atuação e estudos recentes sobre o uso de PSM para remoção de contaminantes emergentes da água, além das perspectivas para os PSM.

3.1. Fundamentos do Processo de Separação Por Membranas

Nos últimos anos, as tecnologias em PSM desenvolveram-se em rápida ascensão. Os processos de Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF), Osmose Inversa (OI), Osmose Direta (OD), Diálise, Eletrodialise (ED), separação de gás e pervaporação, produziram grandes benefícios econômicos e sociais, tornaram-se um dos mais importantes meios de ciência da separação/concentração de substâncias (Rajapaksha *et al.*, 2018; Song *et al.*, 2018).

As membranas são barreiras físicas que separam duas fases e restringem, total ou parcialmente, a passagem de um ou mais componentes de uma fase para a outra. Ou seja, são sistemas de separação de materiais, isto é, não ocorre transformação química ou biológica dos componentes durante a filtração (Baker, 2004; Habert, 2006; Schneider e Tsutiya, 2001). A Figura 3-1 mostra um esquema geral da classificação dos PSM, bem como, das membranas mais comumente utilizadas no tratamento de gases e líquidos em processos acionados por pressão.

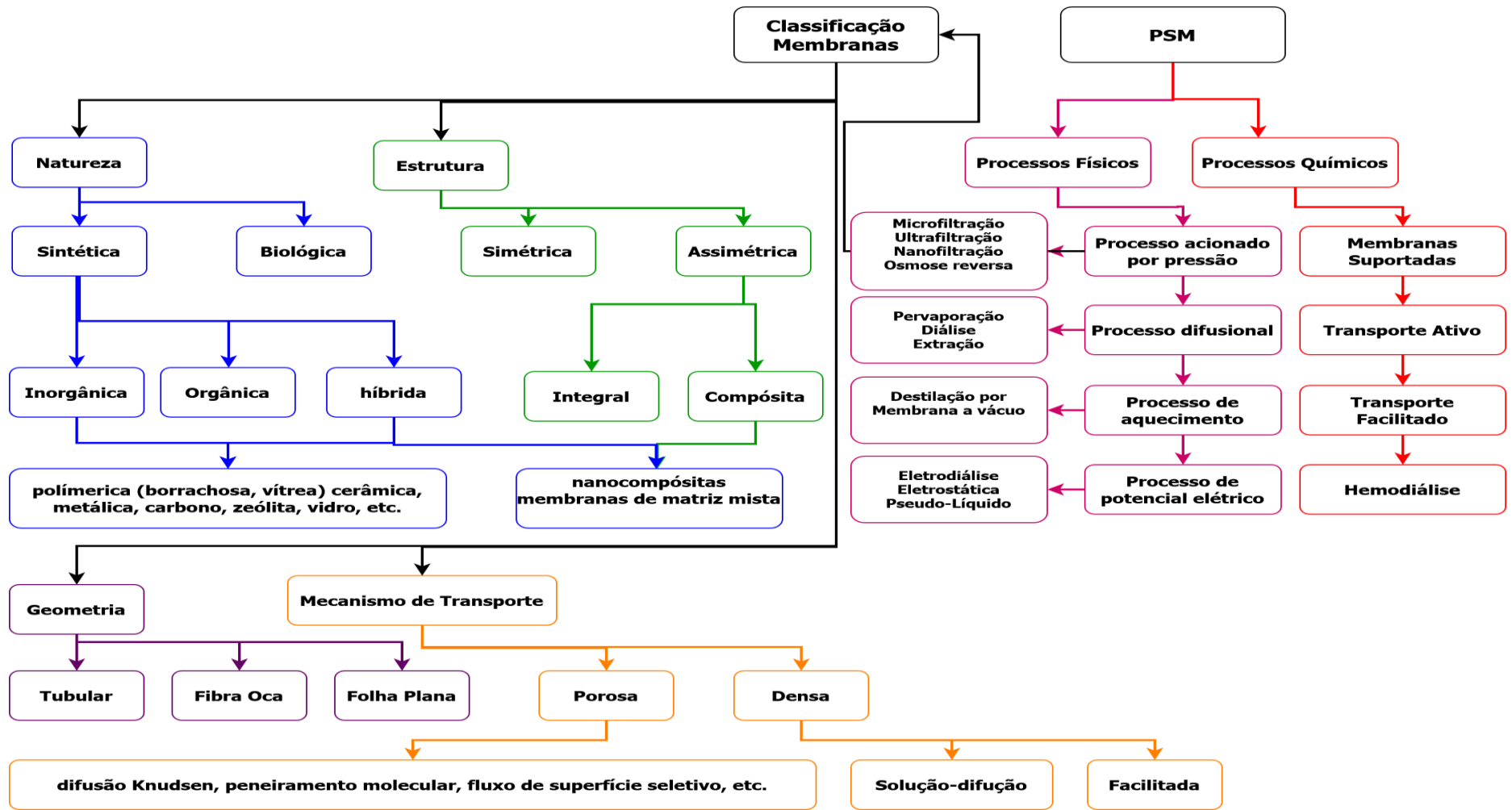


Figura 3-1. Visão geral das diferentes classificações de membranas para tratamento de gases e líquido

Uma variedade de processos de separação por membrana pode ser categorizada de acordo com a força motriz, tipo e configuração da membrana ou recursos e mecanismos de remoção. As membranas podem ser classificadas em dois grandes grupos: porosas ou densas. As membranas porosas possuem espaços vazios ao longo da sua seção transversal, enquanto as densas são formadas por um filme denso, no qual o transporte ocorre pelos espaços intersegmentais da matriz polimérica que forma a membrana. As membranas podem ter estrutura e propriedades de transporte uniformes ao longo da sua seção transversal, caracterizando as membranas isotrópicas, ou não uniformes, chamadas anisotrópicas. As membranas anisotrópicas podem, ainda, ser integrais, ou seja, formadas pelo mesmo material, ou compostas, formadas por materiais diferentes (Baker, 2004; Habert, 2006; Mulder, 2012).

Na Figura 3-2 apresenta-se os variados tipos de membranas e os contaminantes que podem ser removidos.

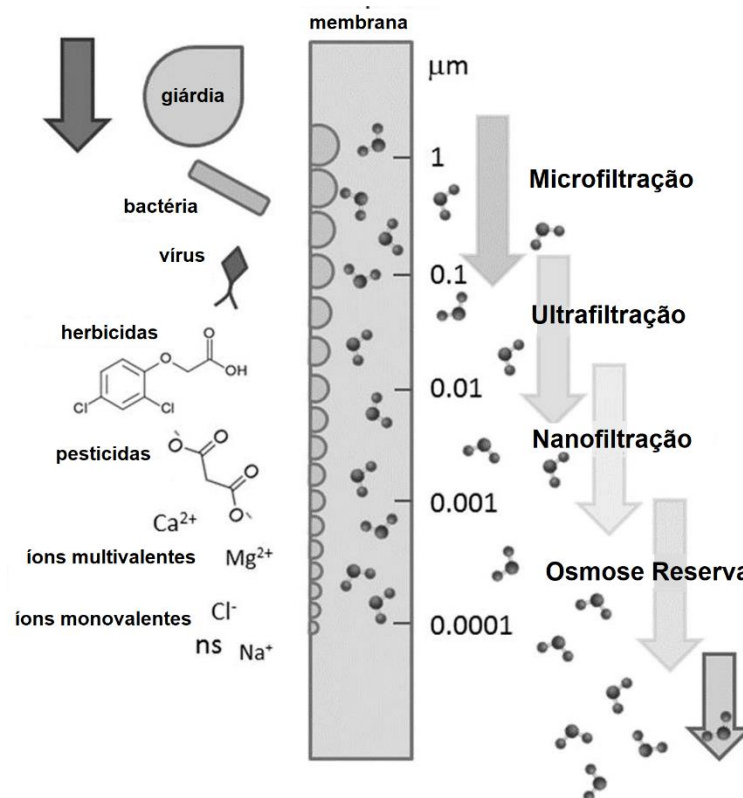


Figura 3-2. Tipos de membranas, variação de tamanho de poros e contaminantes de água removidos por cada faixa de tamanho de poro (Adaptado de Rodriguez-Narvaez *et al.*, 2017).

As membranas são produzidas a partir de diferentes materiais, que dão origem a características específicas, como tamanho de poro, carga de superfície e hidrofobia, os quais determinam o tipo de contaminante que pode ser retido (Rodriguez-Narvaez *et al.*, 2017). Entretanto, para o desenvolvimento do PSM, três aspectos são fundamentais: a seleção do material, a preparação da membrana e as configurações do módulo e permeador. As membranas podem ser preparadas em modelos variados, como planas, fibras ocas e tubulares (Habert, 2006).

Certas características das membranas são importantes para se verificar se estas são convenientes para uma determinada aplicação de separação, tais como a porosidade, a espessura, o diâmetro médio de poros e a permeabilidade (Scott, 1995). A influência da espessura está relacionada com a resistência da subcamada, que é a região onde se formam os maiores poros. Para membranas com as mesmas características morfológicas, quanto maior a espessura da subcamada, maior a resistência ao fluxo de solvente e, portanto, menor a taxa de permeação (Mulder, 2012).

A porosidade é uma relação entre o volume dos poros e o volume da membrana. A pele filtrante é a parte seletiva da membrana, em que sua porosidade é uma característica que merece atenção, a fim de que membranas com melhores desempenhos sejam desenvolvidas (van de Witte *et al.*, 1996), enquanto a permeabilidade permite quantificar o material que atravessa a membrana. O fluxo permeado normalmente é expresso em L/h.m² ou kg/h.m², pois permite comparar a permeabilidade de membranas com áreas distintas. Esta permeabilidade depende também, das condições de operação e das características da solução a ser filtrada (Scott, 1995).

Para aumentar resistência mecânica da membrana, um suporte macroporoso obtido a partir de outro material é comumente utilizado (Figura 3-3), sob o qual a membrana é depositada durante a sua preparação. Esta nova resistência precisa ser considerada, e sempre é inferior à da subcamada. Portanto, a pele filtrante, a subcamada e o suporte macroporoso funcionam como resistências decrescentes e em série (Schneider e Tsutiya, 2001).

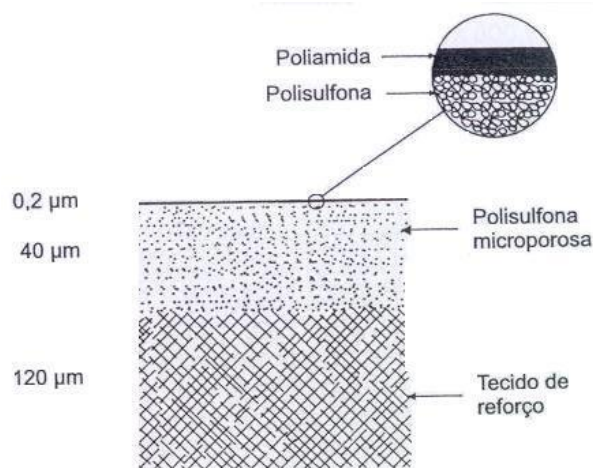


Figura 3-3. Estrutura de membrana polimérica (Schneider; Tsutiya, 2001).

Nos processos que utilizam membranas densas, a capacidade seletiva está relacionada à afinidade do material da membrana e as diferentes espécies, natureza termodinâmica, além da difusão das espécies através do filme polimérico e a natureza cinética (Habert, 2006; Mulder, 2012).

Os PSM podem ser operados de forma clássica, ou seja, alimentando de modo transversal (*dead end filtration*), ou tangencial (*cross flow filtration*), em que a alimentação escoia paralelamente à superfície da membrana (Figura 3-4). Quando se trata de um solvente puro e sem interação com o material que compõe a membrana, o fluxo de permeado, para uma determinada pressão, deve permanecer constante com o tempo para os dois modos de operação (Baker, 2004).

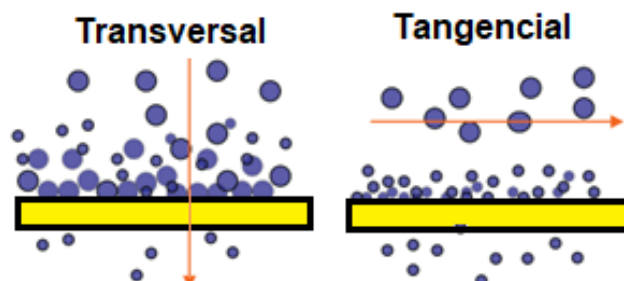


Figura 3-4. Modos de filtração frontal e tangencial (Adaptado de Ruiz-García, Melián-Martel e Nuez, 2017).

Deste modo, por ser permeável, a corrente de alimentação é dividida em duas correntes, em que parte da alimentação é seletivamente retida, chamada de concentrado, e a outra, composta por espécies capazes de permear pela membrana é chamada de permeado (Baker, 2004; Habert, 2006). Assim, quanto maior a porosidade da membrana e o tamanho dos poros, maior a quantidade de água absorvida pela membrana, o que resulta na redução da superfície de contato (Saraswathi *et al.*, 2019). Manter alto fluxo e ser seletiva para o componente desejado é mutuamente contrário, pois atingir uma alta seletividade é normalmente possível utilizando membranas com poros pequenos, impedindo, portanto, um alto fluxo hidráulico, sendo este um desafio constante na eficiência e rendimento dos PSM.

Basicamente, dois tipos de mecanismos são considerados para descrever o transporte de massa de permeantes através de membranas: por tamanho, (escoamento em poros) e sorção-difusão (BAKER, 2004; Habert, 2006). A Figura 3-5 apresenta a esquematização destes dois mecanismos.

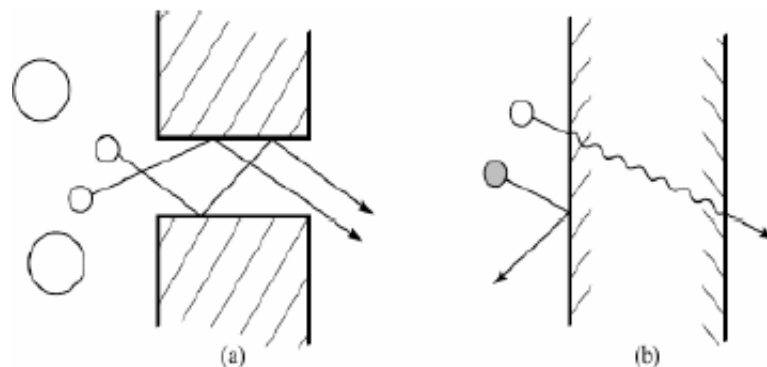


Figura 3-5. Esquematização dos mecanismos de escoamento em poros (a) e (b) sorção-difusão (Baker, 2004).

O mecanismo envolvido no escoamento em poros é específico para membranas porosas e admite uma separação por tamanho de permeantes, resistências à fricção nas paredes dos poros e, ainda, a atuação de cargas elétricas. Enquanto, o mecanismo de sorção-difusão descreve o comportamento das membranas densas, admitindo que a separação dos componentes ocorre devido a

uma diferença quantitativa de solubilização dos componentes na matriz da membrana e pela diferença na difusividade de cada permeante (Baker, 2004; Wang *et al.*, 2014)

Quanto aos modelos de transporte em membranas de matriz mista como o modelo de Maxwell, Bruggeman, Pal, Lewis–Nielsen, e outros, procuraram obter uma equação que descrevesse o comportamento das membranas em ambas as fases, matriz e dispersa, levando em consideração a concentração de material disperso. Em suma, eles empregam as permeabilidades da fase matriz e da fase dispersa para descrever a permeabilidade efetiva da membrana (Singh, Kang e Nair, 2013). Porém, estes modelos necessitam de métodos numéricos para sua solução, diferentemente do modelo de Maxwell, que tem solução analítica ajustável as condições ideais das membranas de matriz mista.

A escolha da membrana ideal está diretamente relacionada às espécies químicas que se deseja remover. A remoção de CEC's de água potável pelos PSM, por exemplo, está fortemente relacionada ao tipo de membrana selecionada e ao tipo de processo. Alguns aspectos importantes a serem considerados na escolha de uma membrana apropriada são a massa molecular de corte (MWCO), que é expresso em Dalton (Da), a porosidade da membrana, a carga de superfície e o material da composição da membrana, bem como o grau de rejeição das espécies iônicas. A importância de cada parâmetro na remoção de CEC's está diretamente relacionada às propriedades particulares do soluto (massa molecular, tamanho molecular, constante de dissociação ácida e hidrofobicidade/hidrofilicidade) que determinam a força das interações físico-químicas da membrana e dos CEC's (Plakas e Karabelas, 2012).

Entre a superfície da membrana e os solutos podem ocorrer interações eletrostáticas e efeitos estéricos, trazendo grande influência e eficiência ao processo de separação (Garcia-Ivars, Durá-María, *et al.*, 2017; Garcia-Ivars, Iborra-Clar, *et al.*, 2017; Garcia-Ivars, Martella, *et al.*, 2017). O pH também pode ser um grande contribuinte, já que o seu comportamento afeta a hidrofilicidade e a solubilidade das substâncias (Licona *et al.*, 2018). A Figura 3-6 apresenta os principais mecanismos de separação envolvidos na rejeição de alguns contaminantes emergentes.

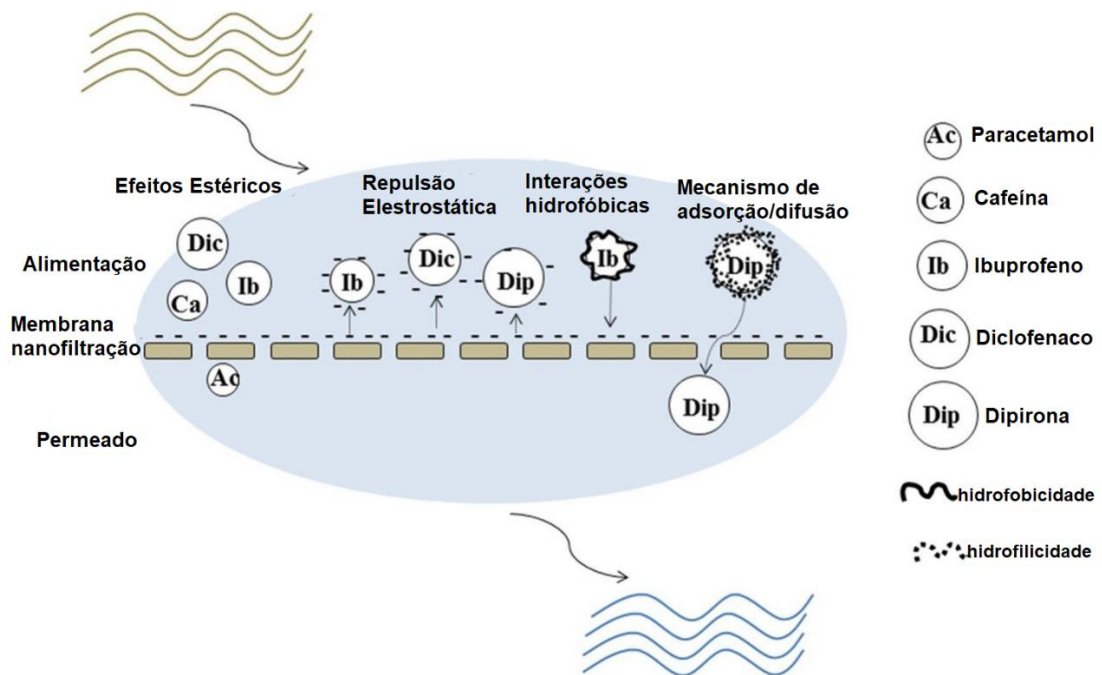


Figura 3-6. Principais mecanismos de separação envolvidos na rejeição de contaminantes (Adaptado de Licona *et al.*, 2018).

Embora as propriedades dos compostos e as características de composição da água sejam relacionadas com sua remoção, muitas vezes não há uma compreensão completa dos efeitos individuais sobre a adsorção dos compostos na membrana, principalmente quanto tratamos de CEC's. Este fato está relacionado com a complexidade das águas e a consequente existência de efeitos de remoção combinados em condições estáticas e dinâmicas (Sanches *et al.*, 2012).

Durante os processos de separação por membranas ocorrem fenômenos que podem modificar a morfologia da superfície, prejudicando o desempenho das membranas em termos de fluxo permeado e retenção de solutos. São eles: polarização por concentração e *fouling*, conforme pode ser observado na Figura 3-7.

A variação do fluxo de permeado com o tempo é atribuída a possíveis alterações na membrana provocada pelas espécies presentes na solução processada. O conjunto destas alterações é conhecido como incrustação (*fouling*) da membrana. Os principais fenômenos que contribuem para a incrustação são a adsorção das moléculas na superfície, entupimento de poros por moléculas ou partículas em

suspensão e depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma torta de filtração (Habert, 2006).

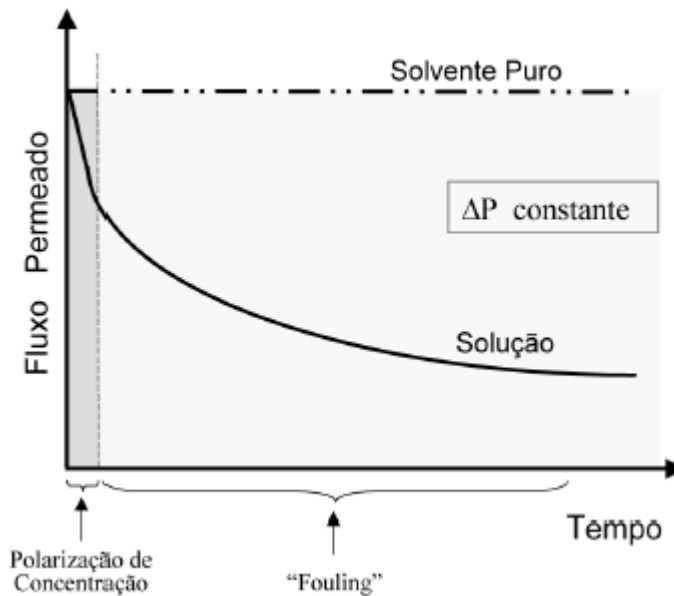


Figura 3-7. Variação esquemática do fluxo de permeado com o tempo de operação ocasionada por polarização de concentração e incrustação em operação tangencial (Habert, 2006).

Além da permeabilidade e da seletividade, outro importante fator a ser avaliado, relacionando ao *fouling*, é a recuperação de fluxo, definida como a razão entre as vazões de permeado e da alimentação, expressa em termos de porcentagem.

O fator de redução ou concentração volumétrico (FRV) é calculado pela Equação 1, através da razão entre o volume inicial da alimentação e o volume final do concentrado, este obtido a partir da diferença entre alimentação e permeado (Girard e Fukumoto, 2000).

$$FRV = \frac{V_A}{V_A - V_P} \quad (1)$$

Na qual:

V_A é o volume inicial na alimentação (L/h);
 V_P é o volume de permeado (L/h).

O corte molecular de peso de uma membrana é definido como o peso molecular no qual 90% do soluto macromolecular é rejeitado (Singh, 2005). As membranas de nanofiltração, tipicamente com poros na ordem de 1 nm, correspondem ao valor de corte de massa molar do permeante de 100 – 5000 Da, ou seja, permite a retenção de sais ou solutos orgânicos com massa molar maiores que 100 Da. Esta faixa de utilização situa-se entre os processos de osmose inversa (OI) e ultrafiltração (UF). A região de transição entre a OI e a UF pode ser visualizada na Figura 3-8.

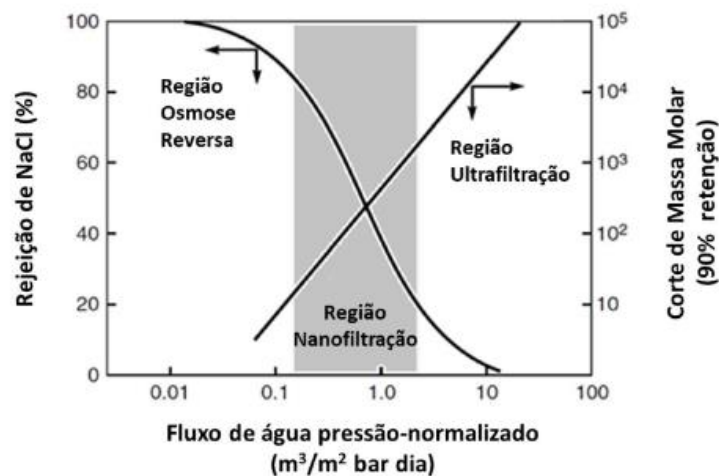


Figura 3-8. Região de ação da nanofiltração em relação a osmose inversa e a ultrafiltração (Adaptado de Baker, 2004).

Ainda que muitas pesquisas sobre os mecanismos de transporte de solutos nas membranas venham sendo desenvolvidas, para o 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, Coleman e Esendiller, 2010; Simon, Price e Nghiem, 2012), elevando a sua eficiência e a durabilidade das membranas.

3.2. Métodos de fabricação de membranas

As membranas desempenham um papel fundamental nos processos de tratamento de água. A seleção do material e o tamanho dos poros das membranas dependem da aplicação para a qual serão usadas (Lalia *et al.*, 2013). Existem

diferentes métodos de fabricação de membranas, os quais possuem vantagens e desvantagens específicas, conforme demonstrado no Quadro 3.1 (LIAO, Y. et al., 2018).

Quadro 3.1. Métodos de fabricação de membranas (continua). (Liao *et al.*, 2018).

Método de fabricação	Vantagens	Desvantagens
Eletrofiação	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 nm; velocidade de produção lenta; elevado consumo de energia elétrica para a fabricação.
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.
Lixiviação de modelo	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.

Método de fabricação	Vantagens	Desvantagens
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; formam poros superficiais pequenos	O polímero deve ser solúvel em um solvente ou misturas de solventes

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 (Guillen *et al.*, 2011; Habert, 2006; Sourirajan, 1963). Dentre estes métodos, os usualmente empregados para a preparação de membranas poliméricas estão resumidos na Tabela 3-1 (Lalia *et al.*, 2013).

Tabela 3-1. Resumo dos polímeros comumente usados e técnicas de fabricação para a preparação de membranas poliméricas para processos de tratamento de água (continua). (Lalia *et al.*, 2013).

Processo de tratamento de água	Polímeros usados para fabricação de membrana	Técnicas de fabricação	Tamanho médio dos poros da membrana
OI*	Acetato / triacetato de celulose Poliâmida aromática Polipiperzina Polibenziimidazolina	Fundição de solução de inversão de fase	3–5 Å
NF*	Poliâmidas Polisulfonas Polióis Polifenóis	Polimerização interfacial Deposição camada por camada Inversão de fase	0,001–0,01 µm

Processo de tratamento de água	Polímeros usados para fabricação de membrana	Técnicas de fabricação	Tamanho médio dos poros da membrana
UF*	Poliacrilonitrila (PAN) Polietersulfona (PES) Polisulfona (PSU) Polietersulfona (PES) Poli (éter sulfona cetona) (PPESK) Poli (vinil butiral) Fluoreto de polivinilideno (PVDF)	Solução de inversão de fase de fiação úmida	0,001 - 0,1 μm
MF*	PVDF Poli (tetrafluoretileno) (PTFE) Polipropileno (PP) Polietileno (PE) PES Polieteretercetona (PEEK)	Inversão de fase Stretching Track-etching	0,1–10 μm
MD*	PTFE PVDF	Inversão de fase Alongamento Electrospinning	0,1-1 μm

*OI – Osmose Inversa; *NF– Nanofiltração; *UF – Ultrafiltração; *MF – Microfiltração; *MD – Diálise.

Apesar do fato de existir um amplo conhecimento sobre como 'adaptar' a estrutura dos poros da membrana, incluindo suas propriedades de superfície e morfologia de seção transversal por meio da seleção de métodos de fabricação apropriados, ainda há um desafio para produzir membranas com propriedades anti-incrustantes, resistência química, alta resistência mecânica com alto fluxo e seletividade (Lalia *et al.*, 2013).

Para garantir o progresso no desempenho de membranas, são necessárias pesquisas de aprimoramento nas técnicas comuns de fabricação de membrana, como inversão de fase e polimerização interfacial. Ao mesmo tempo, o potencial de técnicas recentes de fabricação, como eletrofiação e gravação, precisa ser amplamente estudado.

3.2.1. Inversão de fase

No método de preparo de membranas pela inversão de fase da solução polimérica, as perturbações que levam à transferência de massa entre as fases e posterior formação das membranas pode ser compreendidas 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, em que 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 suporte 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.

Na precipitação por imersão (método utilizado) 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 da solução polimérica (Baker, 2004; Strathmann *et al.*, 1975) .

Após um certo tempo, a troca de solvente e não-solvente prossegue até a solução se tornar termodinamicamente instável e ocorrer a desmistura. Um filme

polimérico sólido é finalmente obtido com uma estrutura assimétrica. Por vezes, antes da imersão é realizada uma etapa em que o filme polimérico é exposto ao ar para evaporação parcial do solvente volátil (Lalia *et al.*, 2013; Strathmann *et al.*, 1975). A apresentação esquemática dos processos após a imersão da solução de polímero em um banho de não solvente é mostrada na Figura 3-9.

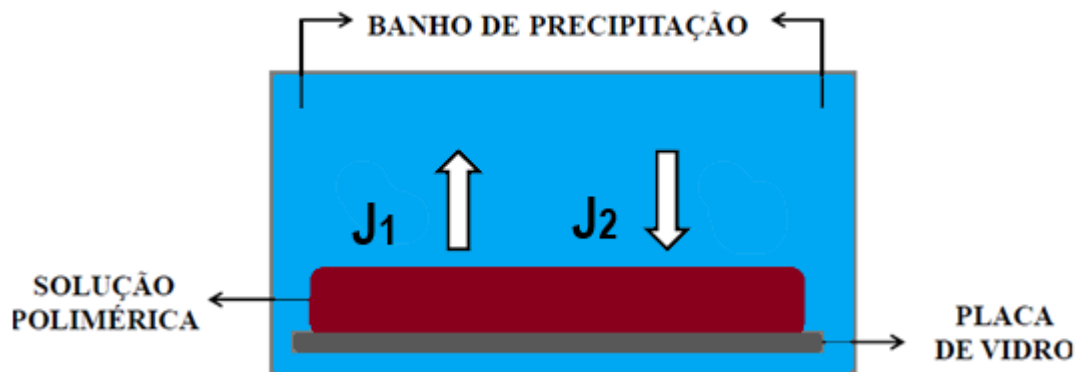


Figura 3-9. Representação esquemática da técnica de preparo de membranas por imersão-precipitação e transferência de massa entre o filme polimérico e o banho de precipitação. J_1 : fluxo de solvente, J_2 : fluxo de não-solvente. Adaptado de Silva, (2015).

Normalmente em fluxo $J_2 > J_1$ membranas de UF com camada seletiva de tamanho de poro de 10–300 Å são obtidas, enquanto em $J_2 = J_1$, principalmente membranas MF com tamanho de poro de 0,2–0,5 µm são fabricadas (Lalia *et al.*, 2013).

A evaporação preferencial 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, a espessura e/ou a densidade da pele será 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 (Silva, da, 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 para a obtenção de uma camada seletiva densa livre de defeitos (*defect free*), conforme concluíram Ismail; Lai, (2003) em pesquisa sobre o efeito de alguns parâmetros durante a síntese de membranas de PSU 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 a evaporação do solvente durante a inversão de fases, em que a taxa de transferência de massa entre o solvente e o não solvente é um parâmetro fundamental para o desenvolvimento de membranas livre de defeitos (Aroon *et al.*, 2010).

A pele representa a barreira seletiva real, enquanto a subcamada serve apenas como um suporte mecânico, com efeitos desprezíveis na separação (Ismail e Lai, 2003). A Figura 3-10 demonstra os possíveis defeitos presentes em uma membrana assimétrica desenvolvida pelo método de inversão de fases de Loeb-Sourirajan.

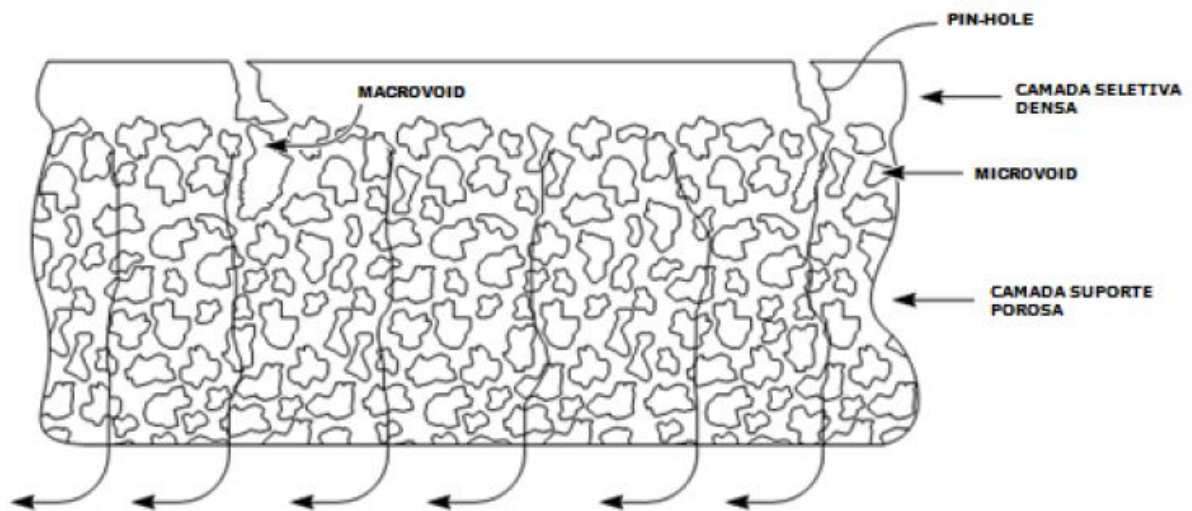


Figura 3-10. Membrana com defeitos (Baker, 2004).

O desafio permanente é simplesmente 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 como quimicamente.

Considerações sobre o equilíbrio termodinâmico e diagrama de fases são usados para explicar o processo dinâmico de formação de membranas por inversão de fases. A indução de separação de fases em uma solução polimérica estável envolve mudanças no sistema, que pode ser analisada através da variação de Energia Livre de Gibbs de mistura e/ou do parâmetro de interação de Flory-Huggins polímero/solvente (Schuhmacher, Soldi e Pires, 2001).

Aspectos termodinâmicos envolvidos no processo de inversão de fase como a descrição do sistema em termos de composições que determinem regiões de estabilidade e instabilidade para a solução polimérica pode ser feita com base na variação da energia livre de mistura (ΔG_m) e a concentração do polímero na solução polimérica (Bulte *et al.*, 1996).

Quando o processo de separação de fases ocorre após certo período de tempo, são obtidas membranas com uma camada de topo densa e relativamente mais espessa e uma estrutura porosa, em geral de células fechadas e sem macrovazios. O tipo de mecanismo é determinado principalmente pela interação entre solvente e não-solvente e pela composição do banho de coagulação. Em ambos os casos, a espessura da camada de topo depende dos diversos parâmetros envolvidos no processo de inversão de fases (Wienk *et al.*, 1996).

Quanto maior a afinidade entre solvente e não-solvente, maior é a região de instabilidade no sistema ternário e, portanto, a faixa de composições onde ocorre a separação de fases aumenta. A afinidade entre solvente e não-solvente também determina o tipo de mecanismo de separação líquido-líquido. Dependendo da quantidade adicionada, é possível mudar o mecanismo de instantâneo para com atraso. O aumento da quantidade de solvente no banho de coagulação leva a uma diminuição na concentração de polímero na interface filme/banho. Portanto, com a adição de solvente no banho de coagulação, ocorrem dois efeitos opostos: enquanto o atraso na separação de fases tende a gerar membranas densas ou com poros pequenos, a baixa concentração de polímero na interface tende a produzir membranas com poros grandes (Carvalho, 2005)

As propriedades termodinâmicas de soluções poliméricas têm um efeito significativo sobre a formação e morfologia da membrana. O conhecimento da

influência de importantes parâmetros na inversão de fase pode conduzir a uma melhor compreensão do processo de separação de fases (Ren, Zhou e Deng, 2010).

As membranas obtidas por inversão de fases são usadas atualmente em muitas aplicações como a microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e como suporte para membranas compósitas. Um dos polímeros mais utilizados na produção de membranas assimétricas, a polisulfona, é utilizada neste trabalho.

3.2.2. Polisulfona

As características do solvente em um sistema polímero/solvente/não solvente desempenham um papel fundamental na morfologia resultante da membrana polimérica (Mulder, 2012). As polisulfonas são solúveis em uma série de solventes orgânicos e completamente solúveis em solventes polares apróticos como é o caso da N-metil-2 pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc).

Trata-se de um termoplástico de estrutura molecular amorfa, cuja unidade de repetição apresenta a fórmula estrutural mostrada na Figura 3-11.

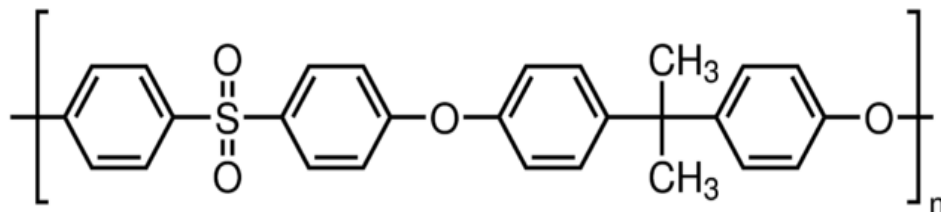


Figura 3-11. Fórmula estrutural da unidade de repetição da polisulfona (Udel, 2015).

A estereoquímica do grupo sulfona interrompe qualquer tendência para esses polímeros se fundirem e cristalizarem, portanto, eles são amorfos e exibem alta clareza e transparência. Esses polímeros são constituídos por unidades aromáticas (fenílenos) em ponte com sulfona. Essas porções de "ponte" transmitem características especiais de desempenho para polisulfonas: estabilidade hidrolítica e estabilidade de fusão, altas temperaturas de uso e ductilidade. O grupo sulfona eletronegativo, no qual o enxofre está em seu estado de oxidação mais alto, especificamente, fornece excelente estabilidade termo-oxidativa ao polímero e,

simultaneamente, eleva a temperatura de uso a longo prazo (podem ser utilizados por longos tempos a temperaturas entre 150°C e 174°C). Os grupos éter e isopropilideno são flexibilizantes da cadeia (Udel, 2015).

Além de que, membranas de polisufona resistem ao contato com cloro livre numa concentração de até 200 mg/L (por pequenos períodos, durante limpeza da membrana). Essas características permitem que a membrana possa sofrer sanitização/desinfecção com água quente e produtos químicos, de forma controlada, sem que a membrana sofra degradação (Udel, 2011; Udel, 2015).

Apesar das vantagens, as polisulfonas apresentam algumas desvantagens. Sua natureza bastante hidrofóbica é uma limitação considerável em algumas aplicações em membranas que necessitam de um caráter hidrofílico (Reddy *et al.*, 2005). Uma melhoria neste sentido tem sido promovida por procedimentos de tratamento químico de superfície nas membranas, dopagem da solução polimérica das membranas com inúmeros aditivos, como por exemplo, outros polímeros hidrofílicos para reduzir o *fouling* e conferir à membrana as propriedades desejadas, bem como, pela adição de nanocargas, buscando a sinergia com a matriz polimérica para obtenção de propriedades superiores.

3.2.3. Solvente

Os solventes atuam de forma diferenciada com o material polimérico, resultando em membranas com diferentes estruturas morfológicas (camada suporte porosa e camada seletiva densa) resultando em variações na permeabilidade e seletividade. Estudos evidenciam que o melhor solvente orgânico em termos de dispersão é o N-metil-2 pirrolidona (NMP) (Johnson, Dobson e Coleman, 2015). No entanto, este tem a desvantagem de possuir um ponto de ebulição muito elevado (>200°C) (Ciesielski e Samori, 2014).

Na Tabela 3-2 são apresentadas características físico-químicas fornecidas pela ficha de informação de segurança do produto. A Figura 3-12 apresenta a fórmula química do solvente (FISPQ, 2020).

Tabela 3-2 – Características físico-químicas do solvente NMP (FISPQ, 2020)

Sinônimos:	N-METHYL-2-PYRROLIDONE, 1-METHYL-2-PYRROLIDONE, NMP, M-PYROL™.
Fórmula:	C ₅ H ₉ NO
Peso Molecular	99,13 g/mol
Estado Físico	Líquido
Cor	Incolor
PH	8,5 – 10,0 em 100 g/L em 20 °C
Ponto de Ebulição	202 °C
Densidade Relativa	1,028 g/mL em 25 °C

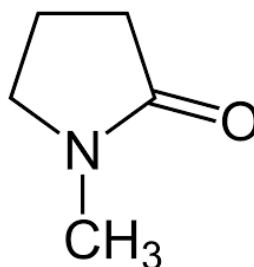


Figura 3-12. Fórmula química NPM (FISPQ, 2020).

Estudos envolvendo a transferência entre o não-solvente e o solvente na inversão de fases vêm sendo realizados, visando melhorar a difusividade do solvente presente na solução polimérica e o não-solvente presente no banho de coagulação (Ahmad *et al.*, 2012; Aroon *et al.*, 2010). Os estudos envolvem a utilização de não-solventes aditivados, solventes mais fracos, solventes pouco voláteis e solventes mais voláteis na solução polimérica e/ou no banho de coagulação.

A utilização de dois solventes na solução polimérica, sendo um solvente volátil e um menos volátil, influencia a taxa de evaporação do solvente, bem como a formação da camada seletiva densa e camada suporte porosa da membrana (AROON *et al.*, 2010).

3.2.4. Não-Solvente

Em processos de preparação de membranas poliméricas, por exemplo, obtidas pela técnica de inversão de fases, uma das principais variáveis no processo de precipitação/imersão é a escolha do sistema solvente/não-solvente. A fim de preparar uma membrana polimérica por inversão de fases, o polímero deve ser solúvel no solvente utilizado. Embora um ou mais solventes possam ser adequados para o polímero escolhido, o solvente e o não-solvente devem ser miscíveis (Mulder, 2012).

A água é frequentemente usada como um não-solvente em processos de inversão de fases, por esse motivo foi empregada neste estudo, embora, outros não-solventes possam ser usados. Entretanto, dados de miscibilidade entre solvente e não-solvente não estão disponíveis para todos os tipos de misturas líquidas, podendo, entretanto, ser medidos ou derivados a partir da Teoria de Contribuição de Grupos (Mulder, 2012).

3.3. Processos De Separação Por Membranas Na Remoção De Contaminantes Emergentes

Numerosos estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de investigar as remoções de CEC's por PSM, possibilitando a remoção de contaminantes específicos (Esfahani *et al.*, 2019). Os principais métodos de tratamento utilizados na literatura científica incluem UF, NF ou OI combinados com outros processos como adsorção, processos oxidativos avançados e extração em fase sólida. O MBR também aparece neste mapeamento e é aplicado em estações de tratamento de esgoto municipais, podendo estar vinculado a outros processos como pré ou pós-tratamento, incluindo biodegradação e lodo ativado (Cadore *et al.*, 2020).

O Quadro 3.2 apresenta estudos recentes utilizando PSM aplicados ao tratamento de contaminantes em água.

Quadro 3.2. Estudos recentes utilizando membranas para o tratamento de água (continua). Adaptado de Cadore *et al.* (2020).

Mecanismos de Retenção	Materiais	Aplicações	Referência
Nanofiltração	Membrana Comercial CF-042D (Sterlitech Corporation)	Carbamazepina, ibuprofeno e diclofenaco	(Kabbani <i>et al.</i> , 2021)
Ultrafiltração	Poliamida incorporada com nanossílica	Ibuprofeno e paracetamol	(Kuttiani, Jaoude e Alhseinat, 2021)
Ultrafiltração	Membrana cerâmica (argila-alumina) revestida com nanopartículas de óxido de zinco	Atenelol e ibuprofeno	(Olasupo e Suah, 2021)
Nanofiltração	Polímero perfluorado 106 e 255 (Compact Membrane Systems, Wilmington)	Ingredientes farmacêuticos ativos e corantes	(Chau <i>et al.</i> , 2021)
Nanofiltração	PVDF e óxido de grafeno	Carbamazepina, sulfadiazina e propranolol	(Kong <i>et al.</i> , 2020)
Nanofiltração em múltiplos estágios	Membrana Comercial (NF-200D)	Licor residual de cristalização de cefalexina	(Wu <i>et al.</i> , 2020)
Nanofiltração	Poliacrilonitrila e Fe ₂ O ₃	Remoção de diazinon	(Pordel <i>et al.</i> , 2019)
Nanofiltração	Chitosana e óxido de grafeno	Remoção de diazinon	(Chen <i>et al.</i> , 2019)
Nanofiltração/Osmose reversa	Membranas compósitas de filme fino de poliamida (TFC)	Pesticidas	(Fini, Madsen e Muff, 2019)
Ultrafiltração	Matriz mista de grafeno/polisulfona funcionalizada com guanidil	Antibacteriano e antimicrobiano	(Zhang <i>et al.</i> , 2019)
Adsorção por filtração	Polímeros de β-ciclodextrina	Remoção de bisfenol A	(Wang <i>et al.</i> , 2019)
Extração em fase sólida	Carbono poroso derivado da estrutura metal-orgânica MIL-125 funcionalizada com amina	Bisfenol A e 4-tert-butilfenol	(Sánchez <i>et al.</i> , 2019)
Nanofiltração	Membranas compósitas de óxido de grafeno/atapulgita	Corantes	(Wang <i>et al.</i> , 2019)
Nanofiltração	Copolimida P84 modificado com polietilenimina	Cefadroxil e enrofloxacina	(Zhao <i>et al.</i> , 2018)
Osmose reversa	Membrana industrial - RE2521-SHF	Ciprofloxacino	(Alonso <i>et al.</i> , 2018)
Microfiltração	Membrana comercial - PVDF hidrofóbico e carregada negativamente	Ciprofloxacino	(Guo <i>et al.</i> , 2018)

Mecanismos de Retenção	Materiais	Aplicações	Referência
Nanofiltração	Membrana Comercial NF90/NF270 Filmtec - Minneapolis	Norfloxacin	(Souza <i>et al.</i> , 2018)
Ultrafiltração	Polietersulfona	Cafeína	(Acero <i>et al.</i> , 2017)
Ultrafiltração	Membranas Cerâmicas	Acetaminofena, Cafeína, Diazepam, Diclofenaco, Eritromicina, Ibuprofeno	(Garcia-Ivars <i>et al.</i> , 2017)

Levantamentos aprofundados realizados em uma ampla gama de trabalhos de revisão recentes, os quais sumarizam numerosas aplicações com membranas em diferentes configurações morfológicas e de processo permitem avaliar de forma detalhada a atuação dos PSM na remoção de CEC's e consolidam a importância dos mesmos neste cenário (Bodzek, Konieczny e Rajca, 2019; Couto, Lange e Amaral, 2018; Ezugbe e Rathilal, 2020; Olasupo e Suah, 2021; Cadore *et al.*, 2020; Tiwari *et al.*, 2017; Vieira *et al.*, 2020).

A adsorção farmacêutica na superfície da membrana está relacionada ao valor logarítmico de coeficientes de partição octanol-água ($\log K_{ow}$). Quando este valor é baixo (geralmente $\log K_{ow} < 2,8$), os produtos farmacêuticos têm baixa lipofilicidade e alta hidrofiliabilidade, o que indica que esses contaminantes provavelmente não serão adsorvidos na superfície da membrana e, portanto, passarão pela barreira da membrana com o permeado. No entanto, por outro lado, quando os produtos farmacêuticos têm alto $\log K_{ow}$ (geralmente $\log K_{ow} > 2,8$), obtém-se o efeito oposto, sendo esses compostos susceptíveis a serem adsorvidos nas superfícies das membranas (Couto, Lange e Amaral, 2018; Sheng *et al.*, 2016; Yoon *et al.*, 2007).

Com objetivo de determinar a eficácia de várias membranas e carvão ativado para a remoção de EDC's e PPCP's, Snyder *et al.* (2007) avaliaram um conjunto de compostos alvo estruturalmente diversos com base em grande parte na ocorrência e na estrutura molecular para aplicação em vários tipos de membrana e estas foram avaliadas em escala piloto, incluindo: MF, UF, OI, MBR e combinações de membranas em série. Verificou-se que a MF e a UF rejeitam poucos compostos alvo (com rejeição

variando de aproximadamente 7% a 70%). Por essas razões, os processos MF e UF são empregados principalmente como pré-tratamento para remover coloides e matéria orgânica natural (NOM). No entanto, a NF e OI foram capazes de rejeição significativa de quase todos os compostos alvo (~100%), embora os compostos fossem detectáveis em níveis de traço em permeados (Snyder *et al.*, 2007).

Embora MF e UF sejam membranas porosas, a integração da membrana e do reator biológico propicia o aumento do tempo de retenção de lodo implicando no aumento da eficiência na remoção de compostos farmacêuticos ativos (PhAC's). Isso se reflete nas melhores condições para o crescimento de uma comunidade microbiana especializada e eficiente na biodegradação de micropoluentes que levam à maior taxa de remoção desses compostos (Couto, Lange e Amaral, 2018; Tiwari *et al.*, 2017). A alta atividade nitrificante aumenta a degradação de resíduos farmacêuticos, que é intensificada por MBR's ao fornecer um tempo de retenção de lodo mais alto (Dawas-Massalha *et al.*, 2014). Em suas pesquisas, Gusseme *et al.* (2009) relataram 99% de remoção de 17 β -etinilestradiol em biomassa de MBR enriquecida com nitrificante (Gusseme *et al.*, 2009).

Mamo *et al.* (2018) investigaram a remoção de 13 PhAC's e 20 de seus metabólitos e diferentes TPs nas diferentes etapas de tratamento de águas residuais brutas urbanas (esgoto, tratamento primário, MBR e OI/NF). O analgésico paracetamol, que foi encontrado nas concentrações mais altas nas amostras de esgoto e afluentes (18 – 74 $\mu\text{g/L}$), foi totalmente eliminado durante o tratamento com MBR. Aqueles PhAC's que foram removidos apenas parcialmente após o MBR, foram quase completamente removidos (> 99%) pela membrana de OI (Mamo *et al.*, 2018).

Estudos envolvendo as tecnologias de tratamentos complementares aos convencionais, empregando novos materiais e sistemas sequenciais, buscam oferecer o que há de mais eficiente na remoção dos contaminantes orgânicos e a minimização da formação dos produtos de transformação, originados após os tratamentos, como os apresentados neste estudo.

3.4. Nanomateriais aplicados a membranas

Vislumbra-se que novos contaminantes emergentes possam ser tratados com eficácia, mesmo em baixas concentrações, devido ao aumento da especificidade da nanotecnologia e ao desenvolvimento de membranas adaptadas para usos específicos, processando novas reações em nanoescala com o aumento do número de átomos de superfície (Goh *et al.*, 2016). Geralmente, duas abordagens têm sido utilizadas para introduzir nanomateriais como cargas na matriz polimérica, a incorporação dos nanomateriais durante a formação de solução de fundição ou revestimento de nanopartículas na superfície da membrana via ligação química ou automontagem (Esfahani *et al.*, 2019b; Ghandashtani *et al.*, 2015; Goh *et al.*, 2016).

Ao incorporar nanomateriais a diferentes matrizes poliméricas, pesquisas demonstram a remoção de contaminantes emergentes em águas naturais e residuais e a quebra do paradoxo entre a permeabilidade e seletividade da membrana (Ali *et al.*, 2019; Shakak *et al.*, 2020; Wan, Ji e He, 2017; Wang *et al.*, 2015; Wei *et al.*, 2014), melhorando a tecnologia de separação (Ji *et al.*, 2017; Sheikh *et al.*, 2020).

O uso de nanomateriais de carbono (NMC), como óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (rGO), nanotubos de carbono (CNTs), nanofibras de carbono (CNFs) e fulerenos, ganharam um interesse particular na comunidade de tratamento de água devido a propriedades únicas, como alta área de superfície, cinética de adsorção rápida, estabilidade térmica, estabilidade química e estabilidade mecânica (Esfahani *et al.*, 2019). Além disso, emergem como campo promissor para uso potencial em materiais avançados nas indústrias eletrônica, automotiva, mecânica, aeroespacial, para a aplicação em supercapacitores, células solares, dispositivos de memória, transistores, biossensores, distribuidores de drogas, materiais para mitigação, controle de impactos ambientais, entre outros (Tang *et al.*, 2013).

3.6.1. Grafeno

O grafeno pode ser entendido como uma única camada gráfica bidimensional estável formada somente por átomos de carbono hibridizados em sp^2 e dispostos em

anéis hexagonais, podendo ser considerado teoricamente como um bloco fundamental para a construção dos outros sólidos covalentes alotrópicos do carbono hibridizados em sp^2 , tais como, o grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono, mostrados na Figura 3-13 (Dinadayalane, Leszczynska e Leszczynski, 2012).

Reações químicas no grafeno são mais prováveis de ocorrerem na superfície de elétrons π ou nas bordas. Além disso, a presença de defeitos na estrutura do grafeno aumenta sua reatividade. Os defeitos mais comuns são a ausência de um ou mais carbonos hibridizados sp^2 ou a presença de carbonos hibridizados sp^3 . Nos dois casos, existe um aumento da reatividade da estrutura ao redor dos defeitos. O número, tipo e extensão dos defeitos depende do método de crescimento utilizado (Liao, Peng e Liu, 2014; Rodríguez-Pérez, Herranz e Martín, 2013).

Contudo, diversas aplicações requerem soluções ou dispersões do nanomaterial, o qual *in natura* não é disperso em água, mas pode ser disperso quando funcionalizado (Byun, 2015; Maraschin *et al.*, 2019). Nesse contexto, surge o interesse por estruturas derivadas do grafeno: o GO e rGO, que basicamente são constituídos de grupos hidroxila e epóxi, ligados às lâminas de grafeno, que o dotam de um caráter anfifílico, sendo suas bordas predominantemente hidrofílicas e seu plano basal predominantemente hidrofóbico, dispersando-se em água (Depan, Shah e Misra, 2013; Maraschin *et al.*, 2019) .

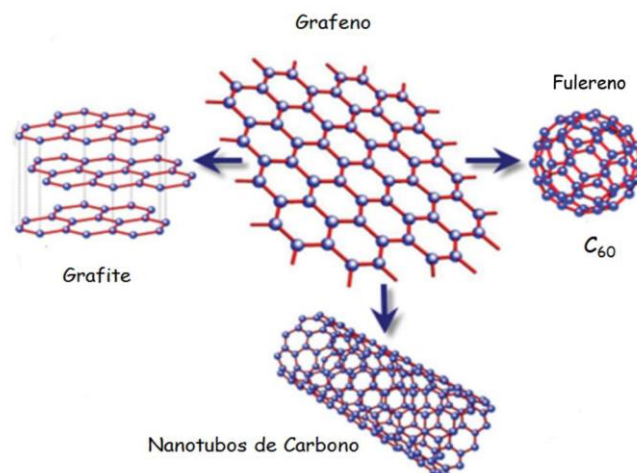


Figura 3-13. Esquema modificado da estrutura do grafeno como sendo um bloco de construção para outras estruturas como o grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono. Adaptado de Dinadayalane, Leszczynska e Leszczynski (2012)

Derivados de grafeno, como GO e rGO, têm solubilidade adequada ao solvente, 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 (Anand *et al.*, 2019; Han *et al.*, 2019).

Materiais à base de grafeno, por exemplo, GO e rGO, são adsorventes eficientes para membrana composta na remoção de CEC's. 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 fabricação de membranas nanocompósitas, alcançando remoção efetiva de CEC's (Khalil *et al.*, 2020; Madima *et al.*, 2020).

GO e rGO podem ser usados em uma ampla gama de aplicações e mostram-se promissores na fabricação de novos materiais, com propriedades aprimoradas (Smith *et al.*, 2019). A incorporação destas cargas nanométricas em uma matriz polimérica combina a leveza, flexibilidade e transparência de polímeros com as propriedades das nanocargas, sendo amplamente utilizada nas indústrias automobilística, aeronáutica, aeroespacial e de embalagens (Carvalho *et al.*, 2014). Trabalhos recentes relatam a funcionalidade do grafeno e seus derivados quando adicionados as membranas compósitas, a fim de remover esses poluentes prejudiciais (Cadore *et al.*, 2020; Khalil *et al.*, 2020; Madima *et al.*, 2020; Vieira, O. *et al.*, 2020).

3.6.2. Membranas de Matriz Mista

Os nanopreenchimentos adicionados a uma matriz polimérica não apenas melhoram as propriedades mecânicas, químicas e térmicas das membranas, mas também aumentam o desempenho de purificação da água, bem como, podem

melhorar a permeabilidade e o fluxo de água com menor incrustação (Celik *et al.*, 2011; Esfahani *et al.*, 2019). Estas membranas passam a ser denominadas Membranas de Matriz Mista (MMMs), membranas de transporte facilitado ou membranas híbridas, conforme demonstrado na Figura 3-14 (Baroña *et al.*, 2013; Tang *et al.*, 2013).

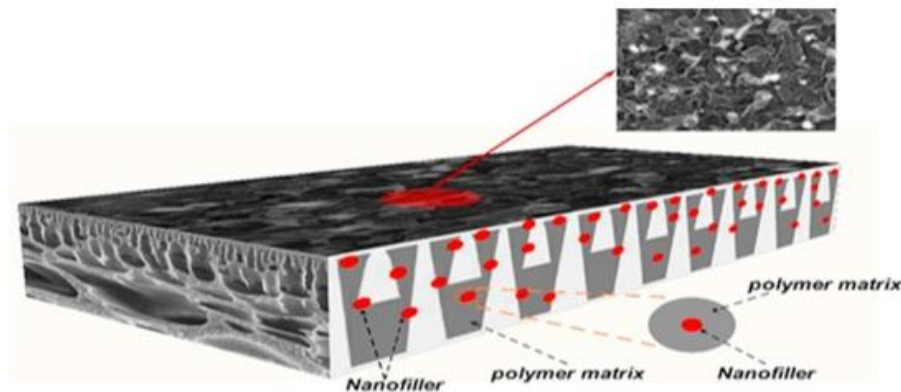


Figura 3-14. Esquema da estrutura das membranas de matriz mista (Esfahani *et al.*, 2019)

Haja vista a variedade e disponibilidade de nanomateriais orgânicos e inorgânicos, como o dióxido de titânio (TiO_2), dióxido de silício (SiO_2), nanotubos de carbono (CNT's) e grafeno, várias pesquisas têm apontado os desafios, oportunidades e o futuro potencial da área (Alzahrani e Mohammad, 2014; Anand *et al.*, 2018; Cadore *et al.*, 2020; Daer *et al.*, 2015; Goh e Ismail, 2017; Johnson, Oatley-Radcliffe e Hilal, 2018; Lee, Arnot e Mattia, 2011; Pendergast e Hoek, 2011; Song *et al.*, 2018).

Membranas nanocompósitas avançadas podem ser projetadas para atender a aplicações específicas de tratamento de água (Karkooti *et al.*, 2018), ajustando sua estrutura e propriedades físico-químicas por exemplo, hidrofiliicidade, porosidade, densidade de carga e estabilidade térmica e mecânica (Ganesh, Isloor e Ismail, 2013; Guo *et al.*, 2017; Ionita *et al.*, 2014; Koenig *et al.*, 2012; Köhler, Bordin e Barbosa, 2018; Wang, Wu e Huang, 2018; Wang *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2013; Zhu *et al.*, 2017) e introduzindo funcionalidades únicas, por exemplo, recursos antibacterianos, fotocatalíticos ou adsorventes, (Indherjith *et al.*, 2019; Yu *et al.*, 2013; Zambianchi *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2013), redução de massa e custo em

relação aos materiais usuais (Sun e Bai, 2017; Sun e Li, 2018; Sun e Wang; Zhu, 2016).

Para superar os desafios em membranas poliméricas e inorgânicas sem carga, membranas de matriz mista foram propostas por meio da dispersão de materiais orgânicos/inorgânicos como enchimentos em materiais poliméricos, na esperança de combinar sinergicamente a boa processabilidade dos polímeros e o excelente desempenho de separação dos enchimentos. No entanto, é uma tarefa desafiadora fabricar MMMs com desempenho de separação superior as membranas comerciais, boa processabilidade, alta resistência mecânica, baixo custo e estabilidade de longo prazo, que representam os padrões básicos para MMMs a serem comercializados para aplicações industriais (Qadir, Mukhtar e Keong, 2017).

O efeito da incorporação de quatro derivados de GO nas características físico-químicas e propriedades de permeação de membranas de polietersulfona (PES) foram relatados. Os derivados 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/hm² a 60 PSI), rejeição de matéria pelas membranas orgânicas (59%) e propriedades anti-incrustantes (30% de melhoria em comparação com membrana PES sem carga) (Karkooti *et al.*, 2018).

A síntese e caracterização de membranas compostas de polisulfona/óxido de grafeno pelo método de inversão de fase foi investigado em detalhes em dois trabalhos de Ionita *et al.* (2014 e 2015). O primeiro estudo aborda a investigação estrutural, morfológica, térmica e mecânica, enquanto, o segundo, além das caracterizações, contempla o desempenho de membranas compósitas em termos de fluxos de água destilada e etanol, bem como, avalia a atividade biológica das células-tronco mesenquimais de camundongo em contato com as membranas.

Os resultados da análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios X (DRX) indicaram uma boa compatibilidade e excelente

dispersabilidade com a matriz PSU para os compósitos com baixo teor de GO (0,25, 0,5 e 1% em peso). Foi observado que a dispersão de GO foi razoavelmente homogênea para o compósito com 2% em peso GO. Verificou-se que as propriedades mecânicas dos materiais preparados são grandemente aumentadas pela adição de GO. A investigação termogravimétrica demonstrou melhorias consideráveis na estabilidade térmica do compósito com baixo teor de GO (Ionita *et al.*, 2014). Diminuição dos fluxos de etanol e água foi observada com a adição de GO e foi atribuída à estabilização da estrutura da membrana composta. Os testes de citotoxicidade das membranas compostas, viabilidade celular e potencial de proliferação indicaram excelente biocompatibilidade, aumentando a proliferação celular e agrupando para maior quantidade de GO na matriz de polisulfona (Ionita *et al.*, 2015).

Membranas nanocompósitas (PSU/GO) com diferentes proporções de GO foram aplicadas para a separação de azul de metileno da água. As membranas nanocompósitas foram preparadas através da técnica de inversão de fase e caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, DRX e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados das análises confirmaram a formação de nanofolhas esfoliadas de GO e a dispersão relativamente homogênea de GO nas mesmas. A adição de GO à matriz da membrana levou a uma diminuição de cerca de 10° no ângulo de contato, tornando-a mais hidrofílica, comportamento que permaneceu praticamente constante para todas as membranas analisadas. Em comparação com a membrana sem carga, a membrana composta exibiu um comportamento de adsorção/separação notável (Badrinezhad *et al.*, 2018)

Membranas de NF de matriz mista de polietersulfona contendo nanoplaquetas de óxido de grafeno foi preparada através do método de inversão de fase. O efeito da nanofolha embutida na morfologia e desempenho das novas membranas fabricadas foi investigado em termos de fluxo de água pura, remoção de corante e parâmetros de incrustação. Foi observado que as membranas mistas têm maior capacidade de remoção de corante do que a membrana sem carga. A resistência à incrustação das membranas avaliadas por filtração de solução de leite em pó revelou que 0,5% em

peso de GO atingiu melhor propriedade *antibiofouling*. Além disso, os resultados mostraram que a membrana GO de 0,5 % em peso apresentou o maior raio médio de poro, porosidade e fluxo de água. A membrana de nanocompósita GO preparada apresentou notável reutilização durante a filtração (Zinadini *et al.*, 2014).

Em seus estudos, Rezaee *et al.* (2015) fabricaram membranas nanocompósitas PSU/GO usando o método de inversão de fase úmida. O efeito do GO na morfologia da membrana sintetizada e hidrofiliçidade foi estudado, bem como, o desempenho da membrana em termos de fluxo de água pura e rejeição de arseniato. Os principais resultados mostraram que, aumentando o GO em até 1% em peso, a hidrofiliçidade da membrana e o fluxo de água pura aumentaram. Para PSU/GO 1%, o fluxo de água pura calculado foi de cerca de 50 L/m²h a 4 bar. A rejeição máxima foi obtida pelo PSU/GO 2% cerca de 83,65% a 4 bar. Além disso, foi revelado que a rejeição de arseniato depende dos valores de pH da solução. Com isso, foi demonstrado que com o seu aumento a rejeição também aumentou.

A fabricação de membranas compostas de óxido de grafeno-polisulfona é relatada por Mokkalpati *et al.* (2017). Uma taxa de inibição bacteriana de 74,5% foi observada com membranas fabricadas a partir de uma concentração muito baixa de não-solvente, água deionizada-GO (0,048% de GO). As membranas foram testadas com sucesso para fluxo de permeado e resistência à incrustação usando filtração de lodo ativado de um sistema de bioreator de membranas (MBR). A tendência observada mostra que o GO pode funcionar como uma barreira protetora dos poros da membrana contra a comunidade bacteriana. Uma concentração muito baixa de GO foi suficiente para fabricar membranas com propriedades aprimoradas e melhor seletividade.

Nanofolhas GO foram incorporadas em PSU para obter membrana composta PSU/GO como camada suporte para Película Fina Compósita (TFC). Uma camada ativa de poliamida foi subsequentemente formada no suporte PSU/GO por polimerização interfacial para obter as membranas de osmose direta. Os resultados revelam que em uma quantidade ideal de adição de GO (0,25 % em peso), uma camada de suporte de compósito com propriedades estruturais favoráveis medidas em termos de espessura, porosidade e tamanho de poro pode ser alcançada. A

incorporação ótima de GO na camada de suporte não apenas melhorou significativamente a permeabilidade à água, mas também permitiu a formação de uma camada de poliamida eficaz, em comparação com a camada de suporte de PSU puro que tinha permeabilidade à água muito menor. Assim, a membrana compósita formada apresentou alto fluxo de água (19,77 L/m²h contra 6,08 L/m²h para PSU puro) e seletividade de fluxo reverso (5,75 L/g contra 3,36 L/g para PSf puro) (Park *et al.*, 2015)

O desempenho de membranas de matriz mista PSU/GO em termos de fluxo de água pura e rejeição de sal foi estudado por Ganesh, Isloor e Ismail (2013). Neste trabalho, as membranas apresentaram rejeição de sal melhorada após dopagem com GO, em que a membrana com carregamento de GO de 2.000 ppm exibiu no máximo 72% de rejeição de Na₂SO₄ em 4 bar de pressão aplicada. Ainda, a rejeição do sal pode depender do pH da solução de alimentação, em que a rejeição do sal tende a aumentar com o aumento do pH.

Nasseri *et al.* (2018) sintetizaram membranas nanocompósitas de polisulfona/óxido de grafeno para remoção de bisfenol A (BPA) da água. A inclusão de GO aumentou notavelmente o fluxo de permeado das membranas, de modo que o fluxo de água pura de PSU, PSU/GO 0,4% e PSU/GO 1,0%, na pressão de operação de 2 bar foi determinado 226, 449 e 512 L/m²h, respectivamente. A membrana PSU/GO 0,4% obteve a maior eficiência de remoção de BPA e foi denominada como a membrana ideal. Ao otimizar as condições dos parâmetros de operação, a eficiência experimental de remoção de BPA pela membrana de PSU/GO 0,4% atingiu 93%.

Membranas porosas à base de PSU e GO têm potencial aplicação como adsorventes. Sete contaminantes orgânicos de preocupação emergente selecionados, ofloxacina (OFLOX), benzofenona-3 (BP-3), benzofenona-4 (BP-4), rodamina b (Rh), diclofenaco (DCF), triton X-100 (TRX), carbamazepina (CBZ), foram estudados por PSU/GO preparado pelo método de inversão de fase a partir de uma mistura de PSU e GO 5% em peso. Foram removidos com eficiência superior a 90% após 4h de tratamento (OFLOX, BP-3, Rh, DCF e TRX). As eficiências de adsorção para OFLOX, Rh, DCF e CBZ foram significativamente maiores do que as da membrana PSU sem carga. Além disso, PSU/GO superou um carvão ativado granular

comercial (GAC) em tempos de contato baixos e comparou bem em tempo de contato mais longo para OFLOX, Rh, BP-3 e TRX, sugerindo a adequação do material recém-introduzido para tratamento de água potável (Zambianchi *et al.*, 2017).

Foi apresentado um breve resumo de trabalhos importantes envolvendo MMM (sistema polisufona/nanomateriais de carbono), dando ênfase aos efeitos em propriedades morfológicas, térmicas, de transporte e mecânicas. A área de pesquisa em questão é extremamente densa em artigos publicados e a seleção de referências aqui apresentadas é norteada pela relação íntima com os resultados obtidos neste trabalho que será descrito posteriormente. Estes materiais vêm se destacando nas linhas de pesquisa devido à comprovação de propriedades diferenciadas e possibilidade de novas aplicações.

3.5. Desafios e Perspectivas Dos Processos De Separação Por Membranas

Os principais desafios dos PSM voltados a remoção de contaminantes emergentes estão na redução da incrustação, na alta demanda de energia, na remoção dos micropoluentes e patógenos e no descarte de concentrado (Tang *et al.*, 2018). Demandas de pesquisas em design de processo para melhor desempenho anti-incrustante (Anand *et al.*, 2018; Lu *et al.*, 2018), novos processos de membrana de baixa energia e processos híbridos (Chen, Amy e Chung, 2016; Han *et al.*, 2015), membranas com alta permeabilidade e alta seletividade (Abdel-Karim *et al.*, 2018; Qian *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2017), novas membranas adaptadas para remoção de micropoluentes (Dhangar e Kumar, 2020; Wang, *et al.*, 2019) e garantia de integridade de membrana e monitoramento em tempo real (Picó e Barceló, 2015; Tang *et al.*, 2018; Yang, Ma e Tang, 2018), são necessárias.

Cadore *et al.* (2020) detalham estes desafios e perspectivas dos PSM (Figura 3-15) por meio de levantamento bibliométrico, apresentando dados relevantes sobre estudos utilizando membranas como processos de tratamento de água, bem como, sua viabilidade em aplicações industriais, gerando discussões acerca da tecnologia.

Grande parte dos estudos em tecnologia de membranas está sendo desenvolvido em escala de laboratório e requer aplicações em larga escala para obter uma estimativa real da viabilidade econômica das membranas (Nasir *et al.*, 2019). Para PSM em grande escala, como usos industriais ou comerciais, grandes áreas de membrana são necessárias (Ezugbe e Rathilal, 2020).

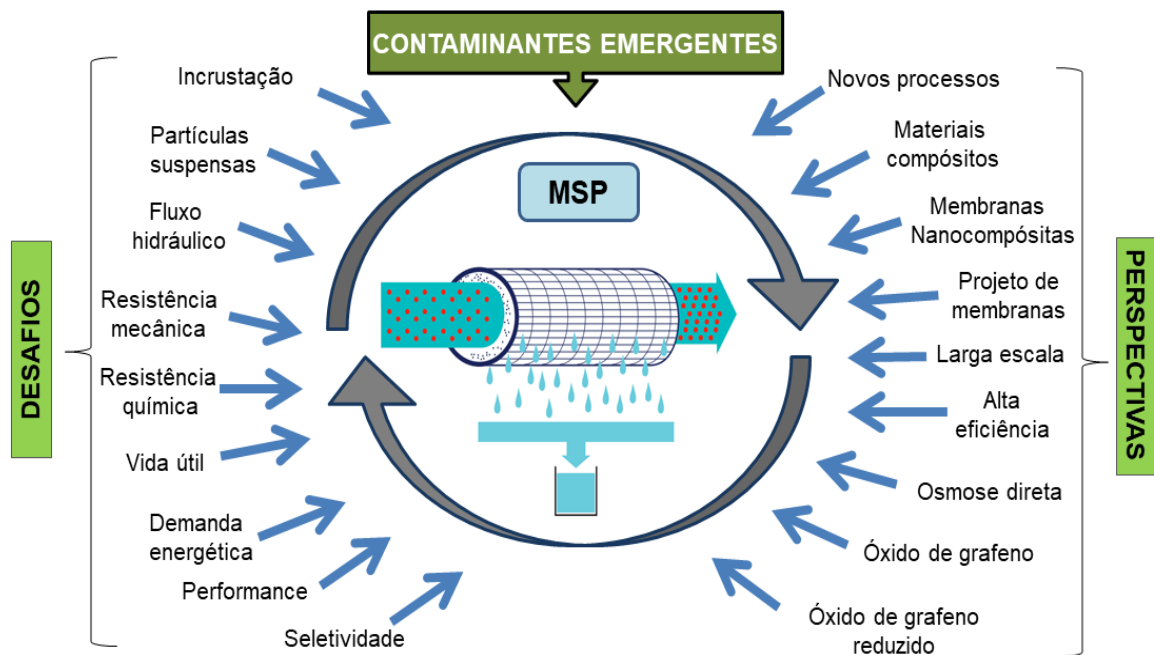


Figura 3-15. Resumo dos principais desafios e perspectivas dos processos de separação por membranas na remoção de contaminantes emergentes (Adaptado de Cadore *et al.*, 2020).

Os principais desafios para a aplicação de membranas em escala industrial estão no maior custo-benefício, remoção aprimorada de poluentes, posicionamento mais razoável nos campos de aplicação e principalmente no controle de incrustação mais eficiente (Xiao *et al.*, 2019). A polarização de concentração é um fenômeno inerente a todos os processos de separação por membranas, cuja seletividade origina um aumento de concentração do componente retido próximo à superfície da membrana (Chew *et al.*, 2015; Zamani *et al.*, 2015). Este fenômeno aumenta a

possibilidade de precipitação dos solutos sobre a superfície da membrana, formando uma “torta”, que diminui a qualidade do permeado e o fluxo de permeação. A polarização de concentração também leva ao aumento da pressão osmótica próximo a superfície da membrana nos processos de OI e NF (Zhang *et al.*, 2013).

Os recursos e possibilidades de otimização de desempenho de MF, UF, NF e membranas de OI, foram investigados no trabalho de Alzahrani e Mohammad (2014). Evidenciou-se o alto nível de aplicações que essas tecnologias de membrana podem atingir na indústria do petróleo, e essas implementações foram correlacionadas com o propósito, eficiência de desempenho, configurações do sistema de tratamento, procedimentos de pré-tratamento necessários, qualidade da água produzida tratada, ocorrência e controle de incrustação, incrustantes, procedimentos de limpeza, conteúdo de água bruta produzida, desafios potenciais com as soluções aplicadas correspondentes e fatores econômicos, demonstrando resultados promissores (Alzahrani e Mohammad, 2014).

Em seu artigo, Voulvoulis (2018) destaca que os PSM têm importantes perspectivas no que tange o reuso em todas suas formas. Considerações incluindo a escassez de água em regiões áridas e semiáridas, preocupações com a segurança da água em áreas onde a demanda excede a disponibilidade, requisitos rigorosos e custos elevados para remover nutrientes e contaminantes emergentes da descarga de efluentes e águas superficiais, têm conduzido a reutilização da água para abastecimento potável e usos alternativo em algumas partes do mundo, com a utilização de tratamentos de membrana avançados. Uma transição para uma economia circular poderia criar sinergias significativas para a ampla adoção de reuso de água como um suprimento alternativo via PSM (Voulvoulis, 2018).

Desempenho ajustável e estável, assim como a sustentabilidade ao longo de todo o ciclo de vida dos produtos de membrana estão se tornando cada vez mais importantes. Os fabricantes de membrana são progressivamente obrigados a compartilhar a pegada de carbono de seus módulos de membrana com seus clientes (Nunes *et al.*, 2020).

Na tecnologia de membrana, pode-se ver os passos iniciais nessa direção, com a substituição de solventes perigosos, a utilização de materiais renováveis para a

produção de membrana e a reutilização de módulos de membrana. Outros exemplos incluem o aumento da estabilidade dos polímeros de membrana orgânica e a redução do custo das membranas inorgânicas. Em uma perspectiva a longo prazo, muito mais desenvolvimento na ciência dos materiais será necessário para fazer novas membranas avançadas. Isso inclui “ferramentas”, como automontagem ou micro e nano fabricação, e “blocos de construção”, por exemplo, copolímeros de blocos personalizados ou materiais 1D, 2D e 3D (Nunes *et al.*, 2020).

Assim, a aplicação de PSM ainda é um desafio em larga escala. Além disso, cada tecnologia de membrana possui características específicas que devem ser levadas em consideração para a escolha do melhor tratamento, tornando-se amplas as perspectivas para este campo de pesquisa.

3.6. Fármacos

Os CEC's constituem um grupo de compostos naturais ou sintéticos com alto potencial de contaminação de ecossistemas, que só foram quantificados regularmente nos últimos anos com o avanço das técnicas analíticas (Mohapatra e Kirpalani, 2019). Pertencentes a esse grupo de contaminantes, os fármacos e PhAC's alcançam os corpos d'água superficiais por diferentes fontes, como excreções animais (principalmente pecuária), efluentes de hospitais e indústrias farmacêuticas e, principalmente, excreção humana (Rasheed *et al.*, 2019; Santos *et al.*, 2020).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), doenças como depressão, ansiedade e transtorno bipolar afetam mais de 360 milhões de pessoas em todo o mundo (OMS, 2017). Para o tratamento dessas doenças, os antidepressivos, que são compostos farmacêuticos ativos que atuam diretamente no sistema nervoso central, são frequentemente prescritos com o objetivo de aumentar as concentrações de neurotransmissores como serotonina e norepinefrina (Harmer, Duman e Cowen, 2017; Pivetta *et al.*, 2020). Até o momento, a maioria deles carece de legislação ambiental e ainda existem lacunas importantes no conhecimento de seus efeitos ecotoxicológicos para muitos compostos (Rasheed *et al.*, 2019)

A liberação contínua de produtos farmacêuticos de efluentes para água doce é motivo de preocupação, devido aos seus potenciais efeitos em organismos não-alvo. A ocorrência de fármacos em estações de tratamento de efluentes (ETE) e seus riscos associados foram pouco estudados nos países latino-americanos (Ramírez-Morales *et al.*, 2020). A Figura 3-16 apresenta as principais fontes e suas rotas no meio ambiente.

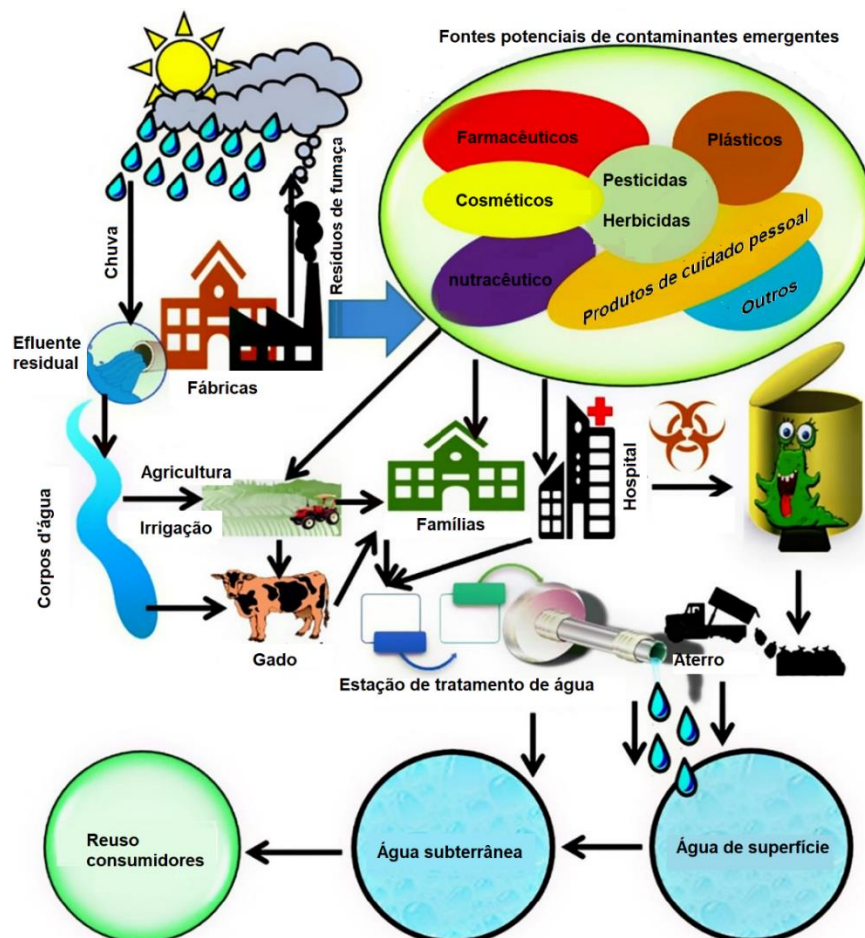


Figura 3-16. Distribuição do ciclo de vida de (micro) poluentes emergentes desde as fontes até o ponto de vista dos receptores (Adaptado Rasheed *et al.*, 2019)

O destino destes compostos no meio hídrico é essencial para determinar a sua biodisponibilidade, degradação e transporte, uma vez que os compostos que sejam adsorvidos/absorvidos aos sedimentos existirão numa concentração superior do que os presentes na coluna de água, expondo mais os organismos. Utilizam-se os

coeficientes de partição octanol-água (K_{ow}) e carbono orgânico (K_{oc}) como indicadores da tendência para os compostos se ligarem à matéria orgânica e aos sedimentos (Jones, Voulvoulis e Lester, 2004).

Santos *et al.* (2020) realizaram estudo sobre a ocorrência e a avaliação do risco de PhAC's em sistemas de abastecimento de água no Brasil. Os autores monitoraram quatro estações de tratamento de água em diferentes regiões do país, contemplando diferentes cenários e constatando que a contaminação por PhAC's é uma realidade nas águas superficiais brasileiras, pois a presença de PhAC's foi observada em todos os sistemas de abastecimento de água avaliados.

Tendo em vista que as consequências desses contaminantes para o meio ambiente e saúde humana (Figura 3-17) ainda estão sendo avaliadas, é necessário monitorar sistemas completos de tratamento de efluentes para entender a dinâmica desses compostos, otimizar e/ou prover rearranjos de tratamento mais eficazes e reduzir riscos ecológicos (Guedes-Alonso *et al.*, 2020; Oliveira, de *et al.*, 2020)

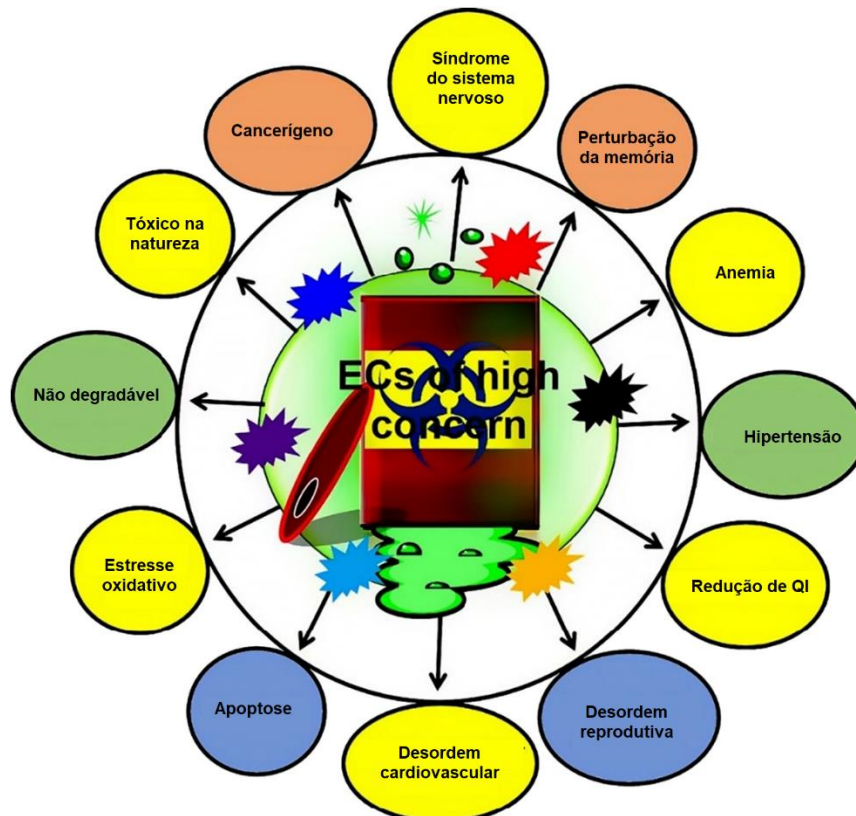


Figura 3-17. Principais consequências e efeitos adversos dos CE de grande preocupação para a saúde humana e o meio ambiente (Adaptado de Rasheed *et al.*, 2019).

A ocorrência de antidepressivos em águas naturais no sul do Brasil foi investigada e observaram o impacto de um efluente da ETE no aumento da concentração de alprazolam no corpo receptor (Rio Cascavel) (Nunes, Anjos, e Quináia, 2019). A concentração do antidepressivo aumentou de uma concentração a montante de 0,4 µg/L para uma concentração de 5,9 µg/L a jusante da descarga da ETE. Da mesma forma, Ferreira, (2014) relataram a presença de clonazepam, bromazepam e diazepam no rio Guandu (Rio de Janeiro, Brasil), nas concentrações de 42, 198 e 335 ng/L, respectivamente.

Psicofármacos amplamente consumidos no Brasil (alprazolam, amitriptilina, bupropiona, carbamazepina, clonazepam, escitalopram, fluoxetina, nortriptilina, sertralina e trazadona) foram monitorados em cinco ETE's localizadas na região metropolitana de Campinas (Estado de São Paulo, Brasil). As concentrações variaram de 50 a 3000 ng/L nos efluentes da ETE, enquanto os principais contaminantes foram encontrados em águas superficiais em concentrações de 25 a 3530 ng/L (Pivetta *et al.*, 2020).

O uso excessivo e incorreto de antibióticos tem sido associado ao aumento de bactérias resistentes aos antibióticos. Arsand *et al.* (2020) validaram durante o período de dois anos no Arroio Dilúvio (Porto Alegre) uma metodologia de quantificação de 40 antibióticos de 5 classes diferentes. Dos 40 antibióticos analisados, 8 deles (azitromicina, cefalexina, ciprofloxacina, clindamicina, norfloxacina, sulfadiazina, sulfametoxazol e trimetoprima) estavam presentes em todos os pontos de amostragem, bem como, uma análise quantitativa revelou a presença de genes resistentes a antibióticos em todas as amostras.

Ainda, no contexto do Brasil, muitas cidades não possuem estações de tratamento de esgoto doméstico e este é despejado diretamente nos corpos d'água, agravando o problema de contaminação dos ecossistemas aquáticos, no que tange a matéria orgânica e nutrientes, bem como CPE's. Estes despejos afetam a qualidade dos corpos receptores onde, muitas vezes, a jusante é captada água para abastecimento público. Reis *et al.* (2019) analisaram a presença de 28 medicamentos prescritos de diferentes classes terapêuticas em seis Estações de Tratamento de Água (ETA's) potável em escala real no estado de Minas Gerais. Considerando os 28

fármacos analisados, 18 foram detectados na fonte de água superficial a nível de traço, em concentrações que atingiram o limite de quantificação do método á 11.960 ng/L, demonstrando que as ETA's convencionais não foram capazes de remover os fármacos completamente.

Os trabalhos indicam a contaminação das águas e solos brasileiros por diferentes PhAC's, determinados a partir de técnicas cromatográficas de alta eficiência e a maioria deles apresenta valores superiores aos reportados na literatura internacional, o que se explica tanto pelo maior consumo quanto pelo intenso lançamento de esgoto em cursos d'água superficiais (Santos *et al.*, 2020).

A busca por ferramentas analíticas cada vez mais sensíveis para se determinar compostos conhecidos em níveis menores que nanograma por litro, ou ainda compostos que ainda não são conhecidos (do inglês, *non-target compounds*), como são os casos dos inúmeros produtos de degradação e metabólitos, impulsionam as pesquisas no mundo todo. Por outro lado, os estudos ecotoxicológicos buscam respostas para os efeitos observados, de forma a entender os mecanismos de ação e propor valores que asseguram a qualidade de vida dos organismos (Montagner, Vidal e Acayaba, 2017)

Identificar, quantificar e propor contaminantes prioritários para monitoramento do ponto de vista ambiental e de saúde pública, subsidiando assim, futuras tomadas de decisões envolvendo os processos regulatórios é um desafio em vários países ao redor do mundo. Como tendência, são esperados avanços no entendimento das questões relacionadas aos contaminantes emergentes pela interação entre diferentes áreas das ciências, de maneira a compreender as concentrações mensuradas e os efeitos observados em toda biota que compõe a biosfera.

3.6.1. Fluoxetina

A fluoxetina (FLU), é um antidepressivo de 2ª geração classificado como um inibidor seletivo da recaptção da serotonina (ISRS) e/ou inibidor da recaptção da serotonina e noradrenalina (IRSN). Após a administração, a fluoxetina liga-se ao receptor pré-sináptico da serotonina (5-hidroxitriptamina/5-HT), resultando na

modulação alostérica negativa do complexo do receptor, bloqueando a reciclagem da serotonina pelo receptor pré-sináptico no sistema nervoso central (Shen *et al.*, 2021).

A fluoxetina, cuja estrutura química e metabolismo são mostrados na Figura 3-18, foi o primeiro antidepressivo do grupo do ISRS a ser desenvolvido, em 1986, pela empresa farmacêutica Eli Lilly. Ele é comercialmente conhecido como Prozac® (cloridrato de fluoxetina), sendo composto por uma mistura racêmica de dois enantiômeros, a (S)-fluoxetina e a (R)-fluoxetina, que possuem atividade biológica semelhante, pois o enantiômero S é apenas 1,5 vezes mais potente na inibição da recaptação da serotonina, em relação ao enantiômero R (Hiemke e Härtter, 2000).

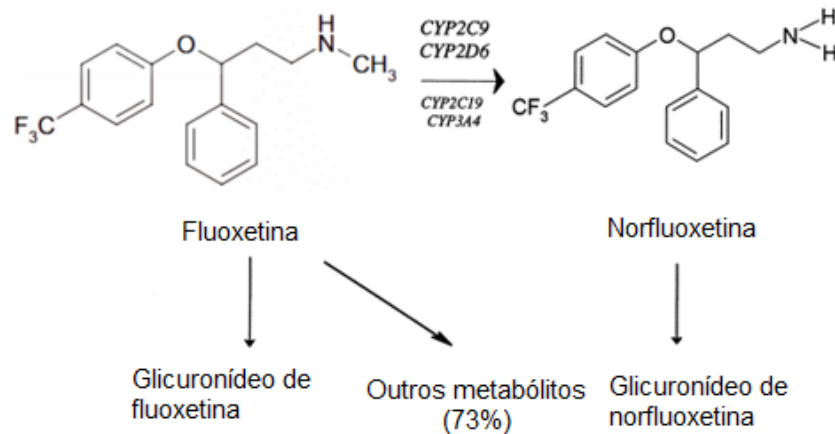


Figura 3-18. Metabolismo de isoenzimas de fluoxetina e citocromo (CYP) amina oxidase e *N*-acetiltransferase, sugerido para catalisar as reações de fase I (Adaptado de Hiemke e Härtter, 2000).

Os ISRS são classificados como fármacos lipofílicos, o que explica sua atividade biológica, já que assim, eles conseguem penetrar o tecido nervoso. A FLU é o fármaco com o maior caráter lipofílico dentre os ISRS, ou seja, é aquele que apresenta a maior capacidade de penetração no tecido nervoso, e conseqüentemente, maior a sua potência e tempo de ação no organismo (Hiemke e Härtter, 2000).

Após a administração oral, a fluoxetina é quase completamente absorvida. Devido ao metabolismo de primeira passagem hepática, a biodisponibilidade oral é inferior a 90%. A fluoxetina é excretada principalmente na urina, com menos de 10%

excretada na forma inalterada ou como fluoxetina *N*- glucuronida (Benfield, Heel e Lewis, 1986; Catterson e Preskorn, 1996; Hiemke e Härtter, 2000).

Mesmo com efeitos colaterais, a fluoxetina é amplamente prescrita por clínicos por ser um antidepressivo com custo reduzido. Destaca-se, pois apresenta dentre seus efeitos adversos a perda de peso, logo, sua utilização não se restringe apenas ao tratamento da depressão, mas também sendo utilizada, de forma errônea, para o emagrecimento (BORRELY et al., 2012; DE SOUZA et al., 2022).

O número de pacientes com depressão aumenta ano a ano e os medicamentos antidepressivos clínicos surgem em conformidade. Em paralelo, aumentaram, durante as últimas duas décadas, as evidências de poluição ambiental por produtos farmacêuticos (Li, 2014). A ampla distribuição e capacidade de induzir mudanças comportamentais significativas em concentrações extremamente baixas, tornaram o antidepressivo fluoxetina um símbolo da poluição das águas por fármacos (Tisler et al., 2019).

Mais de 600 produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais foram encontrados em águas superficiais em todo o mundo (Fursdon et al., 2019). Efeitos significativos da fluoxetina no comportamento do peixe-zebra (Shuraiqi, Al-Habsi e Barry, 2021), bem como, em toda biota aquática vêm sendo relatados (Shao et al., 2018).

Em uma escala global, foram detectadas concentrações de fluoxetina em águas superficiais entre <1 e 600 ng/L (Saaristo et al., 2017). A fluoxetina foi detectada em águas costeiras em concentrações de 90 ng/L, e até 99 ng/L em águas residuais nos EUA e Canadá (Tisler et al., 2019). Concentrações em excesso de 1310 ng/L de fluoxetina foram detectadas em águas residuais afluentes do Reino Unido (Whitlock et al., 2018). Os efeitos negativos da fluoxetina nesses ecossistemas, atuando como disruptor endócrino, são descritos em diversos estudos (Martinez et al., 2019; Över et al., 2020; Vera-Chang, Moon e Trudeau, 2019)

As quantidades de fluoxetina não podem ser facilmente eliminadas usando meios tradicionais em ETE's, sendo facilmente liberada no meio ambiente através do descarte em efluentes, em águas superficiais e algumas outras formas agrícolas (Kostich, Batt e Lazorchak, 2014; Lishman et al., 2006; Shao et al., 2018).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo divide-se em quatro etapas distintas, a saber:

Em síntese, a **1ª etapa** consistiu na produção de quatorze diferentes membranas poliméricas pela técnica de inversão de fases, utilizando a polisulfona (PSU) como polímero base, a metilpirrolidona (NMP) como solvente e água destilada como não-solvente. O estudo da influência dos parâmetros de síntese (composição da solução polimérica, cargas de grafeno, temperaturas e tempos de sonificação e banho), bem como, operacionais (pressão transmembrana, temperatura, tempos de operação) destinaram-se para otimização destes, a fim de obter uma membrana livre de defeitos. Para facilitar a compreensão, essas membranas foram nomeadas como PSU/GO e PSU/rGO (a nomenclatura remete-se os reagentes constituintes do substrato composto: “PSU” refere-se à polisulfona; o “GO” refere-se ao óxido de grafeno; “rGO” ao óxido de grafeno reduzido).

A **2ª etapa** resume-se na caracterização morfológica, térmica e mecânica das membranas (tamanho dos poros e sua distribuição, hidrofobicidade, rugosidade superficial, espessura efetiva da pele, porosidade superficial) para efeito de comparação entre as diferentes membranas produzidas. As membranas foram caracterizadas por técnicas e experimentos comumente adotados na literatura, conforme mostra a Figura 4-1.

A **3ª etapa** corresponde a caracterização das propriedades de transporte (parâmetros relacionados com a permeabilidade e seletividade). Assim, inicialmente avaliou-se a taxa de rejeição de sais e o fluxo das membranas, em diferentes pressões, como teste inicial. Posteriormente, membranas selecionadas foram novamente testadas com o contaminante de interesse. Após cada análise de rejeição foi realizada a limpeza das membranas.

A 4^o etapa traduz-se na seleção de uma membrana, frente as características morfológicas e desempenho em processo (eficiência de remoção) para testes de longa duração com o contaminante de interesse.

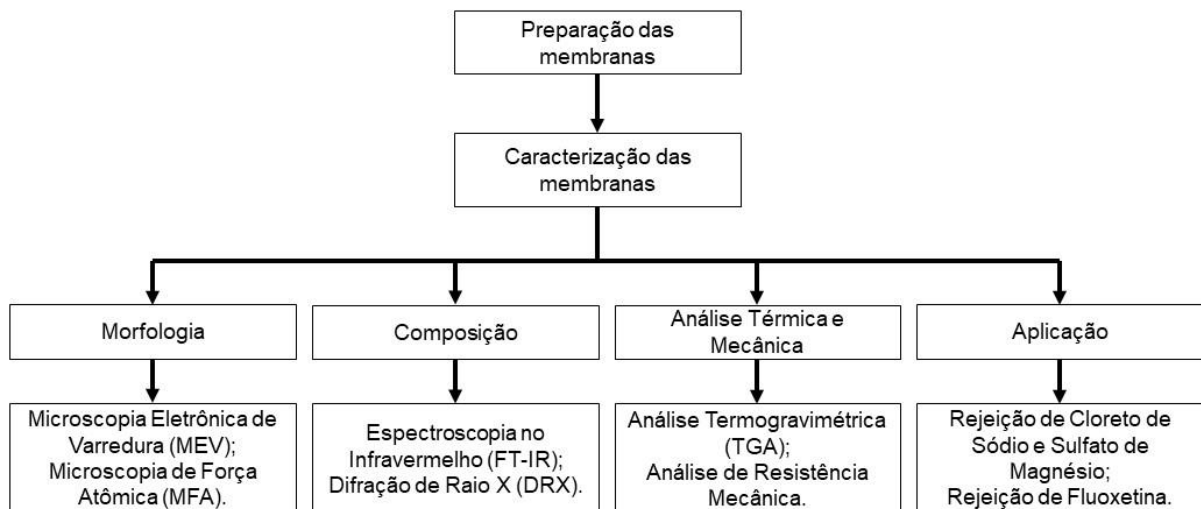


Figura 4-1. Técnicas experimentais utilizadas para caracterizar as membranas.

Dessa maneira, os parâmetros operacionais selecionados para estudo foram a influência da variação da composição da solução polimérica (PSU+NPM), preparadas com as concentrações de 15% e 20% e a influência da variação de carga de GO e rGO, 0,5%, 1,0% e 1,5%, nas membranas preparadas.

A justificativa para seleção de concentrações de polímero, reagente e carga de GO e rGO, encontra-se pautada na literatura para posterior comparação de resultados. A faixa de valores de concentração de polisulfona mais comumente relatada varia entre 15% e 25% em peso na solução de fundição e a carga de grafeno incorporada à matriz polimérica apresenta faixa de valores na ordem de 0,1% a 2% em peso da fração de polímero (Ganesh, Isloor e Ismail, 2013; Ionita *et al.*, 2014; Jiang *et al.*, 2019; Rezaee *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2019). A faixa de concentração do contaminante de interesse para os testes de rejeição foram adotados com base no trabalho de Dalbosco *et al.* (2021) para efeito de comparação de desempenho com membranas comerciais.

Em todos os dados foram aplicados o teste de normalidade. Para isso, aplica-se o teste estatístico de Shapiro-Wilk (Shapiro e Wilk, 1965) para o intervalo do número de dados n com $4 \leq n \leq 50$. As comparações de médias, aqui apresentadas, referem-se aos estudos experimentais conduzidos, para verificar a existência de diferenças significativas entre os tratamentos utilizados. Utilizou-se análise de variância (ANOVA) para testar a hipótese $H_0: \mu_1 = \dots = \mu$, isto é, hipótese de nulidade dos efeitos das médias dos I tratamentos, contra a hipótese alternativa $H_1: \mu_i \neq \mu_j$, para algum par i, j ($i, j = 1, 2, \dots, I; i \neq j$). Os dados foram tratados usando o software Statistica®. Foi utilizado o teste de Tukey para comparações de médias para um nível de significância de 5% ($p < 0,05$). Executada a análise e constatado que houve efeito significativo nos tratamentos aplicou-se o teste de comparações de médias, a fim de verificar quais médias diferem entre si e em quanto oscila essa diferença.

Os trabalhos desenvolveram-se nas dependências Laboratório de Química Ambiental da PUCRS e no Laboratório de Operações Unitárias da UPF, em cooperação.

4.1. Seleção dos materiais para síntese das membranas

A escolha do material para a síntese de membranas deve basear-se nas propriedades do material polimérico (hidrofilicidade, resistências química, térmica e mecânica e custo) e dos permeantes (interação do permeante com o material da membrana e tamanho molecular). Dentro da técnica de inversão de fases (imersão-precipitação) para obtenção de membranas, a etapa de seleção das condições de síntese constitui um aspecto importante, pois influenciará na morfologia final da membrana. A concentração da solução polimérica, presença ou não de cargas e temperatura são parâmetros que podem ser utilizados para controlar o processo de formação da membrana para obtenção da morfologia desejada. Optou-se pela fabricação das membranas sem aditivos formadores de poros, visando maior seletividade. Ainda, não se utilizou TNT (tecido-não-tecido; *now-woven*) como suporte para aplicação do filme, tendo em vista o aumento esperado de resistência mecânica

pela adição da carga, redução da polarização interna de concentração e diminuição da resistência ao transporte de água através da membrana.

O polímero empregado foi a polisulfona (PSU) (Sigma-Aldrich® Mw - 3500 LS), fornecido na forma de grânulos. O solvente utilizado nos ensaios foi a N-metil-2 pirrolidona (NMP), fornecido pela Sigma-Aldrich®. O produto apresenta-se na forma de um líquido claro e tem o poder de dissolver diversos polímeros, além de ser completamente miscível em água. É bastante utilizado por apresentar baixa volatilidade, inflamabilidade e toxicidade. O solvente foi utilizado sem tratamento prévio, considerando o grau de pureza informado pelo fabricante, de 99,9%. Foi usado água destilada como não-solvente para preparação das soluções, banho de coagulação e banho de enxague.

4.1.1. Síntese do GO e rGO

Para compor a MMM, foram adicionadas cargas de GO e rGO. O grafite de partida foi o Grafine 99200 (menor tamanho de grão: 75 μm), doado pela empresa Nacional de Grafite Ltda. Os GO e rGO foram preparados utilizando o método de Staudenmaier adaptado (Herrera-Alonso *et al.*, 2007). A produção de GO e rGO concentrou-se no Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR), tendo o processo de obtenção descrito em detalhes em trabalhos anteriores deste grupo, bem como, exaustivas caracterizações (Maraschin, 2016; Maraschin *et al.*, 2019). Todo o processo foi acompanhado em detalhe em todas suas etapas, utilizando-se dos melhores resultados obtidos e dessa expertise para configuração dos parâmetros do nanomaterial mais adequado frente aos objetivos do trabalho.

Os estudos concluíram que em menores tempos de oxidação (24 h e 48 h), já se alcançavam tamanhos de cristais e distâncias interlamelares desejáveis (em torno de 0,8 nm e 10 nm respectivamente), que o melhor tempo de oxidação é o de 24 h, pois os resultados de FTIR evidenciaram a presença dos grupos funcionais oxigenados, os dados de DRX mostraram a diminuição no tamanho do cristal e a espectroscopia Raman confirmou a perturbação na rede sp^2 , devido à introdução dos grupos funcionais (Maraschin, 2016; Maraschin *et al.*, 2019; Pavoski *et al.*, 2015).

Para identificar as amostras, foi desenvolvido um sistema de nomenclaturas, que segue a ordem: grafite utilizado, tempo de oxidação e temperatura de redução. Por exemplo, FN12h significa que o grafite Grafine foi oxidado durante 12 horas, enquanto FN24h10 significa que o óxido foi reduzido durante 24h na temperatura de 1000°C. Foi utilizado GO em pó, obtido de suspensão de óxido de grafeno 0,0111 g/mL, pH 5,0. O GO foi aquecido a 1000 ° C por 30 s em um forno, usando uma ampola de quartzo gerando o rGO.

4.1.2. Características da Fluoxetina

Fluoxetina (FLU) farmacológica com pureza superior a 98% foi adquirida no mercado farmacêutico local, conforme Tabela 4-1.

Tabela 4-1. Caracterização da FLU (Brooks *et al.*, 2003; Snyder *et al.*, 2007).

Classe farmacêutica	M (g/mol)	pK _{ow}	pK _a	Solubilidade à 25°C (mg/L)	Volume molar (cm ³)
Antidepressivo	309,33	4,6	9,8	14000	266,7

Soluções testes foram preparadas com água deionizada ultrapura (Mili-Q - Milipore, condutividade elétrica menor que 4 µS/cm) nas concentrações desejadas de acordo com os experimentos a serem realizados e na faixa de pH entre 6,8 e 7,2.

4.2. Metodologia Experimental

4.2.1. Síntese das membranas planas PSU/GO e PSU/rGO

As soluções foram preparadas em becker de vidro, medindo-se a massa através da adição dos componentes, com ou sem carga, em balança digital com quatro casas decimais de precisão. As membranas de matriz mista PSU/GO e PSU/rGO foram preparadas pelo método de inversão de fase (Blanco *et al.*, 2006; Young e Chen, 1995).

Para a síntese das membranas de matriz mista, dividiu-se o total de solvente, utilizado para cada membrana em duas partes de igual volume, sendo uma destas partes para o preparo da solução polimérica (Solução 1) e a outra parte para a dispersão das partículas (Solução 2). Adicionou-se no solvente as diferentes partículas em diferentes percentuais (0,5%, 1,0% e 1,5%) com relação à massa de polímero, indicados na Figura 4-2.

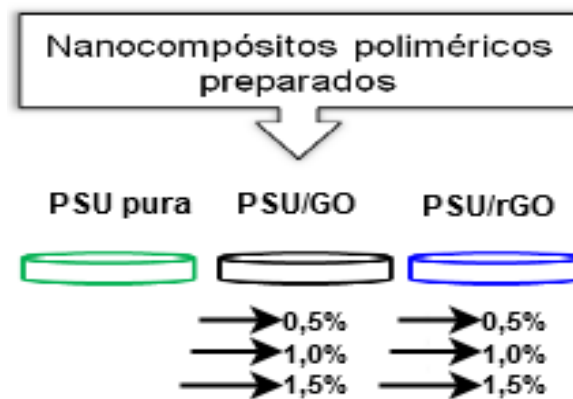


Figura 4-2. Esquema de preparação das membranas sem carga e com adição das cargas em diferentes percentuais.

Solubilizou-se na proporção de 15/85 e 20/80 m/m, a quantidade necessária de PSU em solvente NMP (Solução 1). Esta mistura foi agitada (agitação magnética - o béquero era devidamente fechado, vedado com Parafilm®) durante 24h a $60 \pm 5^\circ\text{C}$, para obter uma solução homogênea de polímero. Em seguida, para dispersão da carga de GO e rGO (Solução 2) as suspensões foram submetidas a agitação em equipamento de ultrassom de ponteira (5 ciclos de 4 minutos) na potência 300 W e frequência de 20 kHz, intercalada com ultrassom de banho (5 ciclos de 8 minutos) em 130W e 40 KHz e 60°C , totalizando 60 min, para quebrar os aglomerados de partículas. Durante a etapa do ultrassom de ponteira para evitar o aquecimento da solução e conseqüente perda de solvente a suspensão foi mantida em banho de gelo. Em seguida, para obtenção de membranas compósitas e assimétricas com a quantidade desejada de carga GO e rGO disperso, misturou-se esta suspensão (Solução 2) na solução polimérica (Solução 1) e levou-se a mesma novamente ao ultrassom de banho por uma hora ininterruptamente (mantidas frequência e potência),

para garantir uma boa dispersão das partículas na solução polimérica, formando assim a solução de fundição (Solução 3). As membranas sintetizadas com base no conteúdo GO e rGO foram denominadas em razão do polímero, carga e percentual, estas informações são detalhadas na Tabela 4-2.

Tabela 4-2. Composições e tempos utilizados na preparação de membranas planas por inversão de fase.

Membranas	Matriz (m/m)		Tempo Agitação (h)	Carga (%/m PSU)		Tempo sonificação carga (min)		Freq. (kHz)/ Pot. (W)	
	PSU	NPM		GO FN12h	rGO FN24h10	Pont*.	Banho	Pont.	Banho
PSU/GO_0,5%	20	80	24	0,5	-	20	40	20/300	40/130
PSU/GO_1,0%	20	80	24	1,0	-	20	40	20/300	40/130
PSU/GO_1,5%	20	80	24	1,5	-	20	40	20/300	40/130
PSU/rGO_0,5%	20	80	24	-	0,5	20	40	20/300	40/130
PSU/rGO_1,0%	20	80	24	-	1	20	40	20/300	40/130
PSU/rGO_1,5%	20	80	24	-	1,5	20	40	20/300	40/130
PSU/GO_0,5%	15	85	24	0,5	-	20	40	20/300	40/130
PSU/GO_1,0%	15	85	24	1,0	-	20	40	20/300	40/130
PSU/GO_1,5%	15	85	24	1,5	-	20	40	20/300	40/130
PSU/rGO_0,5%	15	85	24	-	0,5	20	40	20/300	40/130
PSU/rGO_1,0%	15	85	24	-	1	20	40	20/300	40/130
PSU/rGO_1,5%	15	85	24	-	1,5	20	40	20/300	40/130
PSU20%_0%	20	80	24	-	-	-	-	-	-
PSU15%_0%	15	85	24	-	-	-	-	-	-

*Ultrassom de Ponteira

Após sonificação, a solução de fundição foi, então, vertida em uma placa de vidro limpa, com dimensões aproximadas de 30 x 20 cm e presa com fita adesiva em ambos os lados da placa. Em seguida, a solução foi moldada com um aplicador de filme manual em aço inoxidável na espessura de 200 μm . A placa de vidro foi deixada em temperatura ambiente por 30 segundos (tempo de evaporação) e então imersa em um banho de não solvente (água) em temperatura ambiente $23 \pm 2^\circ\text{C}$. A placa de vidro foi deixada no banho de não solvente, até que a inversão de fase completa fosse assegurada, após a membrana se soltar da placa de vidro (aproximadamente 10 min). As membranas foram lavadas com água destilada para remover qualquer solvente residual. A membrana limpa foi então armazenada em água destilada e avaliada para

caracterizações posteriores. A Figura 4-3 resume esquematicamente o preparo de solução e imersão da solução polimérica espalhada no banho de precipitação.

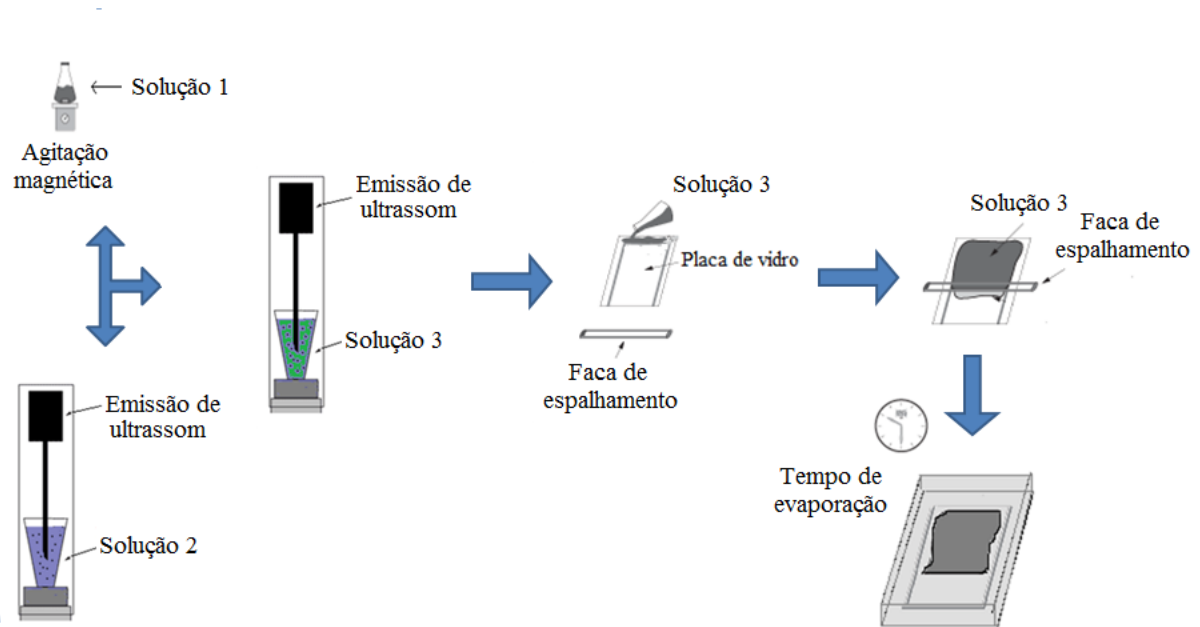


Figura 4-3. Representação esquemática do preparo de solução, espalhamento e imersão da solução de fundição. Adaptado de Ohland (2015).

Os tempos de sonificação, precipitação e evaporação foram avaliadas em testes preliminares, observando o recomendado pela bibliografia citada, bem como, o processo de inversão de fases voltado a fabricação de membranas compósitas.

4.2.2. Porosidade

A porosidade da membrana foi calculada usando o método de peso seco-úmido. Amostras de membrana de 2 cm por 2 cm foram cortadas e mergulhadas em água destilada (24h). O peso úmido foi medido usando uma balança analítica com 4 casas decimais. As amostras de membrana foram então secas à temperatura ambiente e pesadas no dia seguinte (24h) para obter o peso seco. A espessura das membranas foi medida com auxílio de um micrômetro externo digital (modelo 110.284-New Digimess) fazendo-se a medição em, pelo menos, 5 pontos diferentes da membrana a ser utilizada no teste, assumindo-se a média destes valores como a

medida real. Os valores foram então usados na seguinte equação para calcular a porosidade (Zhao *et al.*, 2003).

$$\varepsilon = \frac{(W_b - W_a) \cdot \rho_w}{\left(\frac{W_a}{\rho_{pol}}\right) + \frac{(W_b - W_a)}{\rho_w}} * 100 \quad (2)$$

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)

O diâmetro dos poros de uma membrana desconhecida pode ser estimado usando a Equação 3 (derivada de Lei de Poiseuille), onde uma membrana conhecida é usada como referência para determinar o diâmetro dos poros (d_p) em nanômetros.

$$d_p = \sqrt{A_p/A_0} \times d_{p0} \quad (3)$$

Sendo que A_0 é a permeabilidade da membrana de referência, d_{p0} é o diâmetro dos poros da membrana de referência e A_p é a permeabilidade da membrana semelhante. O Corte Molecular de Peso (MWCO) de uma membrana também pode ser calculado usando a Equação empírica 4 (Aimar, Bacchin e Maurel, 2017).

$$MWCO = \sqrt[0,4]{\frac{d_p}{0,076}} \quad (4)$$

Neste caso, avaliaram-se três membranas planas comerciais, citadas na literatura e com informações disponíveis online com os fabricantes (Filmtec; Koch), conforme mostra a Tabela 9-1 (em anexo). Com permeabilidade e seletividade próximas as obtidas nas membranas sintetizadas para efeito de cálculo uma foi selecionada a membrana NF270 (Tabela 4-3), como membrana de referência, pois

apresenta rejeição próxima às encontradas nas membranas sintetizadas e melhores resultados de massa molecular de corte entre as pesquisadas.

Os valores de porosidade obtidos, bem como outros parâmetros, espessura da membrana, área de superfície da membrana e pressão operacional, foram usados para avaliar a morfologia e desempenho das membranas.

Tabela 4-3. Caracterização da membrana comercial de referência.

Tipo de membrana	Rejeição salina (%)	MWCO* (Da)	Raio Médio estimado dos poros (nm)	Ponto isoelétrico	Permeabilidade à água pura (L/h.m ² . bar)	Referência
NF270 - Filmtec	52 (5850 mg/L NaCl)	180	0,38	3.6 (20 mM NaCl + 1 mM NaHCO ₃); 4.8 (10 mM KCl)	11,3	(Luo <i>et al.</i> , 2009; Semião e Schäfer, 2011; Shen e Schäfer, 2014)

*Molecular Weight Cut-Off.

4.2.3. Morfologia

A caracterização morfológica das membranas planas sintetizadas foi realizada no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM). Para a caracterização, as amostras de membranas foram previamente tratadas, com retirada manual do excesso de água e permanência de 24 horas em estufa a 60°C. Pequenos pedaços de amostras das membranas (3 x 2 cm) foram imersas em nitrogênio líquido com o auxílio de pinças para posterior fratura. A imersão das amostras em N₂ líquido é necessária para que as membranas sejam enrijecidas e não sofram deformações durante a fratura. Em seguida, as amostras eram colocadas em suporte (*stubs*) e fixadas por fita adesiva de dupla face para posterior metalização e cobrimento com ouro. Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM) (FEI Inspect F50) no modo de elétron secundário (SE) operando em 20 kV.

Para MET, as amostras foram criomicrotomizadas e analisadas em aparelho Tecnai G2 T20 FEI operando a 200 kV. Utilizou-se ainda, a AFM para coletar dados de rugosidade das membranas, para construir imagens de contraste de fase/altura em diferentes locais nas superfícies das amostras usando um Bruker Dimension Icon PT equipado com uma sonda TAP150A (frequência de ressonância de 150 kHz e constante de mola 5 N/m) 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.

4.2.4. Difração de Raios-X e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu (DRX 7000) equipado com um tubo de Cu Ka ($\lambda = 0,1540$) e um monocromador secundário. As amostras foram analisadas na forma de pó e filme à temperatura ambiente, o intervalo angular foi de $5,0^\circ$ até $60,0^\circ$ com incremento de 0,05. Para verificar a incorporação da nanocarga na matriz da polisulfona, a estrutura química das membranas foi analisada por ATR-FTIR (Perkin Elmer Spectrum 100) na faixa de comprimento de onda de $650-4000\text{ cm}^{-1}$.

4.2.5. Teste de tração

As propriedades mecânicas das membranas foram avaliadas por teste 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*). No ensaio, a amostra sofre uma força de alongamento até o rompimento. Com os dados monitorados durante o teste é possível obter-se a curva tensão-deformação. Foram utilizados três corpos de teste, para cada membrana, com força e velocidade constante de 0,8 mm/min à temperatura ambiente.

4.2.6. Permeabilidade hidráulica e Permeância

Inicialmente, as membranas foram submetidas a testes de compactação para que a deformação mecânica da membrana não influenciasse na medida da permeabilidade hidráulica. A compactação foi realizada submetendo a membrana à maior diferença de pressão na qual ela futuramente seria testada, ou seja, 15 bar. A duração dos testes de compactação foi de 30 min.

Após a compactação da membrana foi realizado a medida da permeabilidade hidráulica. O teste foi efetuado em diferentes pressões manométricas, na seguinte ordem: 5, 8, 10, 12 e 15 bar. Para cada diferença de pressão era contabilizada a vazão volumétrica de permeado e, com a área de membrana foi calculado o fluxo de permeado. Posteriormente, os dados de diferença de pressão (ΔP) e fluxo de permeado (J_p) foram colocados em gráfico e através de regressão linear foi obtida a permeabilidade hidráulica da membrana, correspondente ao coeficiente angular da reta. A Figura 4-4 ilustra a medida de permeabilidade para teste fictício.

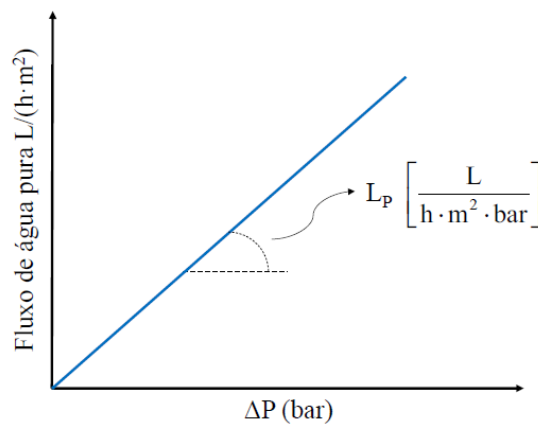


Figura 4-4. Perfil de fluxo para um solvente puro.

De um modo geral, o fluxo do permeado (J_p) pode ser calculado através das Equação (5) (Ali *et al.*, 2016; Kucera, 2010; Su *et al.*, 2015). O fluxo permeado (J_p) corresponde à vazão do permeado por unidade de área. Durante os ensaios as amostras de permeado foram coletadas em béquer e pesados em balança de precisão.

$$J_p = \frac{V_p}{A_m * t_m} \quad (5)$$

Sendo:

J_p : fluxo permeado (L/m²h);

V_p : volume de permeado obtido no tempo t (L);

A_m : área de permeação da membrana (m²);

t_m : tempo de filtração (h).

Em estruturas assimétricas, a permeabilidade por unidade de espessura, ou permeância, também é utilizada para caracterizar o fluxo através da membrana. Foram determinadas para os testes com o contaminante de interesse a permeância das membranas. A permeância (P_i) do componente i é dada pela Equação (6), e pode ser representada pela razão entre a permeabilidade (P) e a espessura da membrana (l), o que permite a comparação entre membranas com espessuras diferentes.

$$P_i = \frac{P}{l} \quad (6)$$

Procedimento:

A partir da membrana plana produzida e devidamente enxaguada para remoção do solvente residual selecionou-se aleatoriamente amostras retangulares com dimensões aproximadas ao tamanho do módulo de filtração e de espessuras previamente medidas e conhecidas, para que se pudesse ajustá-las adequadamente para testes de fluxo individuais. A amostra de membrana foi inserida entre dois espaçadores, sendo o superior, o espaçador de alimentação, e o inferior, o espaçador de permeado. A partir da amostra no módulo de teste, e de posse das medidas ajustadas de membrana (efetuando-se assim o cálculo da área “A” da membrana a ser ensaiada de 0,002856 m²), procedeu-se à montagem dos equipamentos e

instrumentos para teste de fluxo, onde nas condições anteriormente descritas, mediu-se:

- Volume de permeado acompanhando o acúmulo por meio de um cronômetro e balança de precisão;
- Pressões de alimentação e permeado;
- Temperaturas de alimentação e permeado;

Os dados permitiram calcular os fluxos de permeado nas condições de pressão e temperatura medidas (volume/tempo), permeabilidade nas mesmas condições (vazão de permeado/área de membrana) e estimar a resistência hidráulica da membrana limpa.

4.2.7. Equipamento piloto de filtração

O estudo foi realizado em um equipamento piloto de filtração tangencial (Figura 4-5) com área interna $0,002856 \text{ m}^2$. O fluxo de água foi avaliado nas pressões de 5,0; 8,0; 10, 12 e 15 bar, em temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 2$. Cada experimento teve duração de aproximadamente 1 hora. Os fluxos foram medidos com a pesagem da massa do permeado, fazendo medições no intervalo de 5 em 5 minutos.

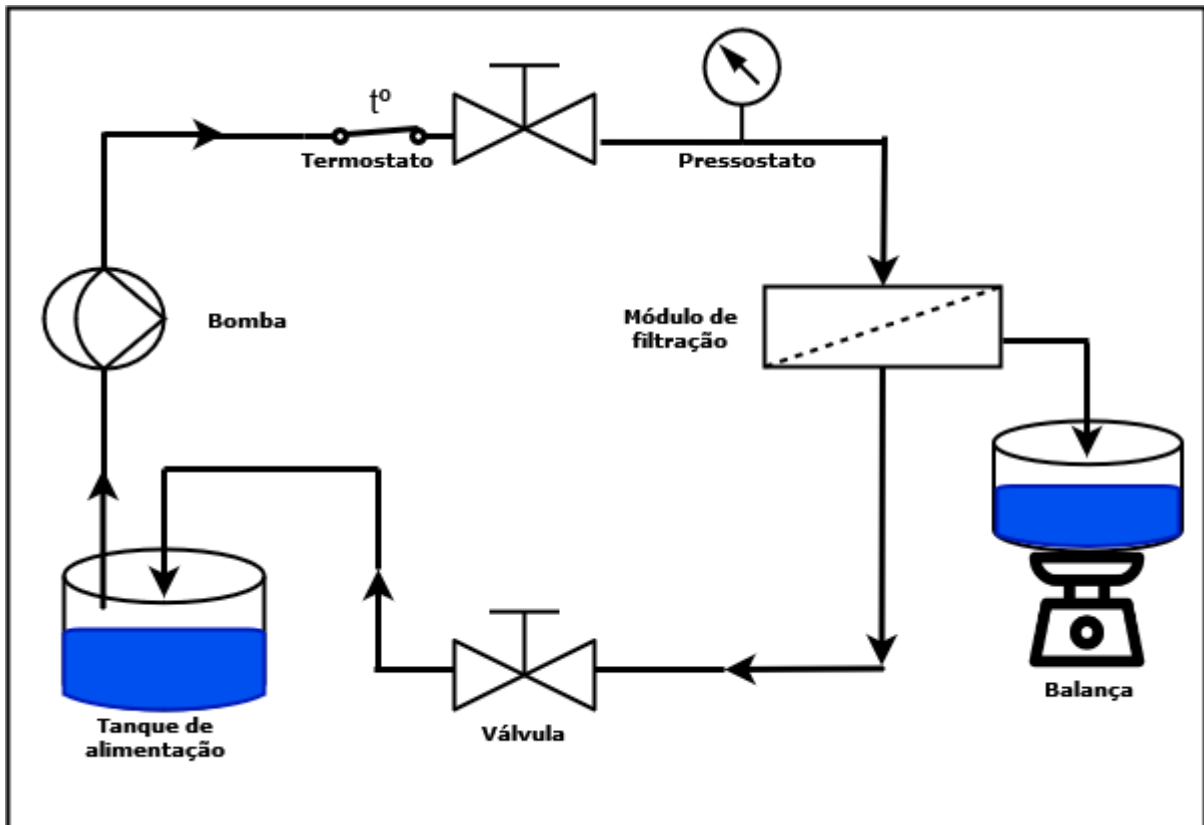


Figura 4-5. Esquema de filtração por ultrafiltração de fluxo tangencial

Ao final da filtração tangencial, foram coletadas amostras do permeado e retido, sendo conduzidas para as análises, realizadas em triplicatas.

4.2.8. Análises de Rejeição

A rejeição ao soluto é um dos principais parâmetros para quantificar o desempenho da membrana e é dado pela Equação 7 (Ali *et al.*, 2016; Kucera, 2010; Su *et al.*, 2015).

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_P)}{C_0} * 100 \quad (7)$$

Na qual:

R é a rejeição ao soluto;
 C_P é a concentração do soluto no permeado (g/L);
 C₀ é a concentração do soluto na alimentação (g/L).

Inicialmente, para testes preliminares, considerando a utilização de moléculas padrão (sais e lactose) para classificação de membranas frente a tipologia e mecanismos dos PSM, estas foram avaliadas quanto a remoção de soluções salinas, de cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de magnésio (MgSO₄), (Vetec Química Fina Ltda) utilizado de acordo com o grau de pureza (99,9%) informado pelo fornecedor, em concentração de 2000 mg/L. Foi utilizado, ainda, lactose em concentração de 2% em volume.

As medidas das concentrações foram realizadas com o auxílio do condutímetro de bancada digital (Digimed – Modelo DM-32). Para a medida das concentrações foi construída previamente uma curva de calibração, na qual a partir de uma concentração conhecida media-se a condutividade correspondente. Assim, para cada leitura de condutividade realizada, seja na corrente de concentrado ou de permeado, a concentração era quantificada, nas diferentes pressões. Para a análise da concentração de lactose utilizou-se o método DNS – Açúcares Redutores (Villela, Bacila e Tastaldi, 1973).

Para os testes de remoção do contaminante de interesse (FLU), foram aplicadas e avaliadas diferentes concentrações (1 mg/L, 5 mg/L, e 20 mg/L) em efluente sintético. Fluoxetina farmacológica com pureza superior a 98% foi adquirida no mercado farmacêutico local. Soluções testes foram preparadas com água ultrapura Mili-Q (condutividade elétrica menor que 4 μ S/cm) nas concentrações desejadas de acordo com os experimentos a serem realizados e na faixa de pH entre 6,8 e 7,0. O pH foi acertado, quando necessário, com soluções de NaOH ou HCl.

Foram realizadas limpezas antes e após cada análise de rejeição das membranas. A limpeza alcalina (pH entre 10,0 e 10,5) foi realizada com solução preparada com hidróxido de sódio 1,0 mol/L, diluído em água deionizada e recirculação de permeado e retido por 20 minutos. Realizado novo enxágue com água pura, medindo-se o pH e repetindo-se o procedimento até a neutralização.

4.2.9. Hidrofilicidade

A hidrofilicidade pode ser avaliada por meio da medição do ângulo de contato de uma gota de água que é 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 medido.

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. O resultado foi expresso através da média por membrana, onde, para maior confiabilidade dos resultados, foram realizadas leituras em pelo menos 5 pontos randomicamente selecionados da amostra e respectivo desvio padrão.

4.2.10. Cromatografia Líquida

A Fluoxetina foi analisada em todas as soluções de teste por cromatografia líquida tandem espectrometria de massa (LC-MS/MS) consistiu num cromatógrafo de ultra alto desempenho modelo UPLC Acquity 1 Class Plus acoplado a um espectrômetro de massa modelo Xevo TQ-S micro (Waters, Milford, MA, EUA). Todas as amostras foram diluídas 100 vezes com água ultrapura. A separação cromatográfica foi realizada em coluna de Zorbax Bonus RP (2,1 x 50 mm, 1,8 μ m, Agilent Technologies, EUA), em modo isocrático, utilizando uma fase móvel constituída por (A, 55%) 2 mM de acetato de amônio com 0,1% de ácido fórmico e (B, 45%) 2 mM de acetato de amônio com 0,1% de ácido fórmico em acetonitrila. A execução cromatográfica total foi de 1,5 min, utilizando um fluxo de fase móvel de 0,55 mL/min, temperatura de coluna de 50°C, e um volume de injeção de 5 μ L. O espectrômetro foi operado em modo MRM para monitorizar a fluoxetina com as transições de m/z 310,2 > 148,2 para quantificação e m/z 310,2 > 44,2 para

confirmação. A quantificação foi realizada por normalização externa, utilizando curva de calibração em concentrações de 50, 100, 200, 300, 400 ng/mL.

4.2.11. Análise Térmica

A estabilidade térmica foi determinada por análise termogravimétrica (TGA) com um analisador Universal V2.6D (TA Instruments) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras (de 1,5 a 3 mg) foram aquecidas de 25 a 800°C usando atmosfera inerte de N₂.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A finalidade deste Capítulo é apresentar e analisar os resultados obtidos em relação às membranas fabricadas.

5.1. Caracterização das nanocargas de GO e rGO

5.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As cargas de GO e rGO adicionadas a matriz polimérica foram examinadas por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 5-1). As membranas de matriz mista foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica, para observar sua morfologia e obter subsídios para a análise das propriedades de transporte.

A morfologia das amostras em MET para o óxido de grafeno, Figura 5-1(a), mostra-se em placas, em geral, nanofolhas GO tendem a se reunir para formar aglomerados de múltiplas camadas (Wang *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2013). As nanofolhas individuais têm tamanhos que vão de dezenas a várias centenas de nanômetros quadrados.

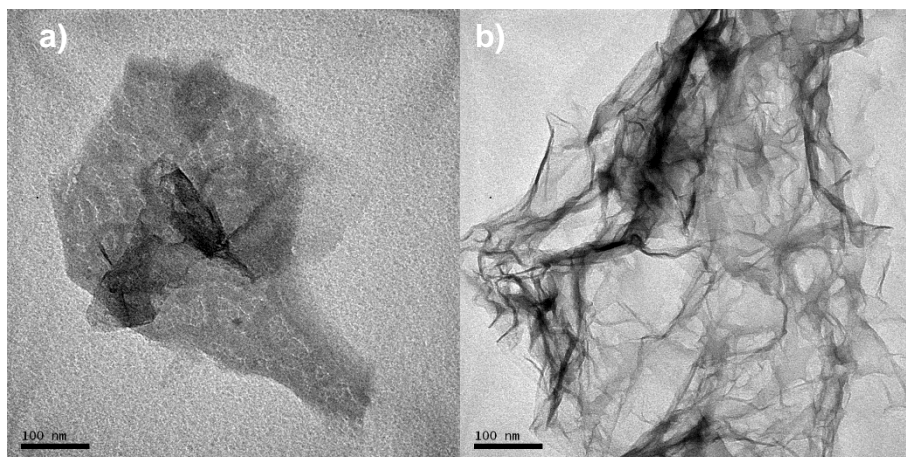


Figura 5-1. Imagens de MET 200.000 vezes. a) óxido de grafeno; b) óxido de grafeno reduzido.

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão Figura 5-1(b) demonstra um desordenamento das lâminas de rGO. Depois de oxidado, a morfologia muda drasticamente e a espessura das folhas de grafeno cai consideravelmente ao nível nanométrico. Eles perdem sua natureza plana e exibem algum tipo de morfologia de dobramento em sua superfície e nas bordas (Maraschin *et al.*, 2019). O dobramento da folha de grafeno pode ser observado, nota-se que o nível de esfoliação por redução térmica foi elevado, uma vez que as folhas observadas são translúcidas, indicando a existência de poucas camadas (Correa *et al.*, 2019; Ganesh, Isloor e Ismail, 2013; Szabó, Berkesi, *et al.*, 2006). As imagens em MET de GO e rGO possuem morfologia similar as obtidas em outros trabalhos de pesquisa (Maraschin, 2016; Maraschin *et al.*, 2019, 2021; Pavoski *et al.*, 2015).

5.2. Efeito do teor de GO e rGO na morfologia

5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram sintetizadas ao todo quatorze membranas, conforme nomenclatura e designação da Tabela 4.2 da metodologia. Contudo, para a apresentação da superfície e seção transversal das membranas de PSU nas diferentes cargas de GO e rGO, foram selecionadas oito destas, sendo aquelas que apresentaram melhor visualização das características morfológicas, mostradas em Figura 5.2 e Figura 5.3. As imagens de superfície Figura 5.2(e), (f), (g), (h)/Figura 5.3 (e), (f), (g), (h), mostram os poros presentes nas membranas. As imagens transversais das membranas Figura 5.2(a), (b), (c), (d)/Figura 5.3(a), (b), (c), (d), mostram a estrutura assimétrica, o que é consistente com outros estudos que caracterizaram a morfologia de membranas desta natureza (Fryczkowska *et al.*, 2020; Jiang *et al.*, 2019; Ravishankar, Christy e Jegatheesan, 2018). Analisando as imagens da superfície das membranas pode-se observar uma morfologia de superfície lisa e uniforme, que muda para cada membrana em razão da carga adicionada. A espessura densa da camada pele das membranas variou de 3,5 a 10 μm .

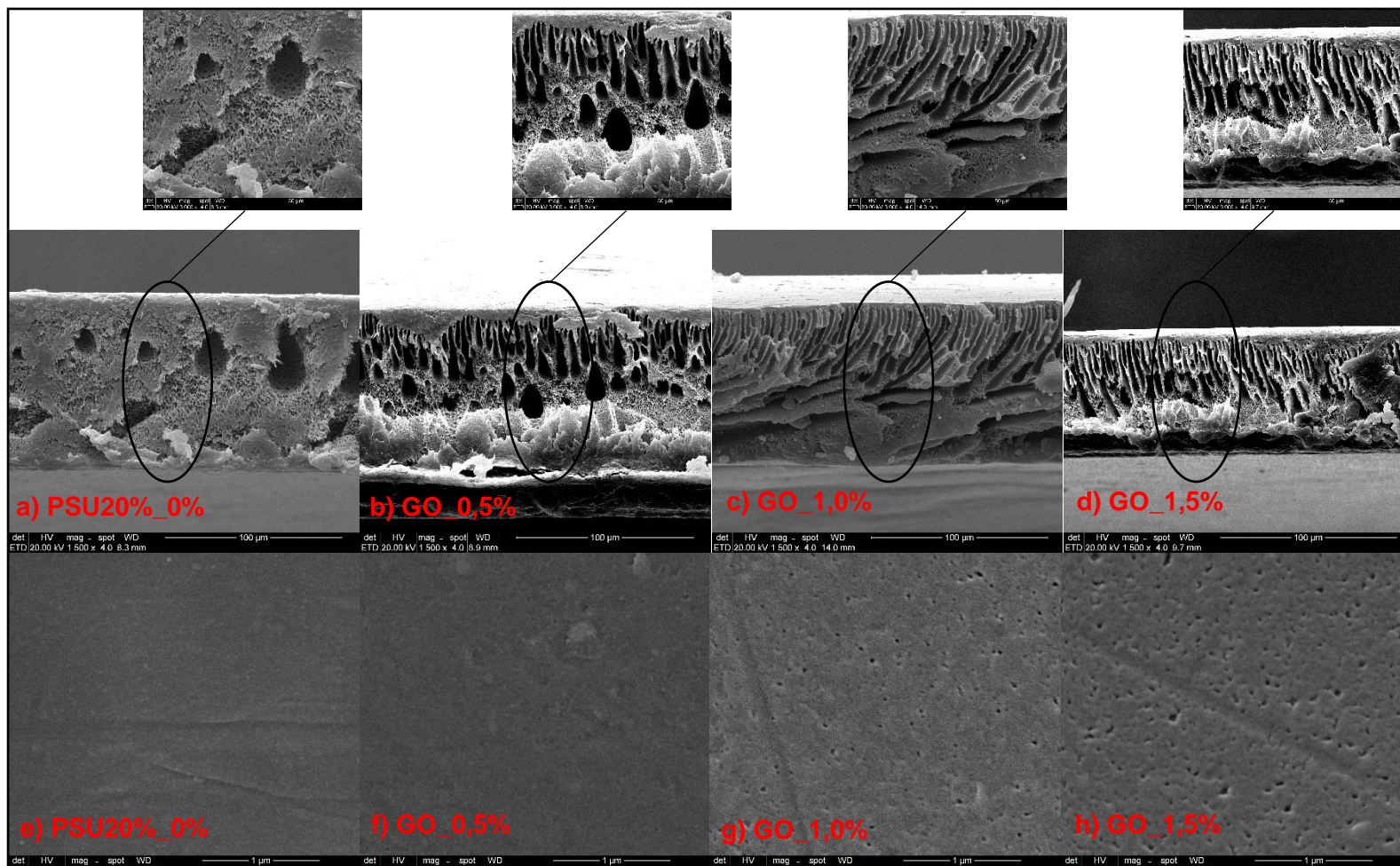


Figura 5-2. Fotomicrografias da superfície (e,f,g,h; magnificação:100.000x) e seção transversal (a,b,c,d; magnificação:1.500x) das membranas de óxido de grafeno.

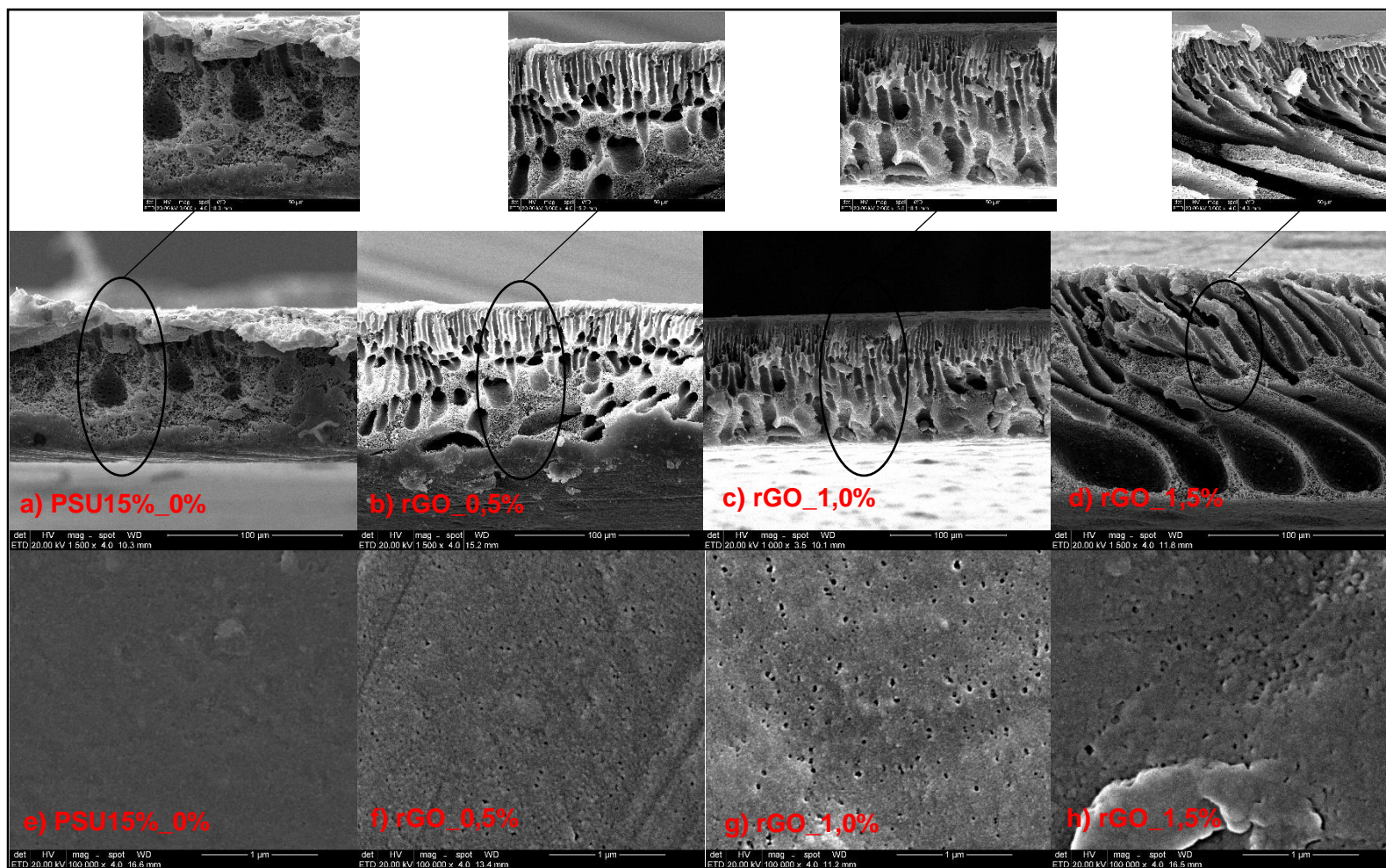


Figura 5-3. Fotomicrografia da superfície (e,f,g,h; magnificação:100.000x) e seção transversal (a,b,c,d; magnificação:1.500x) das membranas de óxido de grafeno reduzido.

Na membrana PSU sem carga, a estrutura morfológica é principalmente esponjosa e com poucos macroporos com formato arredondado ou em forma de gota com extremidade fechada, conhecida como *sponge-like*, claramente observado nas imagens, Figura 5.2(a)/Figura 5.3(a). Com a adição de GO e rGO, surgem as principais características de uma estrutura assimétrica, composta por uma densa camada de pele na parte superior e uma espessa camada porosa, com poros em forma de dedo (*finger-like*) na parte imediatamente inferior, Figura 5.2(b), (c), (d)/Figura 5.3(b), (c), (d).

Nas membranas com 0,5% em peso de GO e rGO, poros semelhantes a gotas foram substituídos por poros semelhantes a dedos, quando comparados com a membrana sem carga. Neste percentual de carga, as paredes dos poros ainda são espessas e com extremidades fechadas, e as partes em formato de esponja ainda existem como uma parte significativa da membrana, similar ao obtido por (Ravishankar, Christy e Jegatheesan, 2018; Rezaee *et al.*, 2015).

A quantidade/dimensão de poros está diretamente relacionada à taxa de troca de solvente e não solvente no banho de coagulação do processo de inversão de fases. Quanto mais rápida a taxa de troca de solvente e não solvente no processo de coagulação, maiores os poros (Madaeni e Rahimpour, 2005; Ravishankar, Christy e Jegatheesan, 2018). Em contraste, quanto mais lenta a taxa de troca de solvente e não solvente no processo de coagulação, poros menores são formados, favorecendo uma estrutura esponjosa ou não vazia, o que altera a permeabilidade das membranas (Li, Xi e Fan, 2012; Wan, Ji e He, 2017).

Isso também pode ser correlacionado à alta viscosidade da solução quando GO e rGO foi adicionada à solução de fundição. A solução de polímero com maior carga aumentou a resistência de transferência de massa durante o processo de inversão de fase e atrasou o processo de desmistura, resultando na formação de uma camada de estrutura semelhante a uma esponja mais espessa, comportamento análogo foi observado por Zahri *et al.* (2016).

Com o aumento dos percentuais de carga de GO e rGO, o número de poros tende a aumentar e a espessura das paredes diminuir em comparação com a membrana PSU sem carga, semelhante ao encontrado por Rezaee *et al.* (2015) e Zinadini *et al.* (2014). Esse fato é atribuído à hidrofiliçidade das cargas, que resulta

em instabilidade termodinâmica na solução de fundição, conseqüentemente ocorre uma rápida transferência de massa entre o solvente e o não solvente (Ganesh, Isloor e Ismail, 2013).

Observa-se que maiores quantidades de carga geram maiores macro vazios (Figura 5-2(d) /Figura 5-3 (d)), no entanto, as membranas com maior concentração de carga de GO e rGO possuem camada de pele mais espessa e densa, além do acúmulo e posicionamento irregular das nanoplaças, diminuição dos grupos funcionais na superfície da membrana, resultando em valores de permeabilidade mais baixos o que retarda a passagem de água das membranas (discutido nos resultados de permeabilidade), consonante ao observado por *Mokkapati et al. (2017)*; *Rezaee et al. (2015)*.

5.2.2. Microscopia de Força Atômica

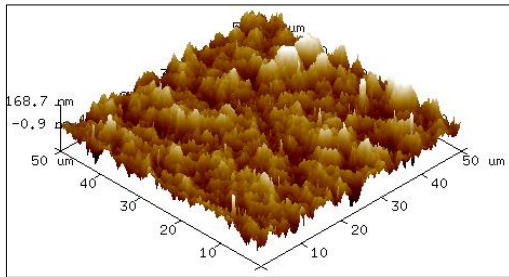
Para apresentação da rugosidade superficial, foram selecionadas oito membranas, em tendência direta com imagens de vista superior do MEV, as quais compõem os diferentes carregamentos percentuais de GO e rGO. As propriedades de rugosidade da superfície, incluindo rugosidade média (Ra), raiz quadrada média dos dados (Rq) e rugosidade máxima, são mostrados na Tabela 5-1.

Tabela 5-1. Parâmetros de rugosidade de superfície das membranas preparadas obtidas a partir da análise de AFM com software NanoScope.

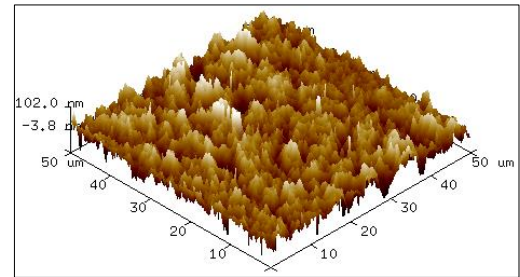
Membranas	Parâmetros médios rugosidade superficial		
	Ra (nm)	Rq (nm)	Rmax (nm)
PSU20%_0%	26,5 ± 7,7	33,8 ± 11,8	648 ± 124,0
PSU15%_0%	27,6 ± 7,2	35,7 ± 11,1	695 ± 197,5
PSU20%/GO_0,5%	22 ± 11,0	38,5 ± 11,2	595 ± 68,5
PSU15%/rGO_0,5%	21 ± 9,6	29 ± 12,5	562 ± 28,0
PSU20%/GO_1,0%	48,2 ± 3,6	66,3 ± 4,2	1667 ± 257,5
PSU15%/rGO_1,0%	42,9 ± 6,2	60,1 ± 3,0	1101 ± 178,5
PSU20%/GO_1,5%	58,3 ± 3,1	80,2 ± 4,1	1346 ± 127,5
PSU15%/rGO_1,5%	53,4 ± 6,5	72,6 ± 9,8	1258 ± 188,5

Nota: Ra – Rugosidade média; Rq – Rugosidade raiz quadrada média; Rmax: Rugosidade máxima

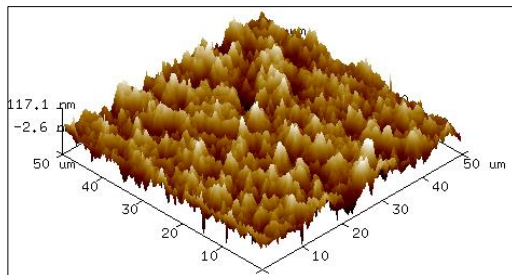
A Figura 5.4 mostra imagens tridimensionais de superfície das membranas.



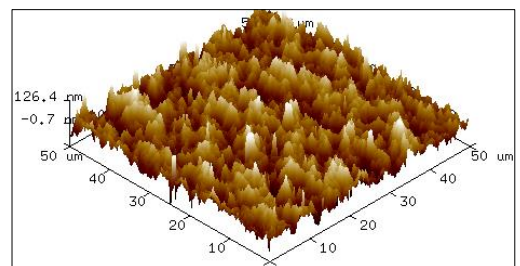
a) PSU20%/GO_0%



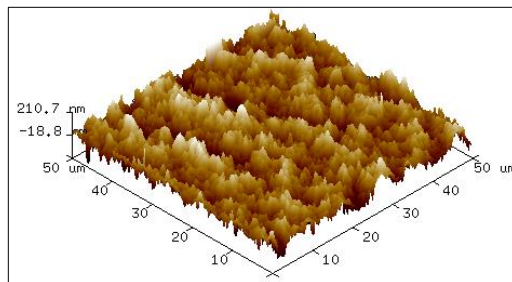
b) PSU15%/rGO_0%



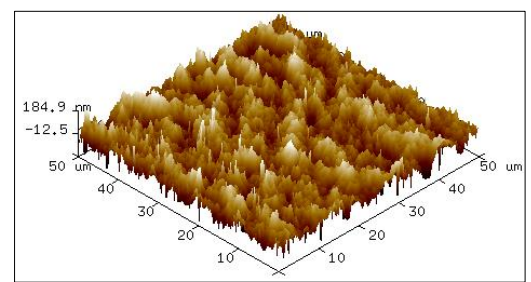
c) PSU20%/GO_0,5%



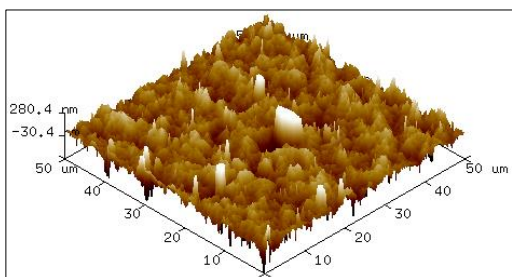
d) PSU15%/rGO_0,5%



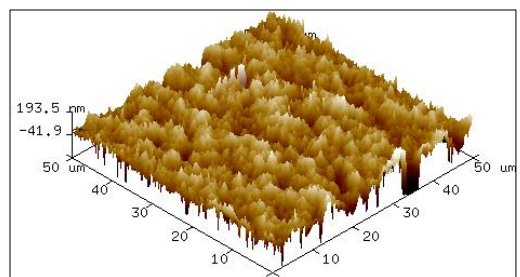
e) PSU20%/GO_1,0%



f) PSU15%/rGO_1,0%



g) PSU20%/GO_1,5%



h) PSU20%/rGO_1,5%

Figura 5-4. Morfologia de superfície tridimensional, AFM das membranas preparadas em a) PSU20%, b) PSU15%, c) GO_0,5%, d) rGO_0,5%, e) GO_1,0%, f) rGO_1,0%, g) GO_1,5%, h) rGO_1,5%.

A imagem topográfica exhibe nas áreas claras os pontos mais altos e as áreas escuras representam os vales, podendo-se perceber que a rugosidade da superfície da membrana PSU sem carga é maior do que a membrana modificada com 0,5% em peso de GO e rGO, mas é menor do que as membranas com 1,0% e 1,5% em peso, condizente ao obtido por Rezaee *et al.* (2015). Conforme o carregamento de GO e rGO aumentou acima de 0,5% em peso, a rugosidade da superfície também aumentou, correlato ao encontrado por Ganesh, Isloor e Ismail (2013).

Adicionar uma pequena quantidade de GO e rGO altera os picos e vales presentes nas membranas de PSU sem carga, pelo preenchimento dos espaços na estrutura da matriz (Zinadini *et al.*, 2014). Em baixa carga modificadores de carbono, como nanotubo de carbono e óxido de grafeno, 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)

Na literatura é demonstrado que os valores de rugosidade podem, tanto aumentar (Akin *et al.*, 2014; Ganesh, Isloor e Ismail, 2013; Jiang *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2013), quanto diminuir (Ma *et al.*, 2017; Meng *et al.*, 2016) após a incorporação de nanomateriais desta natureza, em relação a matriz sem carga. 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 e pode aumentar a porosidade (Ganesh, Isloor e Ismail, 2013).

Basicamente, membranas com superfície rugosa tendem a depositar partículas na superfície, pois uma rugosidade maior aumenta a área de superfície total à qual os incrustantes podem ser fixados e a estrutura do vale-cume favorece o acúmulo de incrustantes na superfície (Kochkodan, Johnson e Hilal, 2014). Portanto, com maior rugosidade superficial ocorre maior propensão a colmatação e possível redução do fluxo. Por outro lado, o uso de GO e rGO aumenta a hidrofilia das membranas (Nasseri *et al.*, 2018)

Outros fatores influenciadores foram a taxa de espalhamento da solução de fundição e o tempo de imersão-precipitação, tendo em vista que o controle do espalhamento ocorreu de forma manual, bem como, a imersão-precipitação. Estudos determinam que existe uma taxa de espalhamento ótima, considerando a espessura

utilizada na face de espalhamento e a velocidade de espalhamento (Ismail e Lai, 2003; Zhang *et al.*, 2010). Frente ao exposto, acredita-se que maiores taxas de cisalhamento, membrana com camada seletiva densa mais fina, menores taxas, camada seletiva densa mais espessa, alterando o perfil de rugosidade das membranas, em consonância com o observado nas análises de AFM. Tais fatores, em conjunto com as diferentes cargas de GO e rGO podem ter atribuíram heterogeneidade entre as membranas produzidas

5.2.3. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho (ATR) das membranas anteriormente selecionadas de PSU/GO e PSU/rGO são mostrados na Figura 5.5.

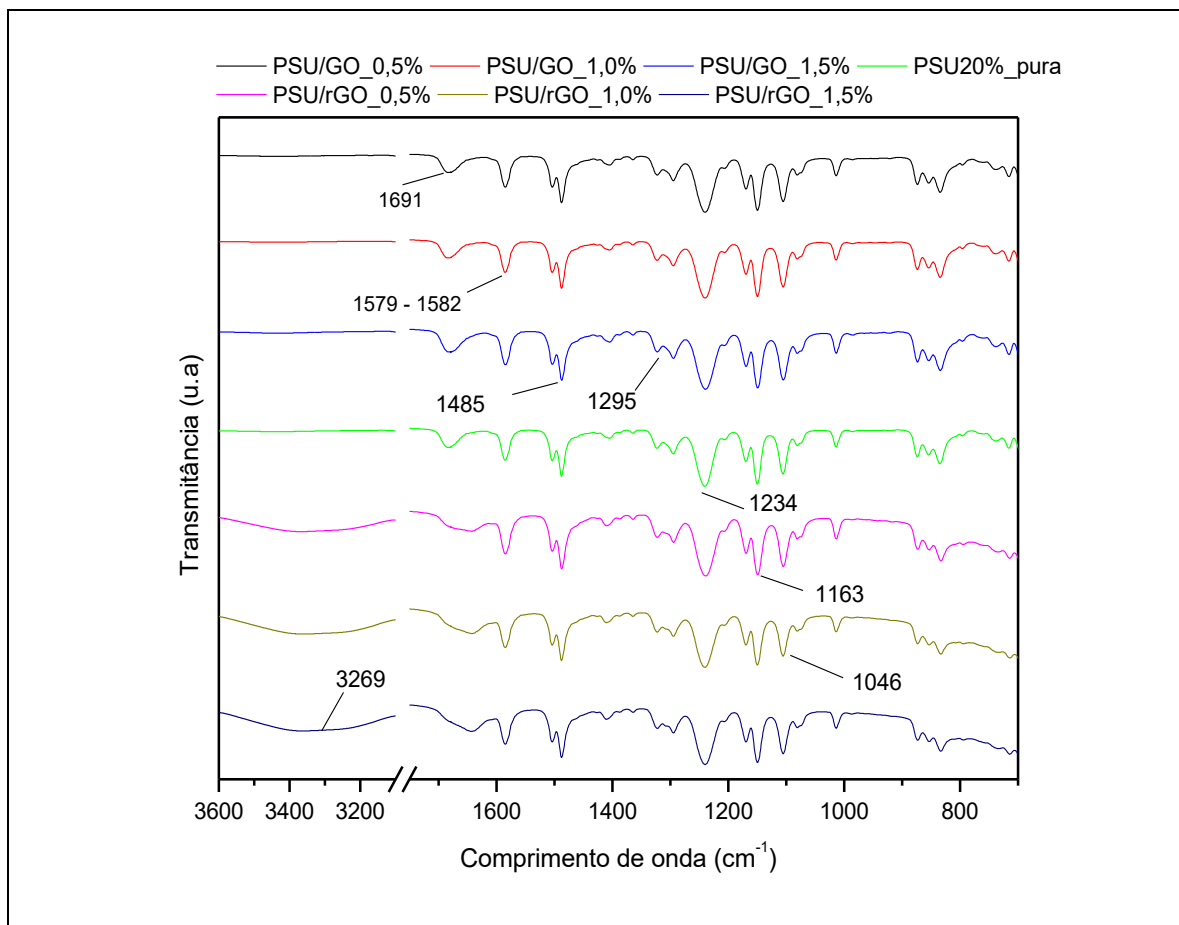


Figura 5-5. Espectroscopia de infravermelho das membranas PSU/GO e PSU/rGO.

Exibem as vibrações aromáticas C=C da PSU na região de 1480-1590 cm^{-1} , representados em 1579 e 1582 cm^{-1} , respectivamente (Indherjith *et al.*, 2019; Ionita *et al.*, 2014). Além disso, os picos característicos de C–O–C, OH e C=O são observado em 1234, 1485 e 1691 cm^{-1} respectivamente, estão relacionados ao alongamento do anel de benzeno (Indherjith *et al.*, 2019; Najafi *et al.*, 2020).

Nenhuma mudança significativa nas vibrações assimétricas e simétricas de O=S=O, (bandas características da PSU na região de 1290 cm^{-1} e 1100 cm^{-1}) foi observada para as membranas compósitas sintetizadas, sendo que, os picos estão representados em aproximadamente em 1295 e 1150 cm^{-1} (Ionita *et al.*, 2014; Najafi *et al.*, 2020). A vibração de alongamento –OH para PSU/rGO é observada em uma banda larga de 3000-3700 cm^{-1} , enquanto o PSU/GO mostra vibração de alongamento –OH diminuída ou completamente extinta, comportamento análogo foi obtido por Ionita *et al.*, 2014, Indherjith *et al.*, 2019; Najafi *et al.*, 2020. Além disso, o pico fraco entre 2900-3100 cm^{-1} corresponde a vibrações de alongamento C–H alifático (Ganesh, Isloor e Ismail, 2013; Ionita *et al.*, 2014).

Nenhuma ocorrência pronunciada de novas bandas ou mudança do número de onda foi observada além do espectro de PSF pela adição das cargas, devido às baixas concentrações e/ou falta de ligações das mesmas nas MMM's.

5.2.4. Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X das cargas e membranas compósitas são mostrados na Figura 5.6, com as atribuições de estabelecidas. O espectro de DRX da PSU mostra um pico de difração fraco localizado em 2θ de 17,26°, indicando uma estrutura quase amorfa (Ionita *et al.*, 2014; Najafi *et al.*, 2020).

O GO exibe um pico proeminente em torno de 10,9°, que é o pico característico correspondente, enquanto, o rGO exibe um pico amplo centrado em $2\theta = 24,4^\circ$, exibindo claramente a redução completa do óxido de grafeno (Ganesh, Isloor e Ismail, 2013; Indherjith *et al.*, 2019). A ausência da característica de pico para GO em 2θ de

cerca de 11° e rGO em 2θ de cerca de 25° no espectro de DRX composto, confirma a dispersão das cargas dentro da matriz PSU.

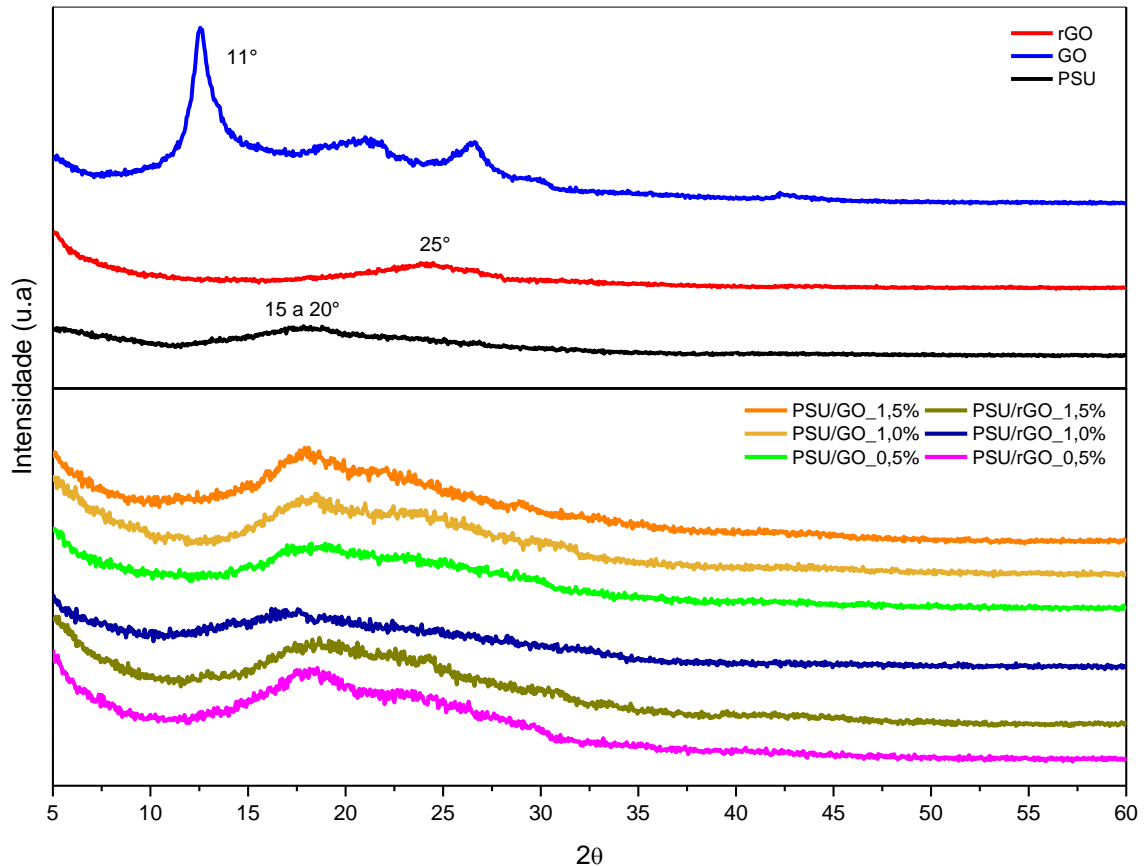


Figura 5-6. Difractogramas de DRX para PSU sem carga e com carga de GO e rGO e membranas compósitas.

Além disso, o halo amorfo aumenta com o aumento do conteúdo das cargas, presença de natureza amorfa dos compósitos PSU/GO e PSU/rGO (Indherjith *et al.*, 2019). De acordo com Ionita *et al.* (2014), dependendo da natureza do polímero, a incorporação de enchimento à base de grafeno pode causar aumentos, diminuições ou nenhuma mudança no grau de cristalinidade de uma matriz polimérica semicristalina.

Por outro lado, tem-se reconhecido em muitas investigações que a cristalização do polímero é fortemente influenciada pela presença de nanocarga, pois o tamanho nanométrico dos enchimentos leva ao aumento da área interfacial, criando assim uma

fração de volume significativa de cadeias poliméricas "interfaciais" que podem cristalizar sob confinamento (Fryczkowska *et al.*, 2020; Winey e Vaia, 2007). Cabe enfatizar que além do tamanho e formato das nanopartículas, um efeito significativo no confinamento da cristalização advém da quantidade de carga e a dispersão das nanopartículas dentro da matriz polimérica. Quanto maior a carga de partículas, menor é a distância entre as partículas vizinhas, o que leva a um maior impedimento estérico no processo de cristalização (Fryczkowska *et al.*, 2020).

5.3. Caracterização Térmica

O interesse em compósitos PSU reforçados com grafeno decorre de seu potencial aplicação como material de membrana. Os resultados da investigação termogravimétrica para compósitos PSU/GO e PSU/rGO obtidos com diferentes conteúdos (0,5, 1 e 1,5% em peso) são relatados nas Figura 5.7 e Figura 5.8.

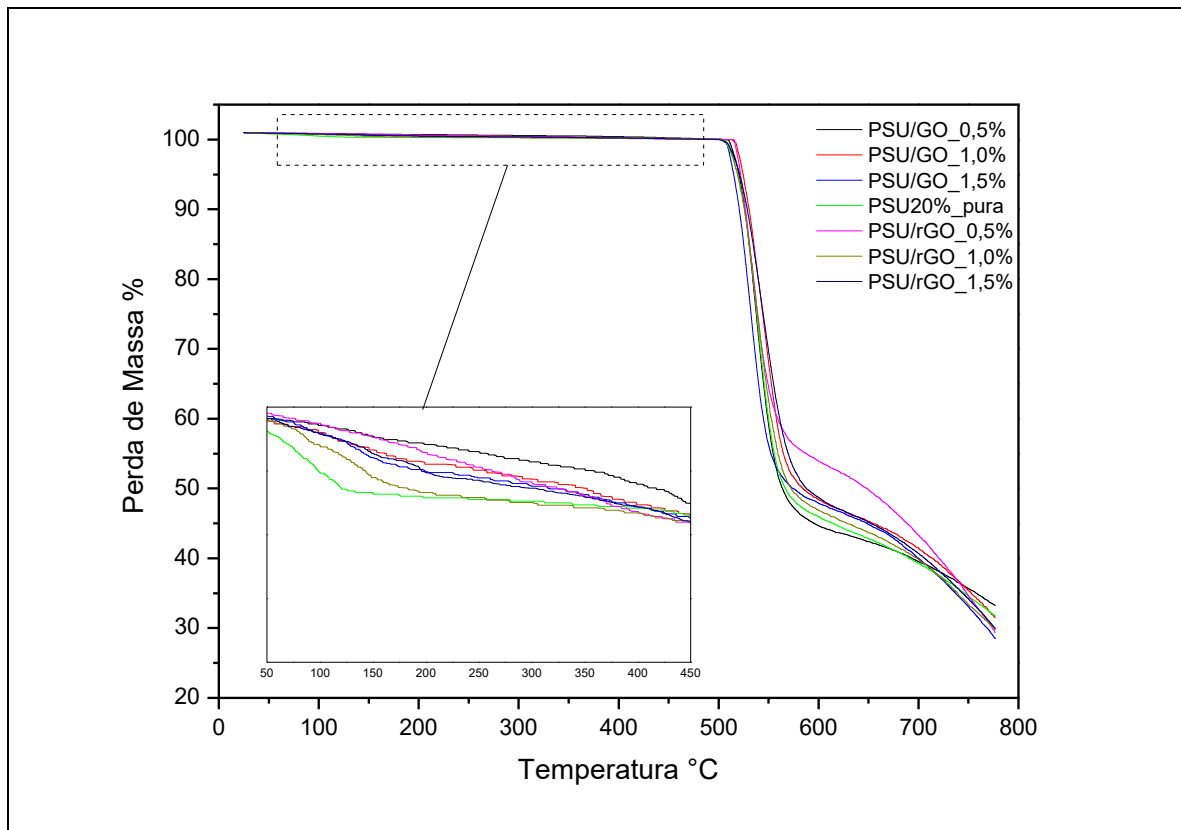


Figura 5-7. Termograma (TGA) das membranas compósitas sintetizadas

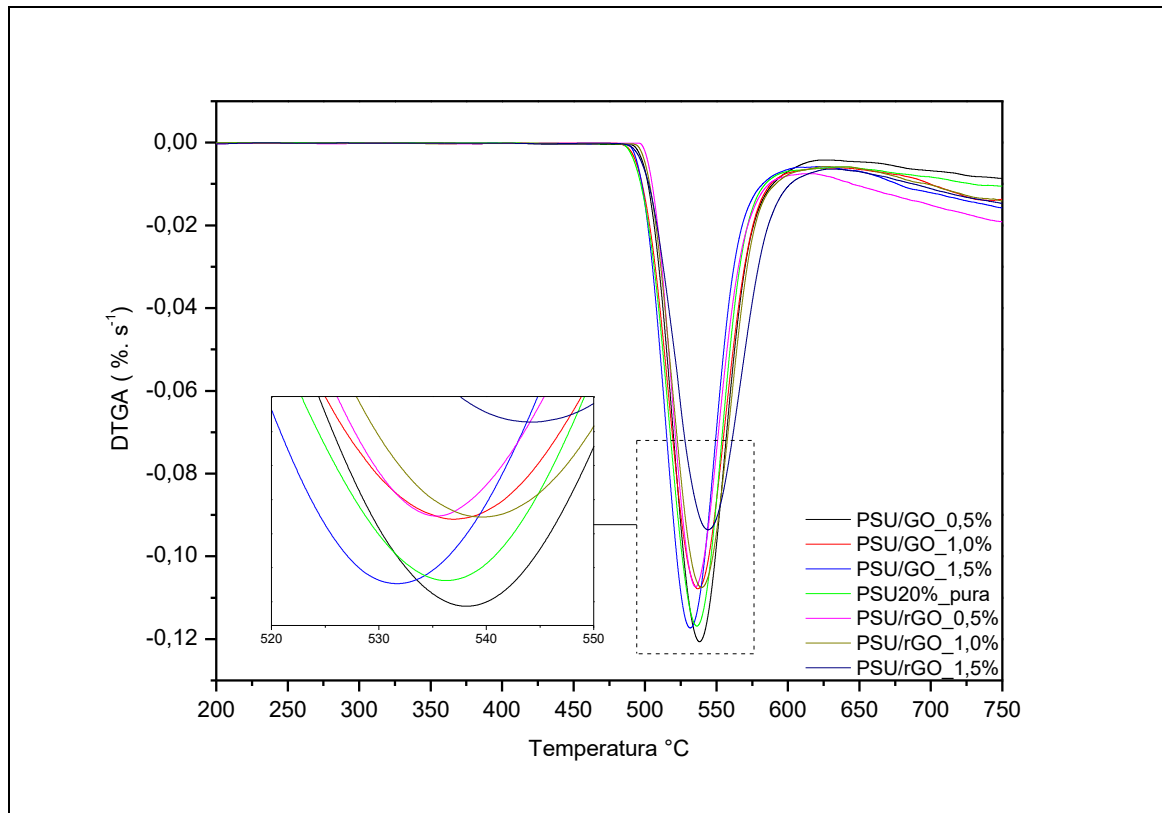


Figura 5-8. Termogramas (DTGA) das membranas compósitas

Não foram observadas grandes diferenças para o comportamento térmico exibido pelas curvas TGA nas membranas compósitas. Um perfil semelhante é observado em todos os casos com uma perda acentuada de massa entre 500 e 550 °C. Portanto, o mesmo processo de decomposição pode ser assumido em todos os casos. Isso é atribuído à presença de folhas GO e rGO bem dispersas dentro da matriz PSU que geram um aumento de sua estabilidade térmica ao suprimir a mobilidade da cadeia polimérica (Ansari *et al.*, 2010). Este comportamento também observado por Ionita *et al.* (2014) e Indherjith *et al.* (2019).

A análise de TGA sugere que nenhum solvente residual estava presente nos filmes. A incorporação de cargas inorgânicas de alta estabilidade térmica induz a reticulação e reduz o transporte de massa durante a decomposição térmica,

resultando no aumento da resistência à degradação por alta temperatura (Bakangura *et al.*, 2016).

A principal degradação dos compósitos começou por volta de 500 °C e é atribuído à decomposição da estrutura do polímero. O estágio final de degradação em cerca de 550 °C, atribuído à posterior decomposição do resíduo. Perdas de peso semelhantes foram observadas para outros compósitos de polisulfona (Ahn *et al.*, 2008; Molnár *et al.*, 2005; Olmos, Prolongo e González-Benito, 2014).

Os resultados de TGA indicaram menor Td3% (512°C) para o composto PSU/GO com 1,5% em peso, do que para o polímero puro Td3% (514°C). Contudo, todas as demais membranas compósitas de GO e rGO demonstram Td3% superior ao da membrana PSU puro, conforme mostra Tabela 5-2. Assim, o limite superior de estabilidade térmica desses materiais, conforme mostrado pelas curvas TGA, deve ser de até 480–500 °C, resultados consistentes com Ionita *et al.* (2014). A perda é comparativamente maior em PSU/GO do que em PSU/rGO, demonstrando que a maioria dos grupos funcionais contendo oxigênio, como hidroxila, epóxido e carboxila, são parcialmente removidos devido à redução térmica correlato ao encontrado por Indherjith *et al.* (2019).

Tabela 5-2. Temperatura de degradação, módulo de Young e resistência a tração dos compósitos sintetizados.

Amostra	Td _{3%} (°C)	T _{on} (°C)	T _{max} (°C)
PSU20%_0%	514	524	534
PSU20%/GO_0,5%	517	526	538
PSU20%/GO_1,0%	518	530	540
PSU20%/GO_1,5%	512	520	531
PSU20%/rGO_0,5%	520	528	535
PSU20%/rGO_1,0%	519	526	537
PSU20%/rGO_1,5%	521	530	544

(Td_{3%}) - temperatura na qual a perda de massa é de 3%. (T_{on}) - temperatura na qual a perda de massa é de 10%. (T_{max}) - temperatura de pico DTGA.

A estabilidade térmica das diferentes membranas compósitas pode ser estudada ainda levando em consideração o início da decomposição térmica (T_{on}) e/ou

as temperaturas para as quais a taxa de perda de massa é máxima (T_{max}). O primeiro é retirado dos gráficos TGA quando se perde 10% da massa, enquanto o segundo é retirado dos mínimos das curvas DTGA, ou seja, corresponde às temperaturas de pico (Olmos, Prolongo e González-Benito, 2014).

Como pode ser observado para as membranas com rGO, há um ligeiro aumento na temperatura em que a taxa de degradação máxima é atingida quando a quantidade de cargas adicionadas ao compósito aumenta. Estes resultados sugerem que as cadeias poliméricas podem interagir favoravelmente com as partículas após aquecimento, correlato ao obtido por Olmos, Prolongo e González-Benito (2014). Para o GO, os dados não mostram uma tendência muito clara de melhora das propriedades térmicas. Essa dispersão nos dados pode ser explicada pela heterogeneidade das amostras. Como a massa da amostra é muito pequena, pode acontecer maior ou menor concentração de carga pontual.

Sabe-se que as ligações mais fracas em PSU são a ligação carbono-enxofre entre os anéis aromáticos e o grupo sulfona, e a ligação carbono-carbono entre o grupo metil e o carbono central da porção isopropilideno. Isso significa que, à medida que o conteúdo das cargas aumenta, o resíduo também aumenta. No entanto, não se espera que o resíduo final das amostras atinja valores zero nem mesmo no caso da PSU sem carga (Molnár *et al.*, 2005; Olmos, Prolongo e González-Benito, 2014). Para as membranas com carga de GO e rGO em questão, o valor residual foi de cerca de 30%, não apresentando variação significativa.

5.4. Caracterização Mecânica

Dentre os vários parâmetros de caracterização mecânica, a resistência a tração e módulo de elasticidade são cruciais, pois permitem uma avaliação rápida e contundente da capacidade da membrana resistir as solicitações do gradiente de pressão empregado nos MSP. Estes parâmetros são função direta das características do material, da intensidade das ligações, da natureza do arranjo envolvendo átomos ou moléculas e quantidade de defeitos. O comportamento mecânico das membranas é apresentado nas Figura 5-9 e Figura 5-10.

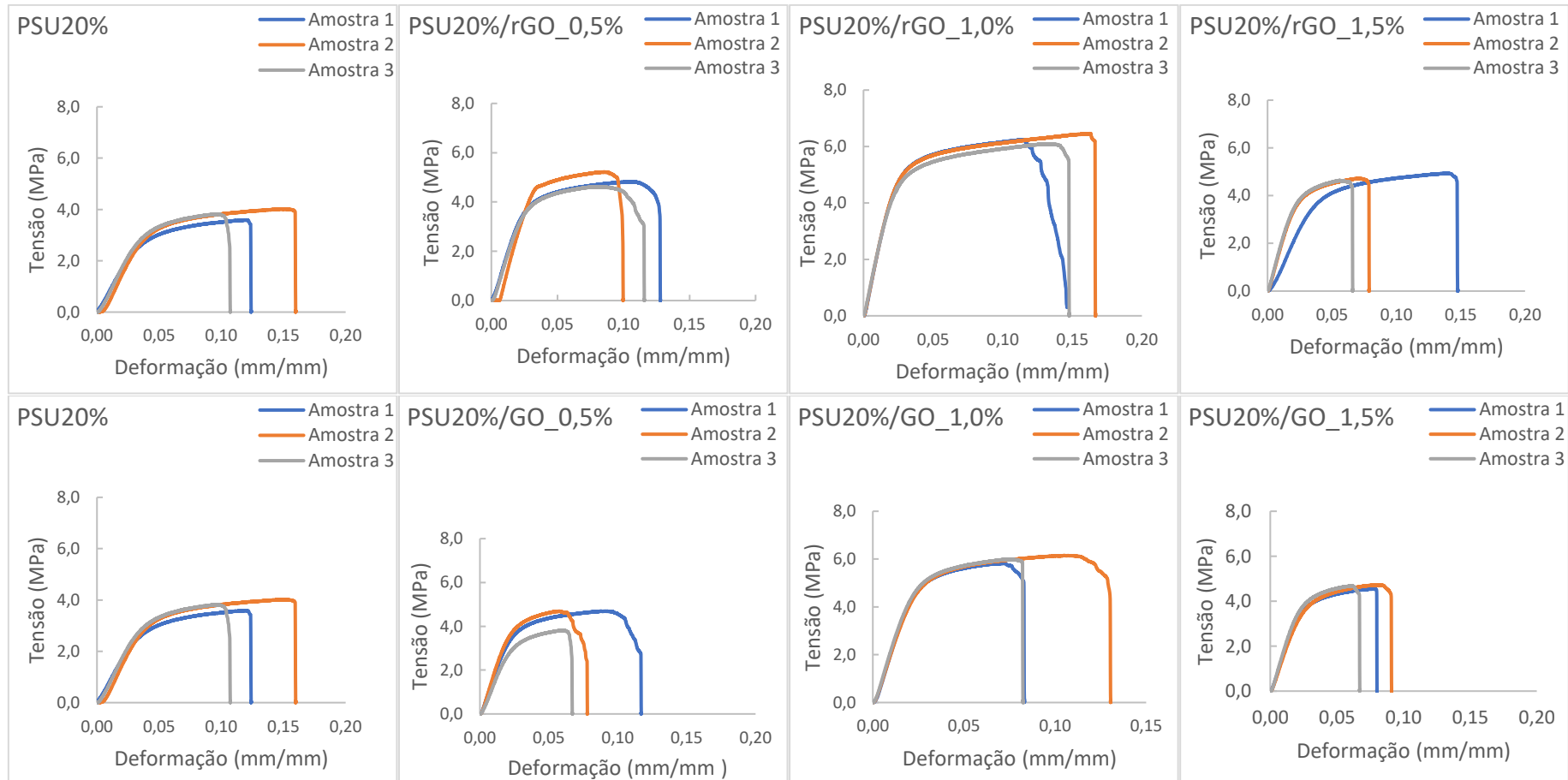


Figura 5-9. Gráfico das análises de tração das membranas compósitas de PSU20%, OG e rGO (0,5,1,0 e1,5%).

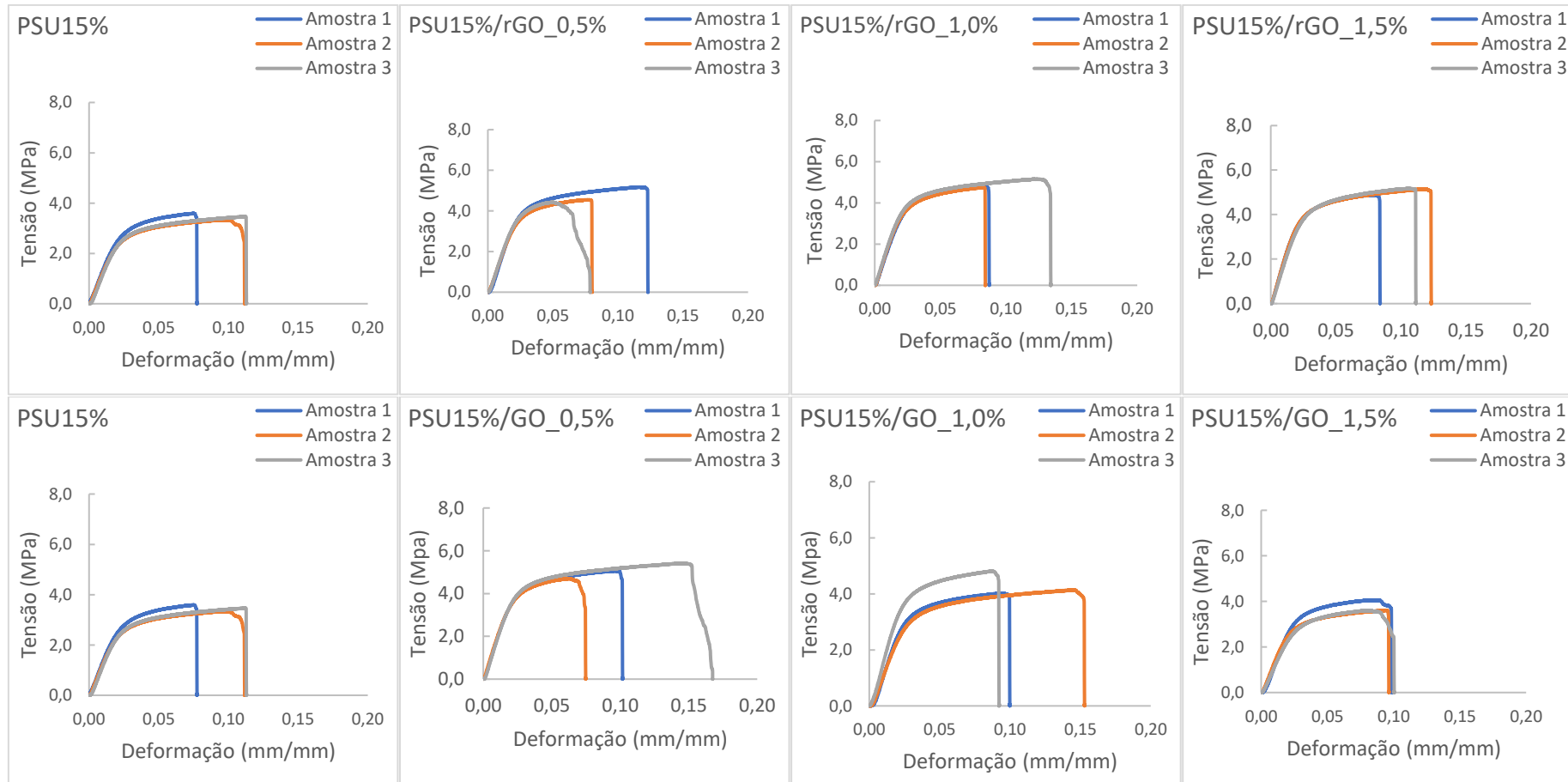


Figura 5-10. Gráfico das análises de tração das membranas compósitas de PSU 15%, OG e rGO (0,5,1,0 e1,5%)

A Tabela 5-3 apresenta os resultados médios obtidos de caracterização mecânica das membranas. Os resultados apresentaram distribuição paramétrica nos testes de normalidade, são adequadamente descritos por uma distribuição normal, conforme apresentado na Figura 5-11.

Tabela 5-3. Valores médios do módulo de Young e resistência à tração das membranas PSU/GO e PSU/rGO.

Amostra	Resistência tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PSU20%/rGO_0,5%	4,89 ± 0,30	196 ± 23
PSU15%/rGO_0,5%	4,71 ± 0,39	187 ± 19
PSU20%/rGO_1,0%	6,26 ± 0,18	225 ± 16
PSU15%/rGO_1,0%	4,93 ± 0,20	222 ± 20
PSU20%/rGO_1,5%	5,09 ± 0,16	172 ± 24
PSU15%/rGO_1,5%	4,76 ± 0,16	167 ± 11
PSU20%/GO_0,5%	5,06 ± 0,35	194 ± 11
PSU15%/GO_0,5%	4,40 ± 0,50	189 ± 16
PSU20%/GO_1,0%	5,99 ± 0,16	215 ± 07
PSU15%/GO_1,0%	4,32 ± 0,42	201 ± 17
PSU20%/GO_1,5%	4,67 ± 0,05	158 ± 07
PSU15%/GO_1,5%	3,75 ± 0,25	142 ± 08
PSU20%_0%	3,81 ± 0,21	190 ± 05
PSU15%_0%	3,59 ± 0,12	159 ± 21

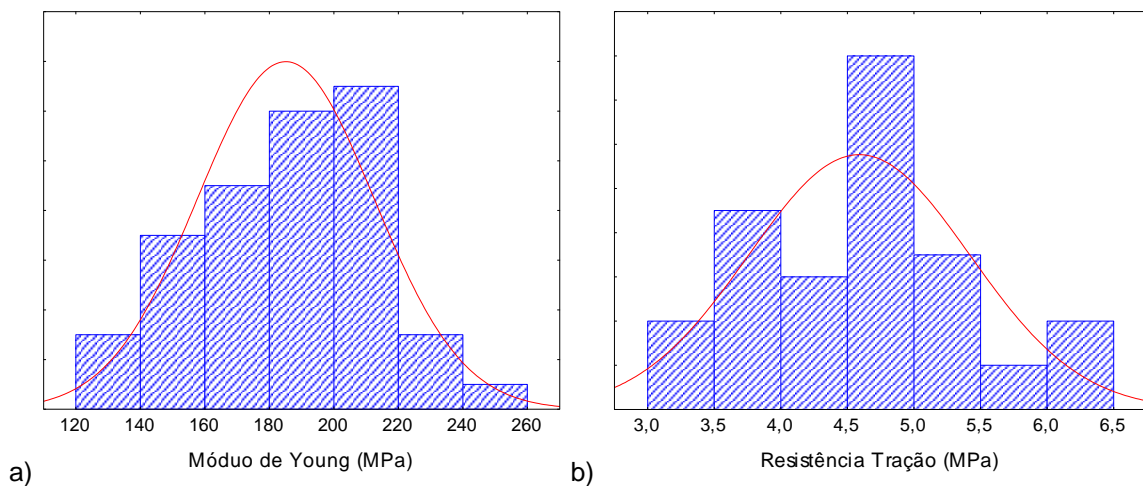


Figura 5-11. Histograma dos dados de resistência mecânica das membranas.

Observa-se que as membranas PSU20%/rGO_1% e PSU20%/GO_1%, alcançaram melhores desempenhos, resultados condizentes com os encontrados por Ionita *et al.* (2014). Houve um aumento da resistência a tração de cerca de 60% nas membranas em relação a membrana sem carga, e para o módulo de Young esse valor representou ao menos de 20%. A distribuição de tensão do polímero para a carga possibilita aumentar a resistência à tração, a resistência à flexão e o módulo de elasticidade (Yetgin, 2019).

Os resultados da ANOVA para as propriedades resistência a tração e módulo de Young investigadas a um nível de significância de 5% (confiabilidade de 95%) são mostrados na Tabela 5-4. Nela os p-valores menores ou iguais a 0,05 encontram-se sublinhados. Cabe destacar que a interação entre os fatores é representada por “*”. Os resultados dos testes de comparações múltiplas de Tukey para os fatores e interações significativas são mostrados no Cap.10 em apêndice.

Tabela 5-4 - Resultado ANOVA das propriedades de resistência mecânica das membranas

Fatores e interações	Resistência Tração p-valor	Módulo de Young p-valor
Carga (%)	<u>0,000000</u>	<u>0,000000</u>
Material (Tipo 1/ Tipo 2)	<u>0,000450</u>	0,082220
Polímero (%)	<u>0,000001</u>	<u>0,005953</u>
Carga (%) * Material (Tipo 1/ Tipo 2)	<u>0,010048</u>	0,374327
Carga (%) * Polímero (%)	<u>0,000000</u>	0,267905
Material (Tipo 1/ Tipo 2) * Polímero (%)	0,250736	0,661075
Carga (%) * Material (Tipo 1/ Tipo 2) * Polímero (%)	<u>0,000645</u>	0,952667

Os resultados da ANOVA mostraram que o fator carga e o fator polímero, foram influentes em todas as propriedades de resistência mecânica investigadas. Já o fator material não influenciou a propriedade módulo de Young. As interações dos fatores sobre a propriedade módulo de Young não foram significativas, enquanto, para o parâmetro resistência tração, com exceção da interação [Material*Polímero], todas as demais foram significativas. Portanto, a variável de carga em seu nível intermediário e concentração de polímero em seu nível máximo, produzem membranas que apresentam maiores valores de resistência mecânica.

A adição de carga de 1,5% em peso de GO e rGO dentro da matriz polimérica levou a uma diminuição do módulo de elasticidade e resistência à tração, atribuídos à presença de agregados, efeito também observado por Ravishankar, Christy e Jegatheesan (2018). Os aglomerados de GO e rGO podem levar a trincas que se iniciam e se propagam nos compósitos, por conseguinte, produzem a redução da resistência dos mesmos, conforme Rafiee. *et al.* (2009), além de limitar a formação de forte interface matriz polimérica e carga (Ionita *et al.*, 2014).

Por esse motivo, cargas altamente dispersas são mais eficientes que as agregadas na transferência de carga aplicada (Rafiee *et al.*, 2009; Tang *et al.*, 2013). Em geral, as propriedades de tração e flexão dos compósitos de grafeno/polímero são melhoradas, por vezes abaixo do esperado, especialmente para o módulo de elasticidade (Ionita *et al.*, 2014; Rafiee *et al.*, 2009; Zaman *et al.*, 2012). Isso se deve ao fato de após o carregamento, as folhas precisam primeiro se estender e girar ao longo da direção de tração para maximizar as melhorias no módulo de elasticidade (Tang *et al.*, 2013). No entanto, a extensão não tão alta quanto esperada de melhoria das propriedades mecânicas pode ser atribuída também à diminuição da cristalinidade do material (Ionita *et al.*, 2014).

Fica claro então que, uma forte ligação interfacial entre a folha de grafeno (GO e rGO) e a matriz circundante são fatores cruciais para determinar as propriedades dos compósitos grafeno/matriz polimérica (Liang *et al.*, 2009). O melhor estado de dispersão das nanocargas na matriz é igualmente fundamental, pois, pode levar a um aumento da dissipação de energia durante o processo de fratura e um valor de tenacidade à fratura mais alto conforme demonstrado no trabalho de Tang *et al.* (2013).

Atendendo a estes requisitos, enchimentos de grafeno já demonstraram ser notavelmente eficazes na supressão da propagação de fissuras em polímeros epóxi, com aumentos comparáveis na tenacidade à fratura e resistência à propagação de fissuras por fadiga com nanocargas de CNT e nanoargila (Rafiee *et al.*, 2010). Transferência de carga eficiente foi relatada entre o grafeno e a matriz PVA, com propriedades mecânicas do nanocompósito à base de grafeno com dispersão em nível de molécula significativamente melhoradas (Liang *et al.*, 2009).

5.5. Caracterização de Permeabilidade e Seletividade

5.5.1. Hidrofilicidade e Porosidade

A hidrofilicidade da superfície da membrana pode ser compreendida pela medição do ângulo de contato com a água, reflete a molhabilidade das membranas. Já a definição de porosidade pode ser dada pela porcentagem da relação entre o volume dos poros de um material e do seu volume total. Os resultados da ANOVA para as propriedades ângulo de contato e porosidade investigadas são mostrados na Tabela 5-5. Cabe destacar que a interação entre os fatores é representada por “*”. Os resultados dos testes de comparações múltiplas de Tukey para os fatores e interações significativas são mostrados no Cap.10 em apêndice.

Tabela 5-5 - Resultado ANOVA das propriedades de hidrofilicidade e porosidade das membranas

Fatores e interações	Hidrofilicidade p-valor	Porosidade p-valor
Carga (%)	<u>0,000000</u>	<u>0,000000</u>
Material (Tipo 1/ Tipo 2)	<u>0,000000</u>	<u>0,000000</u>
Polímero (%)	<u>0,000000</u>	<u>0,000002</u>
Carga (%) * Material (Tipo 1/ Tipo 2)	<u>0,000000</u>	<u>0,000008</u>
Carga (%) * Polímero (%)	0,292421	0,379739
Material (Tipo 1/ Tipo 2) * Polímero (%)	0,442329	0,391753
Carga (%) * Material (Tipo 1/ Tipo 2) * Polímero (%)	0,602602	0,559259

Os resultados da ANOVA mostraram que os fatores carga, material e polímero, foram influentes na hidrofilicidade e porosidade das membranas. A interação [Carga*Material], para ambas as propriedades investigadas mostrou-se significativa, ou seja, OG e rGO em seus diferentes níveis de carga, produzem membranas diferentes entre si.

Os dados da Figura 5-12 demonstram uma tendência decrescente, onde as membranas com menor concentração de GO e rGO (0,5 a 1,0% em peso) tendem a ser mais hidrofílicas em comparação com PSU sem carga e membranas de maior

proporção (1,5% em peso), comportamento análogo foi observado por Mokkaapati *et al.* (2017).

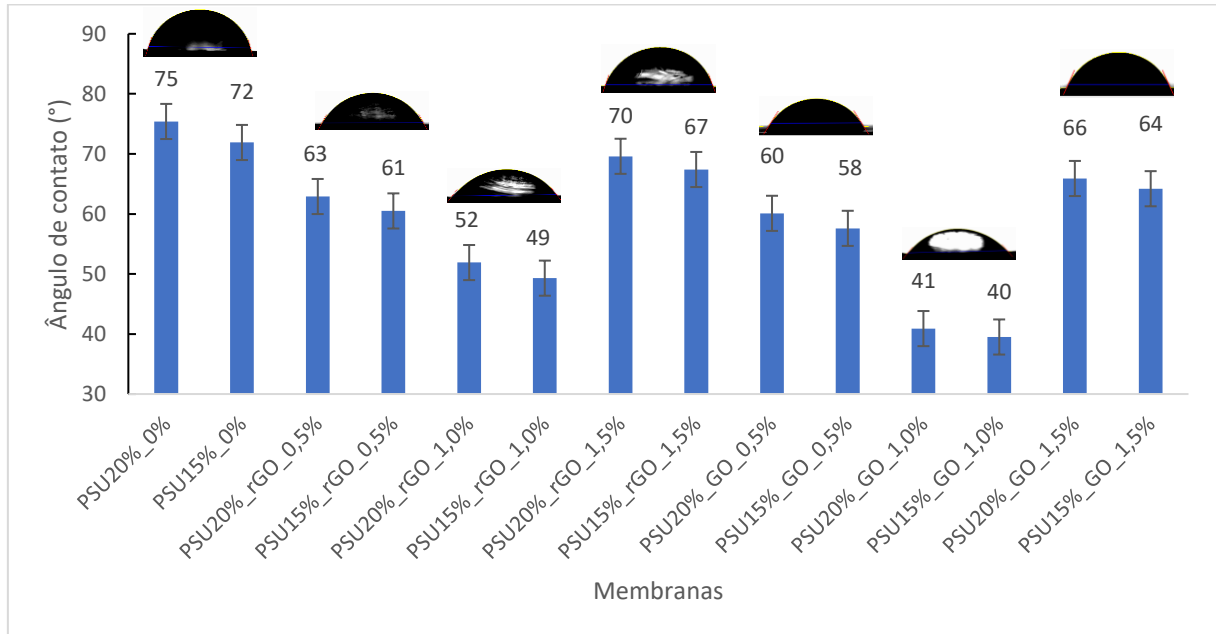


Figura 5-12. Ângulo de contato com água das diferentes membranas compostas produzidas. (Barra de erro: desvio padrão, n= 5).

Este fato ocorreu, possivelmente devido as cargas de maior concentração (1,5%) terem atuado como agente nucleante, aumentando o caminho tortuoso existente na sua parte interna, diminuindo desta forma, a absorção de água destas membranas (Ravishankar, Christy e Jegatheesan, 2018). As diferenças de valores de ângulo de contato médio entre as membranas também são decorrentes, provavelmente, das diferenças topográficas de suas superfícies.

A hidrofiliicidade superior com a carga do GO se deve ao fato dos grupos funcionais contendo oxigênio migrarem espontaneamente para a superfície da membrana reduzindo a energia da interface durante o processo de inversão de fase, tornando a superfície da membrana mais hidrofílica, conforme explicam Ganesh, Isloor e Ismail (2013), Mokkaapati *et al.* (2017) e Xu *et al.* (2014). O mais baixo ângulo de contato com a água foi (40°) para a mistura de membrana com 1% em peso de GO.

Consonante a estes resultados, valores equivalentes foram obtidos por Ravishankar, Christy e Jegatheesan (2018), com adição de 1,0% em peso de GO em matriz de PSU com redução de 30° no ângulo de contato das membranas e aumento considerável de porosidade.

Sabe-se que as moléculas de água podem ser facilmente atraídas para o interior da membrana com superfície hidrofílica, portanto, o fluxo de uma membrana pode ser aumentado aumentando a hidrofília da mesma (Lee *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2013). A hidrofiliabilidade também ajuda a mitigar a adesão de microrganismos e produtos microbianos com características hidrofóbicas (Lee *et al.*, 2013; Wang, Jin *et al.*, 2016)

Aumentando-se a concentração polimérica, pode-se diminuir os macrovazios de uma membrana por promover o estiramento dos canais porosos e o aumento da porosidade, bem como, o aumento da viscosidade à medida que se aumenta a concentração de PSU devido, à menor distância entre as cadeias do polímero. Porém, a espessura das membranas tende a torna-se maior com o aumento da concentração de polímero (Silva *et al.*, 2021).

Observou-se que a porosidade aumentou com a adição de GO e rGO até 1,0%, conforme demonstrado na Figura 5-13, correspondendo a tendência apresentada pelo ângulo de contato.

O efeito de hidrofiliabilidade da carga de grafeno agilizou a troca de solvente/não solvente durante o processo de inversão de fase, o que levou a uma maior porosidade da membrana, observação semelhante foi relatada por Mokkaapati *et al.* (2017); Zhang *et al.* (2013). As membranas produzidas possuem uma boa porosidade na faixa de 70-86%, enquanto a membrana bruta tinha uma porosidade de 65%. Os maiores valores de porosidade foram para concentração de 1% em peso de GO e rGO, valores semelhantes aos encontrados por Ravishankar, Christy e Jegatheesan, (2018).

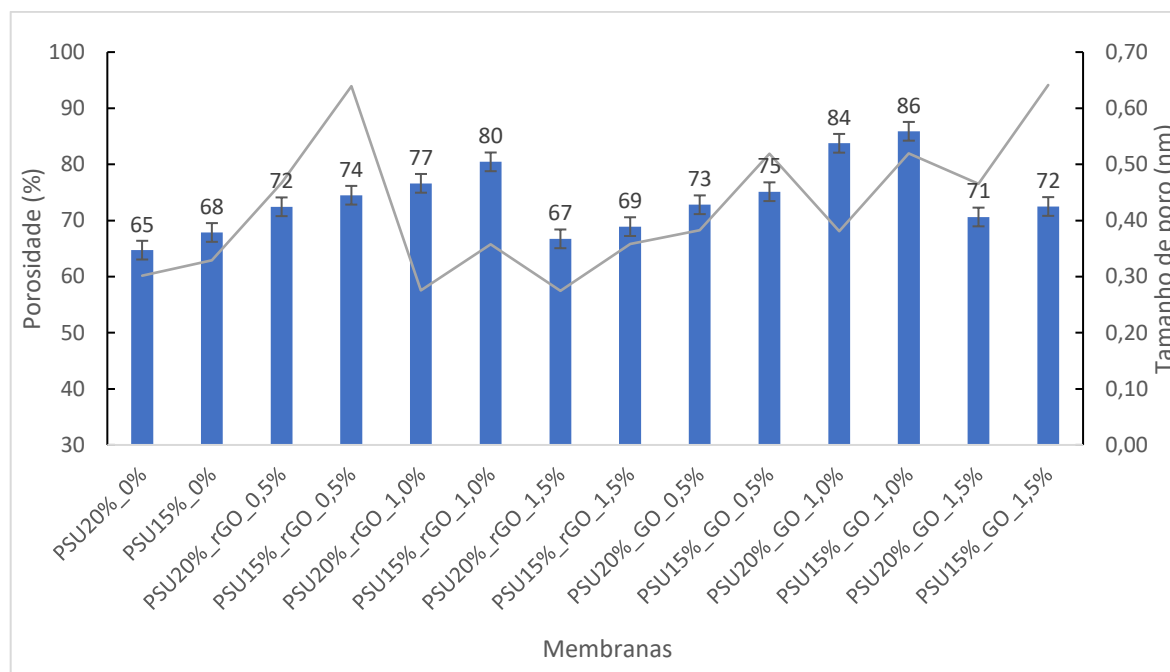


Figura 5-13. Porosidade das diferentes membranas compostas produzidas. (Barra de erro: desvio padrão, n= 5).

Os autores Choi, Jegal e Kim (2006) resumiram as viscosidades da solução de mistura CNT's e PSU como uma função da quantidade de nanotubos adicionados. Eles descobriram que a faixa de limiar de percolação reológica de CNT's puros combinados em matriz de polímero PSU para provar que a interação entre polímero e nanotubos é mais importante do que a rede nanotubo-nanotubo. Na pesquisa atual, este fato sugere que ocorre um aumento na viscosidade na solução de fundição de GO e rGO 1,5% em peso de PSU impedindo a troca entre solvente e não-solvente durante a inversão de fase e retardando a precipitação da membrana, por conseguinte, leva a uma concentração de polímero mais alta na interface entre a solução de polímero e o banho de não solvente, o que leva a uma formação de membranas menos porosa em concentrações superiores das cargas.

Pontos fracos na superfície do polímero solidificado levam à formação de pontos fraturados devido a tensões imitigáveis produzidas pela contração ou sinérese durante a dessolvatação contínua. Os pontos fraturados eventualmente se tornam poros após a conclusão da inversão de fase (Lee *et al.*, 2013). O raio médio dos poros aumenta com a adição de GO e rGO até 1,0% em peso, as membranas fabricadas

possuem tamanho de poro para grau de membrana de nanofiltração (Ravishankar, Christy e Jegatheesan, 2018), corroborando com o aumento da porosidade, hidrofiliidade aqui discutidos, bem como, com ganho fluxo (discutido a seguir) quando comparado a membrana sem carga. Consequentemente, os dados mostram que as membranas compostas foram dotadas de uma superfície porosa vantajosa, que sem dúvida desempenha um papel positivo na promoção da permeabilidade da membrana.

Em seus estudos (Zhang, J. et al., 2013) relataram em seu estudo com vários nanomateriais de carbono de baixa dimensão oxidados em matriz de fluoreto de polivinilideno (PVDF), resultaram na formação de grandes poros com pequenas quantidades dos nanomateriais na camada de membrana, obtendo alta hidrofiliidade, permeabilidade, anti-incrustação e desempenho mecânico com perspectivas de aplicação promissoras devido aos grupos funcionais ricos em oxigênio, superfície específica elevada e efeito sinérgico das cargas.

O aumento na permeabilidade geralmente é explicado com o aumento no tamanho do poro da superfície e/ou porosidade e a hidrofiliidade da superfície, enquanto a diminuição da permeabilidade nas membranas compósitas é explicada pela menor solubilidade dos nanoflocos com solução polimérica que se mantém entre as cadeias, obstruindo assim os poros na superfície da membrana e evitando a passagem de água (Mokkapati *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2014).

Nos estudos de Mohammed, Hegab e Ou (2022), com membranas de matriz mista, a intensa ligação cruzada entre as nanofolhas de GO e as nanofibras de celulose coloidal, juntamente com a natureza flexível das nanofibras poliméricas, resultou em uma membrana mais densa, oferecendo uma permeação relativamente menor de solventes através da membrana. Embora a permeabilidade do solvente pareça ser inversamente proporcional à viscosidade, a água exibiu o maior transporte, excedendo até mesmo a acetona menos viscosa

Em geral, viscosidade mais baixa, polaridade mais alta e diâmetro cinético menor são favorecidos para um transporte mais rápido através das membranas hidrofílicas (MOHAMMED; M. HEGAB; OU, 2022).

5.5.2. Comparação de desempenho das membranas – Efeito do teor de GO e rGO nas propriedades de transporte

A influência da espessura está relacionada com a resistência da subcamada, que é a região onde se formam os maiores poros. Para membranas com as mesmas características morfológicas, quanto maior a espessura da subcamada, maior a resistência ao fluxo de solvente e, portanto, menor a taxa de permeação (Mulder, 2003). Na formação das membranas, foram considerados alguns perfis morfológicos, relacionados a espessura, maior quantidade de poros, tamanhos de poros variados e camada microporosa (*spong like*) mais espessa decorrente também do aumento da espessura.

A Tabela 5-6 apresenta os valores de espessura úmida e seca das membranas obtidas nas condições experimentais detalhadas na metodologia.

Tabela 5-6. Condições experimentais e espessuras das membranas obtidas (continua).

Membranas	Condições experimentais			Espessura seca (μm)
	Temp. coagulação ($^{\circ}\text{C}$)	Espessura Úmida (μm)	Conc. (%) solução polimérica (m/m)	
PSU20%_0%	25	200	20	122 \pm 10
PSU15%_0%	25	200	15	115 \pm 15
PSU20%/rGO_0,5%	25	200	20	112 \pm 10
PSU15%/rGO_0,5%	25	200	15	111 \pm 15
PSU20%/rGO_1,0%	25	200	20	106 \pm 10
PSU15%/rGO_1,0%	25	200	15	105 \pm 10
PSU20%/rGO_1,5%	25	200	20	131 \pm 15
PSU15%/rGO_1,5%	25	200	15	123 \pm 10
PSU20%/GO_0,5%	25	200	20	116 \pm 10
PSU15%/GO_0,5%	25	200	15	122 \pm 10
PSU20%/GO_1,0%	25	200	20	96 \pm 20
PSU15%/GO_1,0%	25	200	15	98 \pm 15
PSU20%/GO_1,5%	25	200	20	126 \pm 15
PSU15%/GO_1,5%	25	200	15	131 \pm 15

Pode-se notar que a combinação das maiores concentrações de polímero e carga de GO e rGO produziu membranas secas mais espessas, corroboradas pelas análises morfológicas do MEV (Seção 5.1.2) pelo aumento viscosidade da solução de fundição e alterações morfológicas de superfície com maior heterogeneidade.

O fluxo de água pura das membranas preparadas em diferentes pressões é mostrado na Figura 5-14, e a Tabela 5-7 apresenta os coeficientes angulares que correspondem à permeabilidade hidráulica das membranas, que na razão da espessura resultam na permeância, o que permite comparação de membranas com espessuras diferentes.

Tabela 5-7. Permeabilidade hidráulica das membranas de GO e rGO sintetizadas.

Membranas	Equação da Regressão	Coefficiente de determinação	Permeância (L/h.m².bar)
PSU20%_0%	$J_p = 10,734 \Delta P + 4,490$	$R^2 = 0,9953$	$P = 87,98$
PSU15%_0%	$J_p = 12,749 \Delta P + 3,795$	$R^2 = 0,9957$	$P = 110,86$
PSU20%/rGO_0,5%	$J_p = 17,217 \Delta P + 14,444$	$R^2 = 0,9932$	$P = 153,72$
PSU15%/rGO_0,5%	$J_p = 17,079 \Delta P + 20,690$	$R^2 = 0,9918$	$P = 153,86$
PSU20%/rGO_1,0%	$J_p = 25,499 \Delta P + 7,590$	$R^2 = 0,9957$	$P = 240,56$
PSU15%/rGO_1,0%	$J_p = 25,654 \Delta P + 11,905$	$R^2 = 0,9942$	$P = 244,32$
PSU20%/rGO_1,5%	$J_p = 8,934 \Delta P + 21,298$	$R^2 = 0,9583$	$P = 68,20$
PSU15%/rGO_1,5%	$J_p = 8,882 \Delta P + 27,881$	$R^2 = 0,9526$	$P = 72,21$
PSU20%/GO_0,5%	$J_p = 31,734 \Delta P - 38,409$	$R^2 = 0,9812$	$P = 273,57$
PSU15%/GO_0,5%	$J_p = 31,797 \Delta P - 33,774$	$R^2 = 0,9833$	$P = 283,90$
PSU20%/GO_1,0%	$J_p = 48,427 \Delta P - 55,157$	$R^2 = 0,9847$	$P = 504,45$
PSU15%/GO_1,0%	$J_p = 48,129 \Delta P - 46,968$	$R^2 = 0,9839$	$P = 491,11$
PSU20%/GO_1,5%	$J_p = 15,040 \Delta P - 21,660$	$R^2 = 0,9662$	$P = 119,37$
PSU15%/GO_1,5%	$J_p = 15,086 \Delta P - 14,987$	$R^2 = 0,9713$	$P = 115,16$

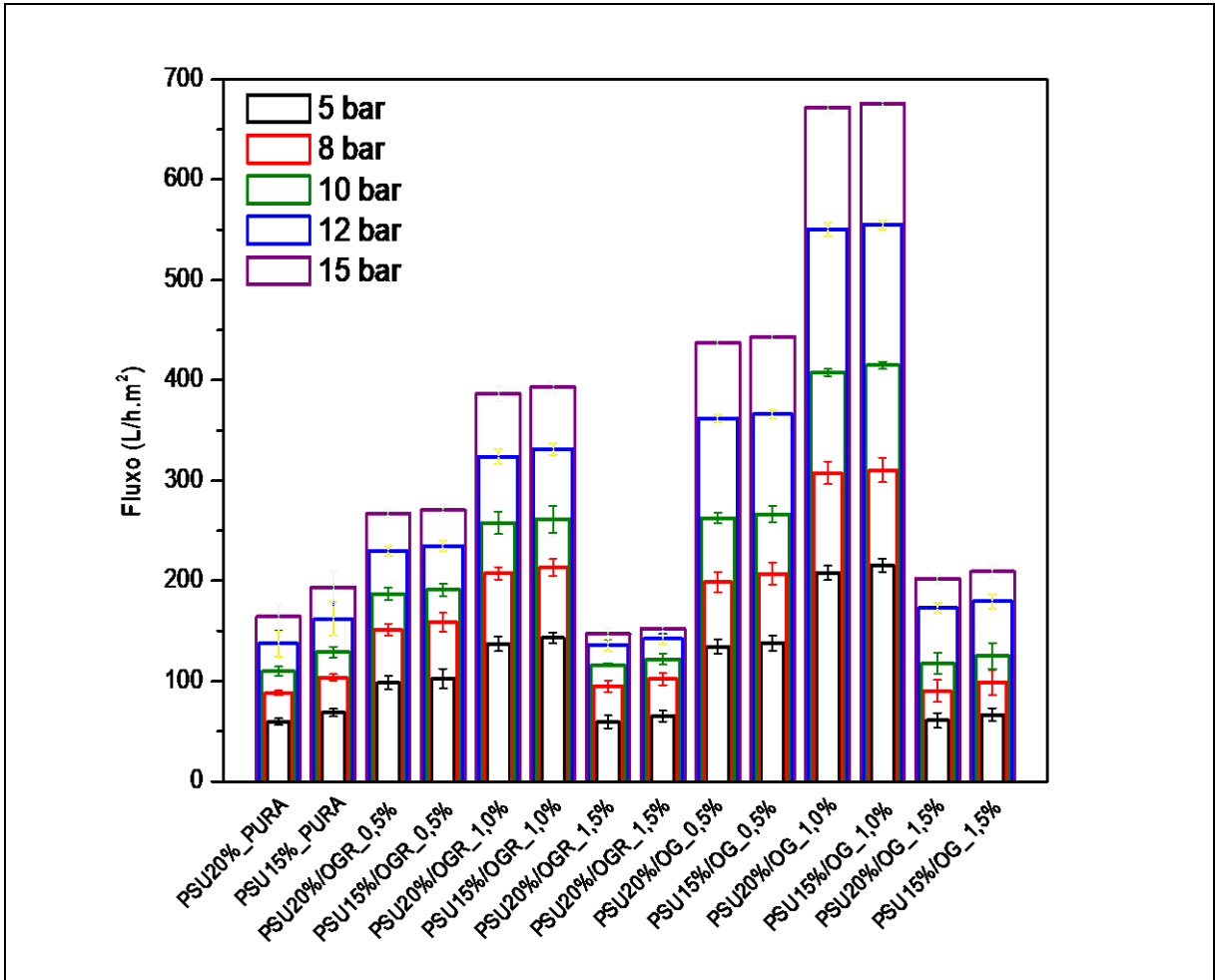


Figura 5-14. Fluxo de permeado a água em diferentes pressões ($5 \text{ bar} \leq P \leq 15 \text{ bar}$; $T=25 \pm 2^\circ\text{C}$) para as membranas compósitas estudadas (Barra de erro: desvio padrão, $n=3$).

As membranas com percentual em peso de 1% de GO (PSU/GO_1,0%/PSU/rGO_1,0%), apresentam um fluxo máximo de aproximadamente $210 \text{ L/m}^2\text{h}$ a 5 bar, enquanto na membrana sem carga esse valor é de aproximadamente $70 \text{ L/m}^2\text{h}$ a 5 bar, um acréscimo de fluxo de na ordem de três vezes. Nos estudos de Ravishankar, Christy e Jegatheesan (2018) a permeabilidade da membrana com o mesmo processo de fabricação, mesmas características de carga em 3 bar de pressão foi de cerca de $163 \text{ L/m}^2\text{h}$, com ascensão de fluxo na ordem de 3,5 vezes, valor análogo ao encontrado.

Observou-se que o fluxo aumentou com a concentração de GO e rGO na membrana até 1% em peso. Acima dessa concentração (1,5% em peso), o fluxo foi

similar ou inferior ao da membrana sem carga. A possível razão para a alteração do fluxo das membranas pode ser explicada com modificação do padrão de desmistura na inversão de fase que altera a espessura e morfologia da camada pele e de subcamada das membranas. Portanto, as membranas com maior concentração de carga de GO e rGO possuem camada de pele mais espessa e densa, como também confirmado pelas imagens de microscopia (Seção 5.1.2), resultando em valores de permeabilidade mais baixos em comparação com membranas de baixa concentração (Mokkapatil *et al.*, 2017).

Rahimpour *et al.* (2012) sinterizaram membranas de polietersulfona funcionalizadas de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (F-MWCNTs/PES) preparadas por inversão de fase. A hidrofiliabilidade da superfície das membranas aumentou consideravelmente com a adição da carga na solução de fundição. A 0,5 e 1% em peso de F-MWCNTs, a hidrofiliabilidade da superfície da membrana e o tamanho dos poros foram fortemente aumentados, no entanto, quando as concentrações de F-MWCNTs aumentam para 2% em peso, a densidade de F-MWCNTs na estrutura da membrana foi alta e proveu a obstrução dos poros da membrana em alto nível, bem como, um aumento na viscosidade da solução de fundição que afetaram negativamente a permeabilidade e fluxo da membrana, comportamento correlato ao identificado neste trabalho.

Considerando parâmetros principais e moléculas padrão (sais e lactose) para classificação das membranas frente a tipologia e mecanismos dos PSM, características de rejeição das membranas compóstias foram investigadas nas pressões operacionais mínima e máxima (5 e 15 bar), bem como a remoção de lactose, conforme mostrado na Figura 5-15 e Figura 5-16.

Os desempenhos de rejeição das soluções salinas nas membranas sem carga foram na ordem de NaCl (27%) e MgSO₄ (30%). A rejeição de sais foi quase independente da concentração de GO e rGO presente nas membranas. No entanto, em comparação a membrana sem carga, nota-se que a rejeição salina foi acrescida com a presença de GO e rGO, alcançando valores na ordem 50%. A rejeição salina mostra uma tendência decrescente com a pressão aplicada, este comportamento, bem como, os valores de rejeição destes sais estão correlatos aos encontrados por

Ganesh, Isloor e Ismail (2013) obtidos por membranas de PSU/GO em pressões de 4 a 12 bar.

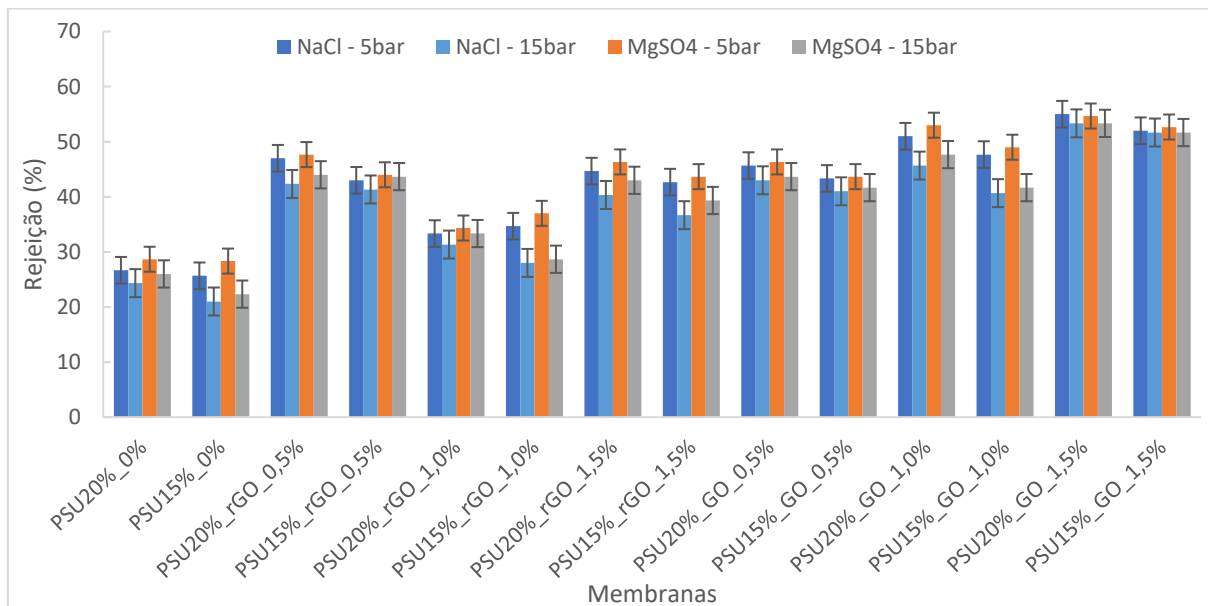


Figura 5-15. Resultados de rejeição de NaCl, MgSO4 das membranas compósitas.

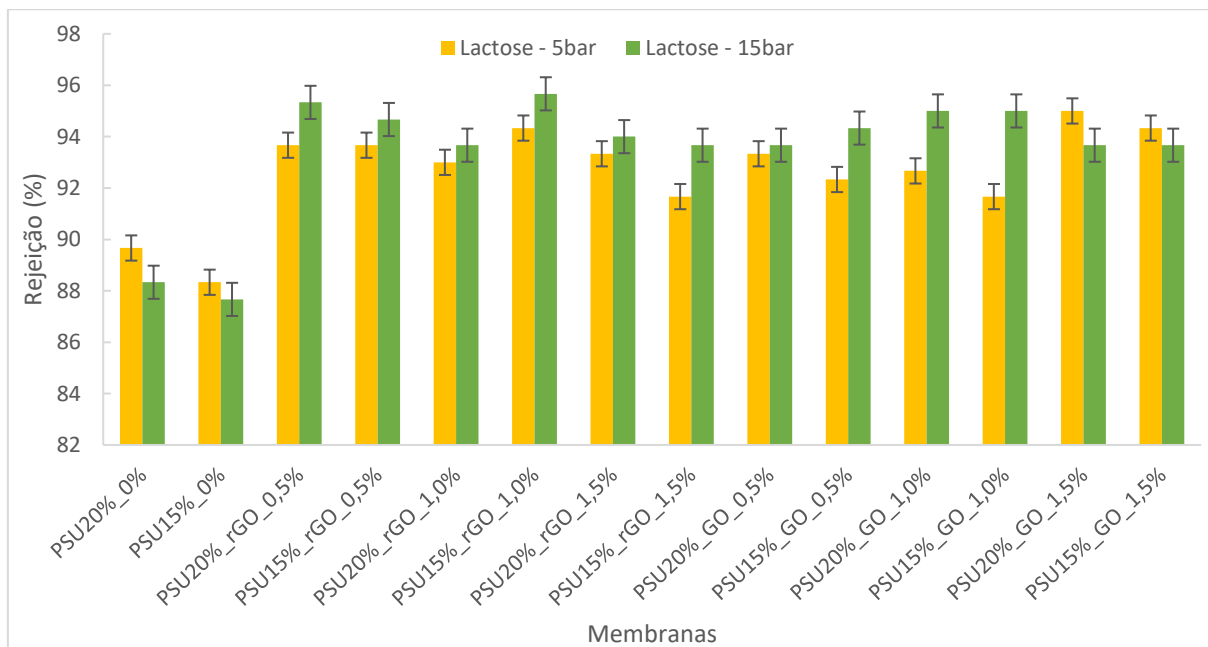


Figura 5-16 - Resultados de rejeição de lactose das membranas compósitas

Com base na regra do mecanismo de exclusão eletrostática de Donnan, a rejeição de uma membrana a esses sais inorgânicos do tipo 1:1 balanceados deve ser igual. A rejeição dos diferentes sais nas membranas foi possivelmente baseada no tamanho dos poros das membranas e na exclusão eletrostática de Donnan, entre as membranas e os íons carregados em solução (Schaep *et al.*, 1998). O efeito do pH na rejeição do soluto foi estudado por Ganesh, Isloor e Ismail (2013), usando diferentes soluções de pH. Em pH ácido, a rejeição foi menor em comparação com a rejeição em pH básico. Em pH ácido, os grupos ionizáveis se dissociam em menor grau, portanto, produzindo grupos de troca catiônica menores. Além disso, a carga criada pelos grupos com carga negativa é menor. Outra observação importante é que a membrana mostrou rejeição relativamente estável em todos os valores de pH, isso indica que as membranas preparadas eram estáveis em toda a faixa de pH (Ganesh, Isloor e Ismail, 2013). Esta é uma das principais vantagens do uso de PSU como material de membrana.

Neste trabalho, em particular, cabe a análise de potencial zeta de superfície das membranas para avaliar se a carga negativa da superfície gera um efeito de exclusão eletrostática mais forte no SO_4^{2-} do que no Cl^- . Fenômeno anormal de maior difusividade dos íons monovalentes do que a dos íons bivalentes, foi observado por Wang, *et al.*, (2016) onde, a rejeição de NaCl foi menor do que a de MgSO_4 .

Os dados de rejeição salina, associados aos de permeabilidade, fluxo, porosidade e tamanho de poros indicam que as membranas compósitas fabricadas têm propriedades intermediárias entre membranas ultrafiltração e nanofiltração. Para alta rejeição salina são reportados na literatura, principalmente, membranas compósitas com grafeno, de nanofiltração e osmose inversa (Hegab e Zou, 2015; Morelos-Gomez *et al.*, 2017), tendo em vista as características do processo de separação, tanto quanto, as das cargas GO e rGO e seletividade apresentada.

No contexto de rejeição de lactose, as membranas compósitas de PSU/GO e PSU/rGO fabricadas apresentaram valores em torno de 95%, levemente superior a membrana sem carga com 89%, apresentando tendência de acréscimo de rejeição com o aumento da pressão. Simulações de dinâmica molecular demonstram que a lactose exhibe principalmente interações de Van der Waals fracas com as camadas do

GO, o que permite que a lactose se difunda através dos nanocanais nas membranas com GO, enquanto a gordura e as proteínas são preservadas (Morelos-Gomez *et al.*, 2021).

A maior parte da lactose e das proteínas são separadas do leite usando UF e, em seguida, a lactose é separada por NF (Das *et al.*, 2016; Morelos-Gomez *et al.*, 2021). Diversas membranas comerciais de UF foram usadas para concentrar proteínas e separar a lactose. As membranas alcançaram 100% de recuperação de proteína com 10% de lactose remanescente no concentrado (Sánchez-Moya *et al.*, 2020).

Os resultados demonstraram que a utilização de GO e rGO dispersos em matriz de PSU na síntese das membranas induziram o aumento da hidrofiliabilidade, alta permeação de água, rejeição de sais e proteína similares ao exemplificado por vários estudos nos últimos anos. Por estas características as membranas fabricadas apresentam potencial de remoção da contaminante FLU, no entanto, a que se ressaltar que é difícil prever a eficiência de remoção de contaminantes fármacos devido a fatores como propriedades de contaminantes dessa natureza e das próprias membranas, como tamanho de poro, potencial zeta, massa molecular de corte e matriz de interferência (Couto, Lange e Amaral, 2018; Taheran *et al.*, 2016).

5.5.3. Rejeição de Fluoxetina

Inicialmente, efluente sintético, produzido a partir de água Mili-Q, contendo 20 mg/L de FLU, em pH neutro, foi submetido ao processo de separação por membranas, utilizando membranas de matriz mista de PSU com GO e rGO, caracterizadas como membranas de NF. Os testes foram realizados na pressão transmembrana de 600 KPa (durante 30 min $20^{\circ}\text{C} \pm 2$), sendo o permeado coletado para análise em duplicata.

Os resultados da ANOVA para a propriedade rejeição investigada é apresentada na Tabela 5-8. Cabe destacar que a interação entre os fatores é representada por “*”. Os resultados dos testes de comparações múltiplas de Tukey para os fatores e interações significativas são mostrados no Cap.10 em apêndice.

Tabela 5-8 - Resultado ANOVA da propriedade de rejeição das membranas

Fatores e interações	Rejeição p-valor
Carga (%)	<u>0,00000</u>
Material (Tipo 1/ Tipo 2)	0,066967
Polímero (%)	0,435250
Carga (%) * Material (Tipo 1/ Tipo 2)	<u>0,00000</u>
Carga (%) * Polímero (%)	<u>0,00202</u>
Material (Tipo 1/ Tipo 2) * Polímero (%)	0,715341
Carga (%) * Material (Tipo 1/ Tipo 2) * Polímero (%)	<u>0,00000</u>

Os resultados da ANOVA mostraram que o fator carga, foi influente na rejeição das membranas. O fator material apresentou p-valor de 0,06, ou seja, muito próximo do nível de significância, indicando influência no parâmetro rejeição. As interações [Carga*Material], [Carga*Polímero] e [Carga*Material*Polímero], mostraram-se significativas, ou seja, OG e rGO em seus diferentes níveis de carga, bem como, polisulfona em diferentes concentrações na matriz, produzem membranas diferentes entre si. A Tabela 5-9 apresenta os resultados médios de rejeição de FLU nas membranas.

Tabela 5-9. Rejeição média de fluoxetina 20 mg/L nas membranas compósitas.

Membrana	d_p (NM)	MWCO (DA)	Rejeição (%)
PSU20%/GO_0,5%	0,382	56,76	65,70 ± 1,42
PSU20%/GO_1,0%	0,381	56,19	65,47 ± 3,25
PSU20%/GO_1,5%	0,465	92,75	69,77 ± 0,06
PSU20%/RGO_0,5%	0,467	93,48	64,86 ± 0,03
PSU20%/RGO_1,0%	0,275	24,99	73,32 ± 1,82
PSU20%/RGO_1,5%	0,274	24,82	74,16 ± 0,39
PSU15%/GO_0,5%	0,519	121,95	81,92 ± 0,05
PSU15%/GO_1,0%	0,520	122,24	77,47 ± 1,46
PSU15%/GO_1,5%	0,641	206,84	48,60 ± 2,43
PSU15%/RGO_0,5%	0,639	205,24	59,26 ± 1,01
PSU15%/RGO_1,0%	0,357	47,96	74,71 ± 2,39
PSU15%/RGO_1,5%	0,358	48,12	81,72 ± 0,01
PSU20%_0%	0,302	34,44	34,24 ± 2,60
PSU15%_0%	0,329	38,97	33,02 ± 1,76

Nota: d_p – Diâmetro primitivo; MWCO – Massa molecular de corte

A Figura 5-17 mostra o comportamento normalizado de rejeição frente as características de tamanho das membranas.

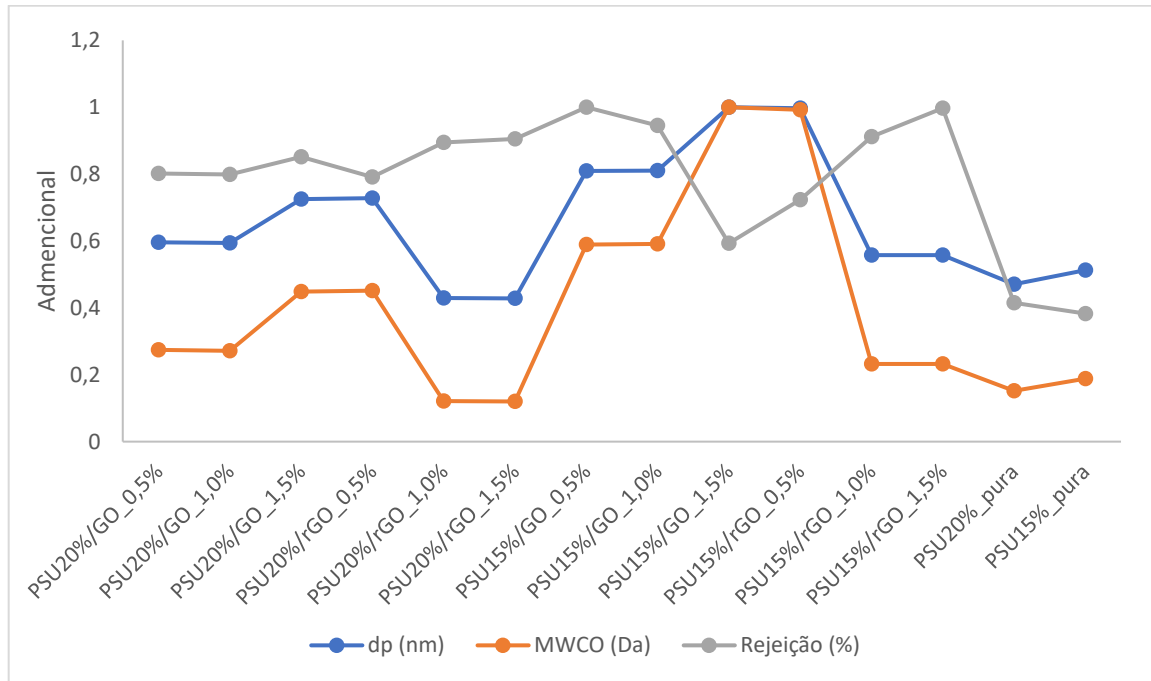


Figura 5-17. Comportamento normalizado da rejeição frente as características de tamanho/corte molecular das membranas.

O comportamento normalizado revela que ocorre redução na rejeição com o aumento do diâmetro dos poros e massa molecular de corte da membrana, efeito esperado, pois em membranas de NF ocorre fenômeno de exclusão de tamanho, associado aos efeitos eletrostáticos entre o material da membrana e o fluido filtrado.

O efeito de peneiramento molecular da membrana NF não desempenhou papel isolado, pois, a rejeição de FLU não está ligada somente a massa molecular de corte, porque o tamanho e o peso molecular (MW) da maioria dos fármacos são menores que o peso molecular de corte (MWCO) das membranas de NF. Neste caso, a massa molar da FLU é próxima da massa molar de corte da membrana de NF sintetizada (200 g. mol^{-1}). Isso leva a outros mecanismos que governam a separação de fármacos nas membranas de NF a exclusão dielétrica e efeito de Donnan, relatados por Comerton, Andrews e Bagley, (2009), Maryam *et al.* (2020), Song, Lee e Ng (2020),

Comerton *et al.* (2008); Foureaux *et al.* (2019), Shah *et al.* (2022) e Zhang *et al.* (2020b). Os valores de momentos dipolares grupos funcionais, cargas, força iônica do meio, influências de condições sazonais, operacionais e de resistência a incrustação desempenharam um papel importante na sua rejeição de fármacos e fluxo nas membranas de NF (Ahmad *et al.*, 2022; Gur-Reznik *et al.*, 2011; Vergili, 2013)

Comparadas aos resultados de (Dalbosco, 2020) que alcançou rejeição de cerca de 60% utilizando membrana de NF comercial (NF SR3 2540), em condições de teste idênticas, 600 KPa e concentração de FLU de 20 mg/L, as membranas fabricadas apresentaram resultados equivalentes ou superiores para remoção deste fármaco.

Uma pesquisa envolvendo os desempenhos operacionais e de rejeição de várias membranas de NF, em uma instalação de recuperação de água, na remoção de alguns, fármacos positivos e negativos, como carbamazepina, sulfametoxazol e atenolol. As rejeições de atenolol, carbamazepina e sulfametoxazol foram de 78,9%, 88,0% e 98,0%, respectivamente (Bellona *et al.*, 2012)

Carbamazepina, frequentemente utilizada nas comparações com FLU, pela similaridade de parâmetros (tem peso molecular e raio molecular semelhantes), no entanto, possuem propriedades distintas (hidrofobicidade e constantes de dissociação), que criam comparações interessantes. Esta, foi pesquisada por diversos autores, em efluentes sintéticos, águas naturais, filtradas e efluentes com remoções condizentes aos patamares encontrados neste estudo (Alturki *et al.*, 2010; Bellona *et al.*, 2012; Comerton *et al.*, 2008; Comerton, Andrews e Bagley, 2009; Gur-Reznik *et al.*, 2011; Nguyen *et al.*, 2013; Verliefde *et al.*, 2009).

Mesmo com as soluções de testes em pH neutro, a dissociação da Fluoxetina libera íons fluoreto (F⁻), altamente hidratado. Em seus estudos, Brião *et al.* (2019), ao avaliar a NF na remoção de fluoreto da água, mencionam que, aumentada a concentração na alimentação, NF não foi capaz de ajustar a água de forma eficiente a um nível aceitável para água potável. Além disso, avaliaram que o efeito estérico é importante para a separação do flúor em nanofiltração, devido aos seus poros serem relativamente maiores que as membranas de osmose inversa (Brião *et al.*, 2019).

Maiores concentrações na alimentação dos processos de separação por membranas, tendem a gerar menor o fluxo permeado, podendo ser atribuído ao aumento da polarização da concentração na superfície da membrana ou efeitos de adsorção, havendo maior quantidade de soluto disponível, mais partículas do contaminante podem ficar retidos na superfície da membrana, diminuindo a passagem de permeado (Abdel-Karim *et al.*, 2018). As membranas de NF são permeáveis à água, mas relativamente impermeáveis aos sais e, portanto, são adequados para separar íons, metais dissolvidos e moléculas orgânicas de baixa massa molar (Andrade *et al.*, 2017).

Diante disso, selecionou-se frente aos resultados de caracterização morfológica, de propriedades mecânicas, térmicas e de transporte, bem como, de rejeição a membrana PSU20/GO_1,0%, com desempenho intermediário para teste em menor concentração de FLU, haja vista, balanço de propriedades e avaliação de manutenção dos resultados de rejeição. Foram conduzidos testes de filtração em 600 KPa com água da torneira, contendo concentração de 1 mg/L e 5 mg/L e 20 mg/L de FLU, valor mais próximo a faixa encontrada em efluentes farmacêuticos, conforme Tabela 5-10.

Tabela 5-10. Rejeição de fluoxetina em diferentes concentrações na membrana compósita

Concentração (mg/L)	1	5	20
Rejeição (%)	56,3 ± 4,7 ^a	69,8 ± 3,8 ^a	65,47 ± 3,25 ^a
Rejeição (%) (Dalbosco, 2020)	49.9±4.7a	59.9±0.7a	56.1±2.7a

^a Indica valores estatisticamente semelhantes na mesma linha

Comparando-se os resultados obtidos com a membrana de nanofiltração comercial (NF - SR3 2540) utilizada por Dalbosco, (2020), nas concentrações supracitadas, percebe-se desempenho aprimorado em todas as concentrações testadas.

Produtos farmacêuticos podem interagir fisicamente e/ou quimicamente com o material da membrana levando à sua adsorção e potencialmente impactando sua rejeição. Em pH abaixo do pKa, como no caso da FLU, 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 e Ng, 2020)

Contudo, a NF nem sempre é um processo eficaz para a remoção de todos os compostos farmacêuticos (Couto *et al.*, 2020; Song, Lee e 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 NF e OI.

Embora o desempenho seja afetado pela exclusão de tamanho, interação eletrostática e hidrofóbica, especialmente no caso de membranas NF que possuem poros maiores, estas, podem mostrar eficiência de rejeição para uma ampla gama de fármacos incluindo a FLU. Geralmente, moléculas maiores com carga negativa e maior hidrofobicidade são rejeitadas com mais eficiência.

A maioria dos pesquisadores trabalhou em membranas prontamente disponíveis no mercado. No entanto, a síntese de membranas de matriz mista, baratas e mais hidrofílicas pode reduzir as interações hidrofóbicas das membranas com os compostos e aumentar sua rejeição. Além disso, o desenvolvimento de membranas resistentes a incrustações pode ter um grande impacto na redução dos custos operacionais.

Embora a eficiência de separação de membrana NF para os contaminantes emergentes possa variar com base na química da água, como pH e força iônica, propriedades físicas da membrana e propriedades químicas, contaminantes emergentes carregados e/ou hidrofóbicos com grande peso molecular pode ser efetivamente retido por membranas.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de processos eficientes para a remoção de CEC's do meio ambiente tornou-se uma preocupação crescente. Isso se deve aos micros e nanopoluentes, que emergem por meio de atividades antrópicas. O tratamento convencional de água é ineficiente para sua remoção efetiva. Com isso, processos de separação com membranas compósitas são uma alternativa promissora na separação de CEC's de água.

Os resultados atendem os objetivos específicos no que tange o preparo de membranas planas de matriz mista polímero – GO e rGO em diferentes condições de síntese, trazendo informações com relação aos mecanismos envolvidos em sua formação, controle da morfologia e suas implicações nas propriedades de transporte, fluxo e seletividade, bem como, caracterizações morfológicas, mecânicas, térmicas e de propriedades de transporte.

A partir das imagens microscopia, demonstrou-se os macrovazios em formato de gota e esponja, presente ao longo de toda a sessão transversal, apresentando camada seletiva, bem como, poros com diâmetros irregulares na superfície das membranas sintetizadas. Assim, as membranas apresentam uma morfologia anisotrópica típica influenciada pelo carregamento de GO e rGO, em que, este trabalho colaborou para reafirmar a eficácia da técnica de Loeb-Sourirajan para a produção de membranas porosas assimétricas.

Através do estudo sistemático empregado na etapa de produção das membranas, foi possível avaliar como diferentes combinações entre os fatores, inerentes ao método de produção, impacta os perfis morfológicos das membranas, compreendendo as influências das variáveis particulares quando avaliadas unicamente ou em sinergia, de modo a direcionar as características do produto.

Os resultados a partir das membranas fabricadas demonstram que estas alcançaram aproximadamente 50% e 95% de rejeição salina (NaCl e MgSO₄) e lactose, respectivamente. Além disso, as membranas PSU20/rGO_1,0% e PSU20/GO_1,0% sintetizadas apresentaram valores permeabilidade hidráulica de 25 e 48 L/m² h bar respetivamente, um aumento de 3 vezes em relação a membrana sem

carga de polisulfona, atingindo altos fluxos de permeado. As rejeições de fluoxetina alcançadas pelas membranas compósitas de PSU e GO e/ou rGO com melhores desempenho foram similares ou superiores as membranas comerciais de nanofiltração, usadas como base de comparação. O campo de rejeição das membranas compósitas variou de 50% a 80%, enquanto nas membranas sem carga os valores foram entre 30% e 40%, ou seja, obteve-se rejeições até 2 vezes maiores.

Ficou demonstrado que as adições de carga de GO e rGO em matriz de polisulfona são capazes de promover alterações significativas em propriedades importantes, provendo sinergia, com maior capacidade e aprimoramento na resistência mecânica, rejeição e propriedades de transporte das membranas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se em trabalhos futuros:

- O emprego das membranas em testes de filtração de longa duração para avaliar os mecanismos de separação governantes e os processos de colmatação/*fouling* destas
- Teste de rejeição das membranas compósitas em efluente real com concentrações de fármaco a nível de traço, mais comumente encontrado.
- Teste de rejeição com matriz de diferentes fármacos associados para avaliar a influência destes na rejeição.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-KARIM, A.; LEAPER, S.; ALBERTO, M.; VIJAYARAGHAVAN, A.; FAN, X.; HOLMES, S. M.; SOUAYA, E. R.; BADAWY, M. I.; GORGOJO, P. High flux and fouling resistant flat sheet polyethersulfone membranes incorporated with graphene oxide for ultrafiltration applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 789–799, 2018.

ABDELRASOUL, A.; DOAN, H.; LOHI, A. **Fouling in Membrane Filtration and Remediation Methods** *Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling* InTech, 2013.

AHMAD, A. L.; RAMLI, W. K. W.; FERNANDO, W. J. N.; DAUD, W. R. W. Effect of ethanol concentration in water coagulation bath on pore geometry of PVDF membrane for Membrane Gas Absorption application in CO₂ removal. **Separation and Purification Technology**, v. 88, p. 11–18, 2012.

AHMAD, N. N. R.; ANG, W. L.; TEOW, Y. H.; MOHAMMAD, A. W.; HILAL, N. Nanofiltration membrane processes for water recycling, reuse and product recovery within various industries: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 45, p. 102478, fev. 2022.

AHMADIMANESH, M.; ABBASZADEGAN, M. R.; HEDAYATI, N.; YAZDIAN-ROBATI, R.; JAMIALAHMADI, T.; SAHEBKAR, A. A Systematic Review on the Genotoxic Effects of Selective Serotonin Reuptake Inhibitors. *Em: [s.l: s.n.]*. p. 115–124.

AHMADIMANESH, M.; BALARASTAGHI, S.; RASHEDINIA, M.; YAZDIAN-ROBATI, R. A systematic review on the genotoxic effect of serotonin and norepinephrine

reuptake inhibitors (SNRIs) antidepressants. **Psychopharmacology**, v. 237, n. 7, p. 1909–1915, 11 jul. 2020.

AHN, J.; CHUNG, W.-J.; PINNAU, I.; GUIVER, M. D. Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 314, n. 1–2, p. 123–133, 30 abr. 2008.

AIMAR, PIERRE; BACCHIN, PATRICE; MAUREL, ALAIN. Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT). *Em: Opérations unitaires : techniques séparatives sur membranes*. 2. ed. [s.l.] Techniques De L'ingénieur, 2017. p. 17–22.

AKIN, I.; ZOR, E.; BINGOL, H.; ERSOZ, M. 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.

ALI, M. E. A.; WANG, L.; WANG, X.; FENG, X. Thin film composite membranes embedded with graphene oxide for water desalination. **Desalination**, v. 386, p. 67–76, 2016.

ALI, S.; REHMAN, S. A. U.; LUAN, H.-Y.; FARID, M. U.; HUANG, H. 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. J. S.; KORI, N. EL; MELIÁN-MARTEL, N.; RÍO-GAMERO, B. DEL. Removal of ciprofloxacin from seawater by reverse osmosis. **Journal of Environmental Management**, v. 217, p. 337–345, 2018.

ALTURKI, A. A.; TADKAEW, N.; MCDONALD, J. A.; KHAN, S. J.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications. **Journal of Membrane Science**, v. 365, n. 1–2, p. 206–215, dez. 2010.

ALZHRANI, S.; MOHAMMAD, A. W. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, n. C, p. 107–133, 2014.

ANAND, A.; UNNIKRISSHANNAN, B.; MAO, J.-Y. Y.; LIN, H.-J. J.; HUANG, C.-C. C. Graphene-based nanofiltration membranes for improving salt rejection, water flux and antifouling—A review. **Desalination**, v. 429, n. December 2017, p. 119–133, 2018.

ANAND, A.; UNNIKRISSHANNAN, B.; WEI, S.-C.; CHOU, C. P.; ZHANG, L.-Z.; HUANG, C.-C. Graphene oxide and carbon dots as broad-spectrum antimicrobial agents – a minireview. **Nanoscale Horizons**, v. 4, n. 1, p. 117–137, 2019.

ANSARI, S.; KELARAKIS, A.; ESTEVEZ, L.; GIANNELIS, E. P. Oriented Arrays of Graphene in a Polymer Matrix by in situ Reduction of Graphite Oxide Nanosheets. **Small**, v. 6, n. 2, p. 205–209, 18 jan. 2010.

AQUINO, S. F. DE; BRANDT, E. M. F.; LEMOS CHERNICHARO, C. A. DE; AQUINO, S. F. DE; BRANDT, E. M. F.; LEMOS CHERNICHARO, C. A. DE. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013.

AROON, M. A.; ISMAIL, A. F.; MONTAZER-RAHMATI, M. M.; MATSUURA, T. Morphology and permeation properties of polysulfone membranes for gas separation: Effects of non-solvent additives and co-solvent. **Separation and Purification Technology**, 2010.

ARSAND, J. B.; HOFF, R. B.; JANK, L.; BUSSAMARA, R.; DALLEGRAVE, A.; BENTO, F. M.; KMETZSCH, L.; FALÇÃO, D. A.; CARMO RUARO PERALBA, M. DO; ARAUJO GOMES, A. DE; PIZZOLATO, T. M. Presence of antibiotic resistance genes and its association with antibiotic occurrence in Dilúvio River in southern Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 738, p. 139781, 2020.

BADRINEZHAD, L.; GHASEMI, S.; AZIZIAN-KALANDARAGH, Y.; NEMATOLLAHZADEH, A. Preparation and characterization of polysulfone/graphene

oxide nanocomposite membranes for the separation of methylene blue from water. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 2, p. 469–484, 2018.

BAI, X.; LUTZ, A.; CARROLL, R.; KETELES, K.; DAHLIN, K.; MURPHY, M.; NGUYEN, D. Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds. **Chemosphere**, v. 200, p. 133–142, 2018.

BAKANGURA, E.; WU, L.; GE, L.; YANG, Z.; XU, T. Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 57, p. 103–152, jun. 2016.

BAKER, RICHARD. W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. [s.l.] John While & Sons, Ltd, 2004.

BAROÑA, G. N. B.; LIM, J.; CHOI, M.; JUNG, B. Interfacial polymerization of polyamide-aluminosilicate SWNT nanocomposite membranes for reverse osmosis. **Desalination**, v. 325, p. 138–147, 2013.

BATTAGLIN, W. A.; BRADLEY, P. M.; IWANOWICZ, L.; JOURNEY, C. A.; WALSH, H. L.; BLAZER, V. S. Pharmaceuticals, hormones, pesticides, and other bioactive contaminants in water, sediment, and tissue from Rocky Mountain National Park, 2012–2013. **Science of The Total Environment**, v. 643, p. 651–673, 2018.

BAUER, S.; MONK, C.; ANSORGE, M.; GYAMFI, C.; MYERS, M. Impact of antenatal selective serotonin reuptake inhibitor exposure on pregnancy outcomes in mice. **American Journal of Obstetrics and Gynecology**, v. 203, n. 4, p. 375.e1-375.e4, out. 2010.

BELLONA, C.; HEIL, D.; YU, C.; FU, P.; DREWES, J. E. The pros and cons of using nanofiltration in lieu of reverse osmosis for indirect potable reuse applications. **Separation and Purification Technology**, v. 85, p. 69–76, fev. 2012.

BENFIELD, P.; HEEL, R. C.; LEWIS, S. P. Fluoxetine. **Drugs**, v. 32, n. 6, p. 481–508, 1986.

BLANCO, J.-F.; SUBLET, J.; NGUYEN, Q. T.; SCHAETZEL, P. 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.

BODZEK, M.; KONIECZNY, K.; RAJCA, M. Membranes in water and wastewater disinfection – review. **Archives of Environmental Protection**, v. 45, n. 1, p. 3–18, 2019.

BORRELY, S. I.; CAMINADA, S. M. L.; PONEZI, A. N.; SANTOS, D. R.; SILVA, V. H. O. Contaminação das águas por resíduos de medicamentos: ênfase ao cloridrato de fluoxetina. **O Mundo da Saúde**, v. 36, n. 4, p. 556–563, 30 dez. 2012.

BRANDT, E. M. F.; AQUINO, S. F. DE; BASTOS, R. K. X. **Revisão do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde (antiga Portaria MS Nº 2914 / 2011) Padrão de Potabilidade e Planos de Amostragem Substâncias Químicas – Fármacos e Desreguladores Endócrinos Subsídios**. Disponível em: <<https://www.google.com/search?client=firefox-b-d&q=Revisão+do+Anexo+XX+da+Portaria+de+Consolidação+no+5+de+28+de+setembro+de+2017+do+Ministério+da+Saúde+%28antiga+Portaria+MS+Nº+2914%2F2011%29>>. Acesso em: 21 set. 2021.

BRIÃO, V. B.; VIEIRA SALLA, A. C.; MIORANDO, T.; HEMKEMEIER, M.; CADORE FAVARETTO, D. P. Water recovery from dairy rinse water by reverse osmosis: Giving value to water and milk solids. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 140, p. 313–323, jan. 2019.

BROOKS, B. W.; FORAN, C. M.; RICHARDS, S. M.; WESTON, J.; TURNER, P. K.; STANLEY, J. K.; SOLOMON, K. R.; SLATTERY, M.; POINT, T. W. LA. Aquatic ecotoxicology of fluoxetine. **Toxicology Letters**, v. 142, n. 3, p. 169–183, maio 2003.

BU, Q.; WANG, B.; HUANG, J.; DENG, S.; YU, G. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 262, p. 189–211, 2013.

BULTE, A. M. W.; NAAFS, E. M.; EETEN, F. VAN; MULDER, M. H. V; SMOLDERS, C. A.; STRATHMANN, H. Equilibrium thermodynamics of the ternary membrane-forming system nylon, formic acid and water. **Polymer**, v. 37, n. 9, p. 1647–1655, 1996.

BYUN, J. Emerging Frontiers of Graphene in Biomedicine. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 25, n. 2, p. 145–151, 2015.

CANTARUTTI, A.; MERLINO, L.; GIAQUINTO, C.; CORRAO, G. Use of antidepressant medication in pregnancy and adverse neonatal outcomes: A population-based investigation. **Pharmacoepidemiology and Drug Safety**, v. 26, n. 9, p. 1100–1108, set. 2017.

CAPODAGLIO, A. G. Critical Perspective on Advanced Treatment Processes for Water and Wastewater: AOPs, ARPs, and AORPs. **Applied Sciences**, v. 10, n. 13, p. 4549, 2020.

CARVALHO FIM, F. DE; RADAELLI, G.; AZAMBUJA, D. S.; GALLAND, G. B. Comparação entre Nanocompósitos de Polietileno/Nanotubos de Carbono e Polietileno/Nanolâminas de Grafeno Obtidos por Polimerização In Situ. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 3, p. 373–380, 2014.

CARVALHO, R. B. **Fibras ocas compostas para nanofiltração e osmose inversa preparadas pela técnica de precipitação por imersão de duas soluções poliméricas extrusadas simultaneamente.**, 2005.

CATTERSON, M. L.; PRESKORN, S. H. Pharmacokinetics of Selective Serotonin Reuptake Inhibitors: Clinical Relevance. **Pharmacology & Toxicology**, v. 78, n. 4, p. 203–208, 1996.

CELIK, E.; PARK, H.; CHOI, HYEONGYU; CHOI, HEECHUL. Carbon nanotube blended polyethersulfone membranes for fouling control in water treatment. **Water Research**, v. 45, n. 1, p. 274–282, 2011.

CHAFI, S.; AZZOUZ, A.; BALLESTEROS, E. Occurrence and distribution of endocrine disrupting chemicals and pharmaceuticals in the river Bouregreg (Rabat, Morocco). **Chemosphere**, v. 287, p. 132202, jan. 2022.

CHAU, J.; SIRKAR, K. K.; PENNISI, K. J.; VASEGHI, G.; DERDOUR, L.; COHEN, B. Novel perfluorinated nanofiltration membranes for isolation of pharmaceutical compounds. **Separation and Purification Technology**, v. 258, p. 117944, mar. 2021.

CHEN, L.; JIANG, H.; LI, Y.; ZIMBA, B. L.; YU, X.; CHEN, C.; XIONG, G.; WU, Q. Influences on mechanical properties of chitosan nanofibrous membranes induced by incorporating graphene oxide nanosheets. **Materials Research Express**, v. 6, n. 7, p. 75404, 2019.

CHEN, S. C.; AMY, G. L.; CHUNG, T. S. Membrane fouling and anti-fouling strategies using RO retentate from a municipal water recycling plant as the feed for osmotic power generation. **Water Research**, v. 88, p. 144–155, 2016.

CHEN, Y.; LIN, M.; ZHUANG, D. Wastewater treatment and emerging contaminants: Bibliometric analysis. **Chemosphere**, v. 297, p. 133932, jun. 2022.

CHEW, C. M.; AROUA, M. K.; HUSSAIN, M. A.; ISMAIL, W. M. Z. W. Practical performance analysis of an industrial-scale ultrafiltration membrane water treatment plant. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 46, p. 132–139, 2015.

CHOI, J.-H.; JEGAL, J.; KIM, W.-N. Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 284, n. 1–2, p. 406–415, 1 nov. 2006.

CIESIELSKI, A.; SAMORÌ, P. Grapheneviasonication assisted liquid-phase exfoliation. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 1, p. 381–398, 2014.

COMERTON, A. M.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, D. M. The influence of natural organic matter and cations on the rejection of endocrine disrupting and

pharmaceutically active compounds by nanofiltration. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 613–622, fev. 2009.

COMERTON, A. M.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, D. M.; HAO, C. The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties. **Journal of Membrane Science**, v. 313, n. 1–2, p. 323–335, abr. 2008.

CORCORAN, J.; WINTER, M. J.; TYLER, C. R. Pharmaceuticals in the aquatic environment: A critical review of the evidence for health effects in fish. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 40, n. 4, p. 287–304, 15 abr. 2010.

CORREA, S. A.; DIAZ-DROGUETT, D. E.; GALLAND, G. B.; MARASCHIN, T. G.; BASSO, N. D. S.; DOGAN, F.; ROJAS, R. S. Modification of rGO by B(C₆F₅)₃ to generated single-site Lewis Acid rGO-O-B(C₆F₅)₂ as co activator of nickel complex, to produce highly disperse rGO-PE nanocomposite. **Applied Catalysis A: General**, v. 580, p. 149–157, 2019.

COUTO, C. F.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. 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.

COUTO, C. F.; SANTOS, A. V.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C.; ANDRADE, L. H. DE; FOUREAUX, A. F. S.; FERNANDES, B. S. 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, fev. 2020.

DAER, S.; KHARRAZ, J.; GIWA, A.; HASAN, S. W. Recent applications of nanomaterials in water desalination: A critical review and future opportunities. **Desalination**, v. 367, p. 37–48, 2015.

DALBOSCO, T. **Avaliação da tecnologia de membranas na remoção do contaminante emergente Fluoxetina em amostras de água.** Passo Fundo: Universidade de Passo Fundo, dez. 2020.

DALBOSCO, T.; FRIEDRICH, M. T.; SANTOS, G. C.; MORAES, G. O.; BANDEIRA, N. M. G.; BRIÃO, V. B. Diffusion of fluoxetine through a reverse osmosis membrane. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 212, p. 267–275, 2021.

DAS, B.; SARKAR, S.; SARKAR, A.; BHATTACHARJEE, S.; BHATTACHARJEE, C. Recovery of whey proteins and lactose from dairy waste: A step towards green waste management. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 101, p. 27–33, maio 2016.

DAWAS-MASSALHA, A.; GUR-REZNIK, S.; LERMAN, S.; SABBAH, I.; DOSORETZ, C. G. Co-metabolic oxidation of pharmaceutical compounds by a nitrifying bacterial enrichment. **Bioresource Technology**, v. 167, p. 336–342, 2014.

DEPAN, D.; SHAH, J. S.; MISRA, R. D. K. Degradation mechanism and increased stability of chitosan-based hybrid scaffolds cross-linked with nanostructured carbon: Process–structure–functional property relationship. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 11, p. 2331–2339, 2013.

DHANGAR, K.; KUMAR, M. Tricks and tracks in removal of emerging contaminants from the wastewater through hybrid treatment systems: A review. **Science of The Total Environment**, v. 738, p. 140320, 2020.

DINADAYALANE, T. C.; LESZCZYNSKA, D.; LESZCZYNSKI*, J. **Chapter 1. Graphene: Properties, Biomedical Applications and Toxicity** **RSC Nanoscience and Nanotechnology**. Royal Society of Chemistry, , 2012.

ELSEDAWI, B. F.; HUSSEIN, Y.; SABRY, M. A.; AZIZ, J. A. Effect of fluoxetine on the testes of adult albino rats and the possible protective role of curcumin. **Anatomical Science International**, v. 96, n. 2, p. 187–196, 14 mar. 2021.

ESFAHANI, M. R. *et al.* Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications. **Separation and Purification Technology**, v. 213, p. 465–499, 2019a.

_____. Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications. **Separation and Purification Technology**, v. 213, p. 465–499, jul. 2019b.

EZUGBE, E. O.; RATHILAL, S. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. **Membranes**, v. 10, n. 5, p. 89, 2020.

FAST, S. A.; GUDE, V. G.; TRUAX, D. D.; MARTIN, J.; MAGBANUA, B. S. A Critical Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Emerging Contaminants Removal. **Environmental Processes**, v. 4, n. 1, p. 283–302, 2017.

FERREIRA, A. P. Environmental Investigation of Psychiatric Pharmaceuticals: Guandu River, Rio De Janeiro State, Southeast Brazil. **Journal of Chemical Health Risks**, v. 4, n. 3, p. 25 – 32, 2014.

FILHO, R. W. R.; SANTOS, R. L.; VIEIRA, E. M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 3, p. 283–288, 2007.

FINI, M. N.; MADSEN, H. T.; MUFF, J. 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.

FOUREAUX, A. F. S.; REIS, E. O.; LEBRON, Y.; MOREIRA, V.; SANTOS, L. V.; AMARAL, M. S.; LANGE, L. C. Rejection of pharmaceutical compounds from surface water by nanofiltration and reverse osmosis. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 171–179, abr. 2019.

FRYCZKOWSKA, B.; MACHNICKA, A.; BINIAŚ, D.; ŚLUSARCZYK, C.; FABIA, J. 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, 2020.

FURSDON, J. B.; MARTIN, J. M.; BERTRAM, M. G.; LEHTONEN, T. K.; WONG, B. B. M. The pharmaceutical pollutant fluoxetine alters reproductive behaviour in a fish independent of predation risk. **Science of The Total Environment**, v. 650, p. 642–652, 2019.

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

GANIYU, S. O.; HULLEBUSCH, E. D. VAN; CRETIN, M.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. 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, dez. 2015.

GAO, W.; LIANG, H.; MA, J.; HAN, M.; CHEN, Z.; HAN, Z.; LI, G. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. **Desalination**, v. 272, n. 1–3, p. 1–8, maio 2011.

GARCIA-IVARS, J.; DURÁ-MARÍA, J.; MOSCARDÓ-CARREÑO, C.; CARBONELL-ALCAINA, C.; ALCAINA-MIRANDA, M.-I.; IBORRA-CLAR, M.-I. 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, 2017.

GARCIA-IVARS, J.; IBORRA-CLAR, M.-I.; MASSELLA, M.; CARBONELL-ALCAINA, C.; ALCAINA-MIRANDA, M.-I. Removal of pharmaceutically active compounds by using low-pressure membrane processes. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 69, p. 252–260, 2017.

GARCIA-IVARS, J.; MARTELLA, L.; MASSELLA, M.; CARBONELL-ALCAINA, C.; ALCAINA-MIRANDA, M.-I.; IBORRA-CLAR, M.-I. Nanofiltration as tertiary treatment method for removing trace pharmaceutically active compounds in wastewater from wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 125, p. 360–373, 2017.

GHANDASHTANI, M. B.; ASHTIANI, F. Z.; KARIMI, M.; FOULADITAJAR, A. A novel approach to fabricate high performance nano-SiO₂ embedded PES membranes for microfiltration of oil-in-water emulsion. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 393–402, 2015.

GIRARD, B.; FUKUMOTO, L. R. Membrane Processing of Fruit Juices and Beverages: A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 40, n. 2, p. 91–157, mar. 2000.

GOH, P. S.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A. F.; HILAL, N. Recent trends in membranes and membrane processes for desalination. **Desalination**, v. 391, p. 43–60, 2016.

GOH, P. S. S.; ISMAIL, A. F. F. A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. **Desalination**, v. 434, n. July, p. 0–1, 2017.

GUEDES-ALONSO, R.; MONTESDEOCA-ESPONDA, S.; HERRERA-MELIÁN, J. A.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, R.; OJEDA-GONZÁLEZ, Z.; LANDÍVAR-ANDRADE, V.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRÍGUEZ, J. J. Pharmaceutical and personal care product residues in a macrophyte pond-constructed wetland treating wastewater from a university campus: Presence, removal and ecological risk assessment. **Science of The Total Environment**, v. 703, p. 135596, 2020.

GUILLEN, G. R.; PAN, Y.; LI, M.; HOEK, E. M. V. Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 7, p. 3798–3817, 2011.

GUO, H.; LI, X.; LI, B.; WANG, J.; WANG, S. Thermal conductivity of graphene/poly(vinylidene fluoride) nanocomposite membrane. **Materials & Design**, v. 114, p. 355–363, 2017.

GUO, J.; FARID, M. U.; LEE, E.-J.; YAN, D. Y.-S.; JEONG, S.; AN, A. K. 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, 2018.

GUR-REZNIK, S.; KOREN-MENASHE, I.; HELLER-GROSSMAN, L.; RUFEL, O.; DOSORETZ, C. G. Influence of seasonal and operating conditions on the rejection of pharmaceutical active compounds by RO and NF membranes. **Desalination**, v. 277, n. 1–3, p. 250–256, ago. 2011.

GUSSEME, B. DE; PYCKE, B.; HENNEBEL, T.; MARCOEN, A.; VLAEMINCK, S. E.; NOPPE, H.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. Biological removal of 17 α -ethinylestradiol by a nitrifier enrichment culture in a membrane bioreactor. **Water Research**, v. 43, n. 9, p. 2493–2503, 2009.

GUST, M.; BURONFOSSE, T.; GIAMBERINI, L.; RAMIL, M.; MONS, R.; GARRIC, J. Effects of fluoxetine on the reproduction of two prosobranch mollusks: *Potamopyrgus antipodarum* and *Valvata piscinalis*. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 2, p. 423–429, fev. 2009.

HABERT, A. C. **Processos de separação por membranas**. Vol. 3 ed. [s.l.] E-papers, 2006.

HAN, N.; HUANG, G.; AN, C.; ZHAO, S.; YAO, Y.; FU, H.; LI, W. Removal of Sulfonated Humic Acid through a Hybrid Electrocoagulation–Ultrafiltration Process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 21, p. 5793–5801, 2015.

HAN, W.; WU, Z.; LI, Y.; WANG, Y. Graphene family nanomaterials (GFNs)—promising materials for antimicrobial coating and film: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 1022–1037, 2019.

HARMER, C. J.; DUMAN, R. S.; COWEN, P. J. How do antidepressants work? New perspectives for refining future treatment approaches. **The Lancet Psychiatry**, v. 4, n. 5, p. 409–418, 2017.

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

HENRY, T. B.; BLACK, M. C. Acute and Chronic Toxicity of Fluoxetine (Selective Serotonin Reuptake Inhibitor) in Western Mosquitofish. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 54, n. 2, p. 325–330, fev. 2008.

HERRERA-ALONSO, M.; ABDALA, A. A.; MCALLISTER, M. J.; AKSAY, I. A.; PRUD'HOMME, R. K. Intercalation and Stitching of Graphite Oxide with Diaminoalkanes. **Langmuir**, v. 23, n. 21, p. 10644–10649, 2007.

HIEMKE, C.; HÄRTTER, S. Pharmacokinetics of selective serotonin reuptake inhibitors. **Pharmacology & Therapeutics**, v. 85, n. 1, p. 11–28, 2000.

HOUWING, D. J.; STAAL, L.; SWART, J. M.; RAMSTEIJN, A. S.; WÖHR, M.; BOER, S. F. DE; OLIVIER, J. D. A. Subjecting Dams to Early Life Stress and Perinatal Fluoxetine Treatment Differentially Alters Social Behavior in Young and Adult Rat Offspring. **Frontiers in Neuroscience**, v. 13, 12 mar. 2019.

IDIL MOUHOUMED, E.; SZYMCZYK, A.; SCHÄFER, A.; PAUGAM, L.; LA, Y. H. Physico-chemical characterization of polyamide NF/RO membranes: Insight from streaming current measurements. **Journal of Membrane Science**, v. 461, p. 130–138, jul. 2014.

IGBINIGUN, E.; FENNELL, Y.; MALAISAMY, R.; JONES, K. L.; MORRIS, V. Graphene oxide functionalized polyethersulfone membrane to reduce organic fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 514, p. 518–526, 2016.

INDHERJITH, S.; KARTHIKEYAN, S.; MONICA, J. H. R.; KUMAR, K. K. Graphene oxide and 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, M.; PANDELE, A. M.; CRICA, L.; PILAN, L. Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide. **Composites Part B: Engineering**, v. 59, p. 133–139, 2014.

IONITA, M.; VASILE, E.; CRICA, L. E.; VOICU, S. I.; PANDELE, A. M.; DINESCU, S.; PREDOIU, L.; GALATEANU, B.; HERMENEAN, A.; COSTACHE, M. Synthesis, characterization and in vitro studies of polysulfone/graphene oxide composite membranes. **Composites Part B: Engineering**, v. 72, p. 108–115, 2015.

ISMAIL, A. F.; LAI, P. Y. 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.

JARIA, G.; CALISTO, V.; GIL, M. V.; OTERO, M.; ESTEVES, V. I. Removal of fluoxetine from water by adsorbent materials produced from paper mill sludge. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 448, p. 32–40, 2015.

JI, Y.; QIAN, W.; YU, Y.; AN, Q.; LIU, L.; ZHOU, Y.; GAO, C. Recent developments in nanofiltration membranes based on nanomaterials. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 11, p. 1639–1652, 2017.

JIANG, S.; LI, Y.; LADEWIG, B. P. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. **Science of The Total Environment**, v. 595, p. 567–583, 2017.

JIANG, Y.; ZENG, Q.; BISWAS, P.; FORTNER, J. D. Graphene oxides as nanofillers in polysulfone ultrafiltration membranes: Shape matters. **Journal of Membrane Science**, v. 581, p. 453–461, jul. 2019.

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

JOHNSON, D. W.; DOBSON, B. P.; COLEMAN, K. S. A manufacturing perspective on graphene dispersions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 20, n. 5–6, p. 367–382, 2015.

JONES, O. A. H.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J. N. Potential Ecological and Human Health Risks Associated With the Presence of Pharmaceutically Active Compounds in the Aquatic Environment. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 34, n. 4, p. 335–350, 5 jan. 2004.

KABBANI, H. M.; AL-HINDI, M.; AYOUB, G. M.; AHMAD, M. N. 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, set. 2021.

KARKOOTI, A.; YAZDI, A. Z.; CHEN, P.; MCGREGOR, M.; NAZEMIFARD, N.; SADRZADEH, M. Development of advanced nanocomposite membranes using graphene nanoribbons and nanosheets for water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 560, p. 97–107, 2018.

KHALIL, A. M. E.; MEMON, F. A.; TABISH, T. A.; SALMON, D.; ZHANG, S.; BUTLER, D. Nanostructured porous graphene for efficient removal of emerging contaminants (pharmaceuticals) from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 398, p. 125440, 2020.

KIM, S.; CHU, K. H.; AL-HAMADANI, Y. A. J.; PARK, C. M.; JANG, M.; KIM, D.-H.; YU, M.; HEO, J.; YOON, Y. Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 896–914, 2018.

KOCHKODAN, V.; JOHNSON, D. J.; HILAL, N. Polymeric membranes: Surface modification for minimizing (bio)colloidal fouling. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 206, p. 116–140, 2014.

KOENIG, S. P.; WANG, L.; PELLEGRINO, J.; BUNCH, J. S. Selective molecular sieving through porous graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 7, n. 11, p. 728–732, 2012.

KÖHLER, M. H.; BORDIN, J. R.; BARBOSA, M. 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.

KONG, F.; LIU, Q.; DONG, L.; ZHANG, T.; WEI, Y.; CHEN, J.; WANG, Y.; GUO, C. Rejection of pharmaceuticals by graphene oxide membranes: Role of crosslinker and rejection mechanism. **Journal of Membrane Science**, v. 612, p. 118338, out. 2020.

KOSTICH, M. S.; BATT, A. L.; LAZORCHAK, J. M. Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation. **Environmental Pollution**, v. 184, p. 354–359, 2014.

KUCERA, J. **Reverse Osmosis, Industrial Applications and Processes**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

KUTTIANI ALI, J.; ABI JAOUDE, M.; ALHSEINAT, E. Polyimide ultrafiltration membrane embedded with reline-functionalized nanosilica for the remediation of pharmaceuticals in water. **Separation and Purification Technology**, v. 266, p. 118585, jul. 2021.

LALIA, B. S.; KOCHKODAN, V.; HASHAIKEH, R.; HILAL, N. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. **Desalination**, v. 326, p. 77–95, 2013.

LEE, JAEWOO; CHAE, H.-R.; WON, Y. J.; LEE, K.; LEE, C.-H.; LEE, H. H.; KIM, I.-C.; LEE, JONG-MIN. Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 448, p. 223–230, dez. 2013.

LEE, K. P.; ARNOT, T. C.; MATTIA, D. 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.

LI, W. C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. **Environmental Pollution**, v. 187, p. 193–201, 2014.

LI, Y. Q.; XI, D. L.; FAN, S. L. Preparation and Characterization of Novel Hollow Fiber Membrane with Multicomponent Polymeric Materials. **Advanced Materials Research**, v. 534, p. 8–12, 2012.

LIANG, J.; HUANG, Y.; ZHANG, L.; WANG, Y.; MA, Y.; GUO, T.; CHEN, Y. Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 14, p. 2297–2302, 24 jul. 2009.

LIAO, L.; PENG, H.; LIU, Z. Chemistry Makes Graphene beyond Graphene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 35, p. 12194–12200, 2014.

LIAO, Y.; LOH, C.-H.; TIAN, M.; WANG, R.; FANE, A. G. 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.; O. GEAQUINTO, L. R. DE; NICOLINI, J. V.; FIGUEIREDO, N. G.; CHIAPETTA, S. C.; HABERT, A. C.; YOKOYAMA, L. 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.

LISHMAN, L.; SMYTH, S. A.; SARAFIN, K.; KLEYWEGT, S.; TOITO, J.; PEART, T.; LEE, B.; SERVOS, M.; BELAND, M.; SETO, P. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. **Science of The Total Environment**, v. 367, n. 2–3, p. 544–558, ago. 2006.

LISTER, A.; REGAN, C.; ZWOL, J. VAN; KRAAK, G. VAN DER. Inhibition of egg production in zebrafish by fluoxetine and municipal effluents: A mechanistic evaluation. **Aquatic Toxicology**, v. 95, n. 4, p. 320–329, 13 dez. 2009.

LIU, J.-L.; WONG, M.-H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China. **Environment International**, v. 59, p. 208–224, 2013.

LU, J.; WU, Y.; LIN, X.; GAO, J.; DONG, H.; CHEN, L.; QIN, Y.; WANG, L.; YAN, Y. Anti-fouling and thermosensitive ion-imprinted nanocomposite membranes based on grapheme oxide and silicon dioxide for selectively separating europium ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, p. 244–253, 2018.

LUO, J.; DING, L.; CHEN, X.; WAN, Y. Desalination of soy sauce by nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 66, n. 3, p. 429–437, maio 2009.

M. T. SCHNEIDER; R P.; TSUTIYA. **Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso**. 1. ed. [s.l: s.n.].

MA, J.; GUO, X.; YING, Y.; LIU, D.; ZHONG, C. Composite ultrafiltration membrane tailored by MOF@GO with highly improved water purification performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 890–898, 2017.

MADAENI, S. S.; RAHIMPOUR, A. Effect of type of solvent and non-solvents on morphology and performance of polysulfone and polyethersulfone ultrafiltration membranes for milk concentration. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 16, n. 10, p. 717–724, 2005.

MADIMA, N.; MISHRA, S. B.; INAMUDDIN, I.; MISHRA, A. K. Carbon-based nanomaterials for remediation of organic and inorganic pollutants from wastewater. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 4, p. 1169–1191, 2020.

MAMO, J.; GARCÍA-GALÁN, M. J.; STEFANI, M.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D.; MONCLÚS, H.; RODRIGUEZ-RODA, I.; COMAS, J. Fate of

pharmaceuticals and their transformation products in integrated membrane systems for wastewater reclamation. **Chemical Engineering Journal**, v. 331, p. 450–461, 2018.

MARASCHIN, T. G. **Preparação de Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido e Dispersão em Matriz Polimérica Biodegradável**, 2016.

MARASCHIN, T. G.; SILVA CORREA, R. DA; RODRIGUES, L. F.; BALZARETTI, N. M.; MALMONGE, J. A.; GALLAND, G. B.; SOUZA BASSO, N. R. DE. Chitosan Nanocomposites with Graphene-Based Filler. **Materials Research**, v. 22, n. suppl 1, p. 20180829, 2019.

MARASCHIN, T. G.; VILAR, S. C.; EBERHARDT, D.; FEIL, A. F.; MALMONGE, J. A.; GESHEV, J.; GALLAND, G. B.; SOUZA BASSO, N. R. DE. Reduced graphene oxide decorated with Ni-Fe-Mo permalloy obtained by sputtering. **Materials Today Communications**, v. 26, p. 102110, mar. 2021.

MARTINEZ, R.; VERA-CHANG, M. N.; HADDAD, M.; ZON, J.; NAVARRO-MARTIN, L.; TRUDEAU, V. L.; MENNIGEN, J. A. Developmental fluoxetine exposure in zebrafish reduces offspring basal cortisol concentration via life stage-dependent maternal transmission. **PLOS ONE**, v. 14, n. 2, p. e0212577, 21 fev. 2019.

MARUYA, K. A.; DODDER, N. G.; SENGUPTA, A.; SMITH, D. J.; LYONS, J. M.; HEIL, A. T.; DREWES, J. E. Multimedia screening of contaminants of emerging concern (CECS) in coastal urban watersheds in southern California (USA). **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, n. 8, p. 1986–1994, 2016.

MARYAM, B.; BUSCIO, V.; ODABASI, S. U.; BUYUKGUNGOR, H. A study on behavior, interaction and rejection of Paracetamol, Diclofenac and Ibuprofen (PhACs) from wastewater by nanofiltration membranes. **Environmental Technology & Innovation**, v. 18, p. 100641, maio 2020.

MENG, N.; PRIESTLEY, R. C. E.; ZHANG, Y.; WANG, H.; ZHANG, X. 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.

MENNIGEN, J. A.; LADO, W. E.; ZAMORA, J. M.; DUARTE-GUTERMAN, P.; LANGLOIS, V. S.; METCALFE, C. D.; CHANG, J. P.; MOON, T. W.; TRUDEAU, V. L. Waterborne fluoxetine disrupts the reproductive axis in sexually mature male goldfish, *Carassius auratus*. **Aquatic Toxicology**, v. 100, n. 4, p. 354–364, nov. 2010.

MENNIGEN, J. A.; STROUD, P.; ZAMORA, J. M.; MOON, T. W.; TRUDEAU, V. L. Pharmaceuticals as Neuroendocrine Disruptors: Lessons Learned from Fish on Prozac. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B**, v. 14, n. 5–7, p. 387–412, jul. 2011.

MENNIGEN, J. A.; ZAMORA, J. M.; CHANG, J. P.; TRUDEAU, V. L. Endocrine disrupting effects of waterborne fluoxetine exposure on the reproductive axis of female goldfish, *Carassius auratus*. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 202, p. 70–78, nov. 2017.

MOHAMMED, S.; M. HEGAB, H.; OU, R. Nanofiltration performance of glutaraldehyde crosslinked graphene oxide-cellulose nanofiber membrane. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 183, p. 1–12, jul. 2022.

MOHAPATRA, D. P.; KIRPALANI, D. M. Advancement in treatment of wastewater: Fate of emerging contaminants. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 10, p. 2621–2631, 2019.

MOKKAPATI, V. R. S. S.; KOSEOGLU-IMER, D. Y.; YILMAZ-DEVECI, N.; MIJAKOVIC, I.; KOYUNCU, I. Membrane properties and anti-bacterial/anti-biofouling activity of polysulfone–graphene oxide composite membranes phase inversed in graphene oxide non-solvent. **RSC Advances**, v. 7, n. 8, p. 4378–4386, 2017.

MOLNÁR, G.; BOTVAY, A.; PÖPPL, L.; TORKOS, K.; BOROSSAY, J.; MÁTHÉ, Á.; TÖRÖK, T. Thermal degradation of chemically modified polysulfones. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, n. 3, p. 410–417, 1 set. 2005.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, 11 jul. 2017.

MONTEIRO FILHO, W. O.; TORRES, S. M. DE; AMORIM, M. J. A. A. L.; ANDRADE, A. J. M.; MORAIS, R. N. DE; TENORIO, B. M.; SILVA JUNIOR, V. A. DA. Fluoxetine induces changes in the testicle and testosterone in adult male rats exposed via placenta and lactation. **Systems Biology in Reproductive Medicine**, v. 60, n. 5, p. 274–281, out. 2014.

MORELOS-GOMEZ, A. *et al.* Graphene oxide membranes for lactose-free milk. **Carbon**, v. 181, p. 118–129, ago. 2021.

MORELOS-GOMEZ, A.; CRUZ-SILVA, R.; MURAMATSU, H.; ORTIZ-MEDINA, J.; ARAKI, T.; FUKUYO, T.; TEJIMA, S.; TAKEUCHI, K.; HAYASHI, T.; TERRONES, M.; ENDO, M. Effective NaCl and dye rejection of hybrid graphene oxide/graphene layered membranes. **Nature Nanotechnology**, v. 12, n. 11, p. 1083–1088, 28 nov. 2017.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2° ed. [s.l.] Kluwer Academic Publ, 2012.

MÜLLER, J. C.; BOARETO, A. C.; LOURENÇO, E. L. B.; ZAIA, R. M.; KIENAST, M. F.; SPERCOSKI, K. M.; MORAIS, R. N.; MARTINO-ANDRADE, A. J.; DALSENTER, P. R. In Utero and Lactational Exposure to Fluoxetine in Wistar Rats: Pregnancy Outcomes and Sexual Development. **Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology**, v. 113, n. 2, p. 132–140, ago. 2013.

NAJAFI, M.; SADEGHI, M.; SHAMSABADI, A. A.; DINARI, M.; SOROUSH, M. Polysulfone Membranes Incorporated with Reduced Graphene Oxide Nanoparticles

for Enhanced Olefin/Paraffin Separation. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 12, p. 3675–3681, 2020.

NASIR, A.; MASOOD, F.; YASIN, T.; HAMEED, A. Progress in polymeric nanocomposite membranes for wastewater treatment: Preparation, properties and applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 79, p. 29–40, 2019.

NASSERI, S.; EBRAHIMI, S.; ABTAHI, M.; SAEEDI, R. Synthesis and characterization of polysulfone/graphene oxide nano-composite membranes for removal of bisphenol A from water. **Journal of Environmental Management**, v. 205, p. 174–182, 2018.

NEBOUT, P.; CAGNON, B.; DELPEUX, S.; GIUSTO, A. DI; CHEDEVILLE, O. Comparison of the Efficiency of Adsorption, Ozonation, and Ozone/Activated Carbon Coupling for the Removal of Pharmaceuticals from Water. **Journal of Environmental Engineering**, v. 142, n. 2, p. 4015074, 2016.

NGHIEM, L. D.; COLEMAN, P. J.; ESPENDILLER, C. Mechanisms underlying the effects of membrane fouling on the nanofiltration of trace organic contaminants. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 682–687, 2010.

NGUYEN, H. T. V.; NGO, T. H. A.; DO, K. D.; NGUYEN, M. N.; DANG, N. T. T.; NGUYEN, T. T. H.; VIEN, V.; VU, T. A. Preparation and Characterization of a Hydrophilic Polysulfone Membrane Using Graphene Oxide. **Journal of Chemistry**, v. 2019, p. 1–10, 2019.

NGUYEN, L. N.; HAI, F. I.; KANG, J.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Removal of emerging trace organic contaminants by MBR-based hybrid treatment processes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 85, p. 474–482, nov. 2013.

NUNES, C. N.; ANJOS, V. E. DOS; QUINÁIA, S. P. Are there pharmaceutical compounds in sediments or in water? Determination of the distribution coefficient of benzodiazepine drugs in aquatic environment. **Environmental Pollution**, v. 251, p. 522–529, 2019.

NUNES, S. P.; CULFAZ-EMECEN, P. Z.; RAMON, G. Z.; VISSER, T.; KOOPS, G. H.; JIN, W.; ULBRICHT, M. Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes. **Journal of Membrane Science**, v. 598, p. 117761, 2020.

OHLAND, A. L. **Membranas de acetato de celulose com nanoestruturas inorgânicas para dessalinização de água por osmose inversa**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2015.

OLASUPO, A.; SUAHI, F. B. M. Recent advances in the removal of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds in the aquatic system: A case of polymer inclusion membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 406, p. 124317, mar. 2021.

OLIVEIRA, J. F. DE; FIA, R.; RODRIGUES, F. N.; FIA, F. R. L.; MATOS, M. P. DE; SINISCALCHI, L. A. B.; SANSON, A. L. Quantification, removal and potential ecological risk of emerging contaminants in different organic loads of swine wastewater treated by integrated biological reactors. **Chemosphere**, v. 260, p. 127516, 2020.

OLIVEIRA, W. M. DE; SÁ, I. R. DE; TORRES, S. M. DE; MORAIS, R. N. DE; ANDRADE, A. M.; MAIA, F. C. L.; TENORIO, B. M.; SILVA JUNIOR, V. A. DA. Perinatal exposure to fluoxetine via placenta and lactation inhibits the testicular development in male rat offspring. **Systems Biology in Reproductive Medicine**, v. 59, n. 5, p. 244–250, 8 out. 2013.

OLMOS, D.; PROLONGO, S. G.; GONZÁLEZ-BENITO, J. Thermo-mechanical properties of polysulfone based nanocomposites with well dispersed silica nanoparticles. **Composites Part B: Engineering**, v. 61, p. 307–314, 1 maio 2014.

ÖVER, S. B.; GÜVEN, C.; TASKIN, E.; SEVGILER, Y. Oxidative and apoptotic effects of fluoxetine and its metabolite norfluoxetine in *Daphnia magna*. **Archives of Industrial Hygiene and Toxicology**, v. 71, n. 3, p. 211–222, 1 set. 2020.

PARK, M. J.; PHUNTSO, S.; HE, T.; NISOLA, G. M.; TIJING, L. D.; LI, X. M.; CHEN, G.; CHUNG, W. J.; SHON, H. K. Graphene oxide incorporated polysulfone substrate

for the fabrication of flat-sheet thin-film composite forward osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 493, p. 496–507, 2015.

PAVOSKI, G.; MARASCHIN, T.; MILANI, M. A.; AZAMBUJA, D. S.; QUIJADA, R.; MOURA, C. S.; SOUSA BASSO, N. DE; GALLAND, G. B. Polyethylene/reduced graphite oxide nanocomposites with improved morphology and conductivity. **Polymer**, v. 81, p. 79–86, 2015.

PELLI, M.; CONNAUGHTON, V. P. Chronic exposure to environmentally-relevant concentrations of fluoxetine (Prozac) decreases survival, increases abnormal behaviors, and delays predator escape responses in guppies. **Chemosphere**, v. 139, p. 202–209, nov. 2015.

PENDERGAST, M. M.; HOEK, E. M. V. A review of water treatment membrane nanotechnologies. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 6, p. 1946, 2011.

PERREAULT, F.; FARIA, A. F. DE; ELIMELECH, M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 16, p. 5861–5896, 2015.

PICÓ, Y.; BARCELÓ, D. Transformation products of emerging contaminants in the environment and high-resolution mass spectrometry: a new horizon. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 407, n. 21, p. 6257–6273, 2015.

PIVETTA, R. C.; RODRIGUES-SILVA, C.; RIBEIRO, A. R.; RATH, S. Tracking the occurrence of psychotropic pharmaceuticals in Brazilian wastewater treatment plants and surface water, with assessment of environmental risks. **Science of The Total Environment**, v. 727, p. 138661, 2020.

PLAKAS, K. V; KARABELAS, A. J. Removal of pesticides from water by NF and RO membranes — A review. **Desalination**, v. 287, p. 255–265, 2012.

PORDEL, M. A. *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.

QADIR, D.; MUKHTAR, H.; KEONG, L. K. Mixed Matrix Membranes for Water Purification Applications. **Separation & Purification Reviews**, v. 46, n. 1, p. 62–80, 2017.

QIAN, X.; LI, N.; WANG, Q.; JI, S. Chitosan/graphene oxide mixed matrix membrane with enhanced water permeability for high-salinity water desalination by pervaporation. **Desalination**, v. 438, p. 83–96, 2018.

QIU, S.; WU, L.; PAN, X.; ZHANG, L.; CHEN, H.; GAO, C. Preparation and properties of functionalized carbon nanotube/PSF blend ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 342, n. 1–2, p. 165–172, 2009.

RAFIEE, M. A.; RAFIEE, J.; SRIVASTAVA, I.; WANG, Z.; SONG, H.; YU, Z.-Z.; KORATKAR, N. Fracture and Fatigue in Graphene Nanocomposites. **Small**, v. 6, n. 2, p. 179–183, 18 jan. 2010.

RAFIEE, M. A.; RAFIEE, J.; WANG, Z.; SONG, H.; YU, Z.-Z.; KORATKAR, N. Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content. **ACS Nano**, v. 3, n. 12, p. 3884–3890, 22 dez. 2009.

RAHIMPOUR, A.; JAHANSHAH, M.; KHALILI, S.; MOLLAHOSSEINI, A.; ZIREPOUR, A.; RAJAEIAN, B. Novel functionalized carbon nanotubes for improving the surface properties and performance of polyethersulfone (PES) membrane. **Desalination**, v. 286, p. 99–107, fev. 2012.

RAJAPAKSHA, P.; POWER, A.; CHANDRA, S.; CHAPMAN, J. Graphene, electrospun membranes and granular activated carbon for eliminating heavy metals, pesticides and bacteria in water and wastewater treatment processes. **The Analyst**, v. 143, n. 23, p. 5629–5645, 2018.

RAMÍREZ-MORALES, D.; MASÍS-MORA, M.; MONTIEL-MORA, J. R.; CAMBRONERO-HEINRICHS, J. C.; BRICEÑO-GUEVARA, S.; ROJAS-SÁNCHEZ, C. E.; MÉNDEZ-RIVERA, M.; ARIAS-MORA, V.; TORMO-BUDOWSKI, R.; BRENES-ALFARO, L.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, C. E. Occurrence of pharmaceuticals, hazard assessment and ecotoxicological evaluation of wastewater treatment plants in Costa Rica. **Science of The Total Environment**, v. 746, p. 141200, 2020.

RASHEED, T.; BILAL, M.; NABEEL, F.; ADEEL, M.; IQBAL, H. M. N. Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment International**, v. 122, p. 52–66, 2019.

RAVISHANKAR, H.; CHRISTY, J.; JEGATHEESAN, V. Graphene Oxide (GO)-Blended Polysulfone (PSf) Ultrafiltration Membranes for Lead Ion Rejection. **Membranes**, v. 8, n. 3, p. 77, 6 set. 2018.

REDDY, A. V. R.; TRIVEDI, J. J.; DEVMURARI, C. V.; MOHAN, D. J.; SINGH, P.; RAO, A. P.; JOSHI, S. V.; GHOSH, P. K. Fouling resistant membranes in desalination and water recovery. **Desalination**, 2005.

REIS, E. O.; FOUREAUX, A. F. S.; RODRIGUES, J. S.; MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; SANTOS, L. V. S.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C. Occurrence, removal and seasonal variation of pharmaceuticals in Brazilian drinking water treatment plants. **Environmental Pollution**, v. 250, p. 773–781, 2019.

REN, J.; ZHOU, J.; DENG, M. Morphology transition of asymmetric flat sheet and thickness-gradient membranes by wet phase-inversion process. **Desalination**, v. 253, n. 1–3, p. 1–8, 2010.

REZAEI, R.; NASSERI, S.; MAHVI, A. H.; NABIZADEH, R.; MOUSAVI, S. A.; RASHIDI, A.; JAFARI, A.; NAZMARA, S. Fabrication and characterization of a polysulfone-graphene oxide nanocomposite membrane for arsenate rejection from

water. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 13, n. 1, p. 61, 2015.

RICHARDS, L. A.; VUACHÈRE, M.; SCHÄFER, A. I. Impact of pH on the removal of fluoride, nitrate and boron by nanofiltration/reverse osmosis. **Desalination**, v. 261, n. 3, p. 331–337, out. 2010.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. Á.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E. R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.

RODRÍGUEZ-PÉREZ, L.; HERRANZ, M. Á.; MARTÍN, N. The chemistry of pristine graphene. **Chemical Communications**, v. 49, n. 36, p. 3721, 2013.

RUIZ-GARCÍA, A.; MELIÁN-MARTEL, N.; NUEZ, I. Short Review on Predicting Fouling in RO Desalination. **Membranes**, v. 7, n. 4, p. 62, 24 out. 2017.

SAARISTO, M.; MCLENNAN, A.; JOHNSTONE, C. P.; CLARKE, B. O.; WONG, B. B. M. Impacts of the antidepressant fluoxetine on the anti-predator behaviours of wild guppies (*Poecilia reticulata*). **Aquatic Toxicology**, v. 183, p. 38–45, 2017.

SAFARINEJAD, M. R. Evaluation of Endocrine Profile and Hypothalamic-Pituitary-Testis Axis in Selective Serotonin Reuptake Inhibitor-Induced Male Sexual Dysfunction. **Journal of Clinical Psychopharmacology**, v. 28, n. 4, p. 418–423, ago. 2008a.

SAFARINEJAD, M. R. Sperm DNA Damage and Semen Quality Impairment After Treatment With Selective Serotonin Reuptake Inhibitors Detected Using Semen Analysis and Sperm Chromatin Structure Assay. **Journal of Urology**, v. 180, n. 5, p. 2124–2128, nov. 2008b.

SANCHES, S.; PENETRA, A.; RODRIGUES, A.; FERREIRA, E.; CARDOSO, V. V.; BENOLIEL, M. J.; CRESPO, M. T. B.; PEREIRA, V. J.; CRESPO, J. G. Nanofiltration of hormones and pesticides in different real drinking water sources. **Separation and Purification Technology**, v. 94, p. 44–53, 2012.

SÁNCHEZ, N. C.; GUZMÁN-MAR, J. L.; HINOJOSA-REYES, L.; PALOMINO, G. T.; CABELLO, C. P. Carbon composite membrane derived from MIL-125-NH₂ MOF for the enhanced extraction of emerging pollutants. **Chemosphere**, v. 231, p. 510–517, 2019.

SÁNCHEZ-ARGÜELLO, P.; FERNÁNDEZ, C.; TARAZONA, J. V. Assessing the effects of fluoxetine on *Physa acuta* (Gastropoda, Pulmonata) and *Chironomus riparius* (Insecta, Diptera) using a two-species water–sediment test. **Science of The Total Environment**, v. 407, n. 6, p. 1937–1946, mar. 2009.

SÁNCHEZ-MOYA, T.; HIDALGO, A. M.; ROS-BERRUEZO, G.; LÓPEZ-NICOLÁS, R. Screening ultrafiltration membranes to separate lactose and protein from sheep whey: application of simplified model. **Journal of Food Science and Technology**, v. 57, n. 9, p. 3193–3200, 18 set. 2020.

SANTOS, A. V.; COUTO, C. F.; LEBRON, Y. A. R.; MOREIRA, V. R.; FOUREAU, A. F. S.; REIS, E. O.; SOUZA SANTOS, L. V. DE; ANDRADE, L. H. DE; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C. 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. S. A.; DIVYA, K.; SELVAPANDIAN, P.; MOHAN, D.; RANA, D.; NAGENDRAN, A. 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.

SCHAEP, J.; BRUGGEN, B. VAN DER; VANDECASTEELE, C.; WILMS, D. Influence of ion size and charge in nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 14, n. 1–3, p. 155–162, 27 ago. 1998.

SCHUHMACHER, E.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. PMMA or PEO in THF/H₂O mixture: phase diagram, separation mechanism and application. **Journal of Membrane Science**, v. 184, n. 2, p. 187–196, 2001.

SCHULTZ, M. M.; FURLONG, E. T. Trace Analysis of Antidepressant Pharmaceuticals and Their Select Degradates in Aquatic Matrixes by LC/ESI/MS/MS. **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 5, p. 1756–1762, 2008.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes**. [s.l.] Elsevier, 1995.

SEMIÃO, A. J. C.; SCHÄFER, A. I. Estrogenic micropollutant adsorption dynamics onto nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 381, n. 1–2, p. 132–141, set. 2011.

SENGUPTA, A.; LYONS, J. M.; SMITH, D. J.; DREWES, J. E.; SNYDER, S. A.; HEIL, A.; MARUYA, K. A. The occurrence and fate of chemicals of emerging concern in coastal urban rivers receiving discharge of treated municipal wastewater effluent. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 33, n. 2, p. 350–358, 2014.

SERNA-GALVIS, E. A.; SILVA-AGREDO, J.; GIRALDO-AGUIRRE, A. L.; TORRES-PALMA, R. A. Sonochemical degradation of the pharmaceutical fluoxetine: Effect of parameters, organic and inorganic additives and combination with a biological system. **Science of The Total Environment**, v. 524–525, p. 354–360, ago. 2015.

SHAH, I. A.; ALI, S.; YANG, Z.; IHSANULLAH, I.; HUANG, H. Effects of water matrix on the rejection of neutral pharmaceutically active compound by thin-film composite nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Chemosphere**, v. 303, p. 135211, set. 2022.

SHAKAK, M.; REZAEI, R.; MALEKI, A.; JAFARI, A.; SAFARI, M.; SHAHMORADI, B.; DARAEI, H.; LEE, S.-M. 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, fev. 2020.

SHAO, H.; WU, M.; DENG, F.; XU, G.; LIU, N.; LI, X.; TANG, L. Electron beam irradiation induced degradation of antidepressant drug fluoxetine in water matrices. **Chemosphere**, v. 190, p. 184–190, 2018.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples). **Biometrika**, v. 52, n. 3/4, p. 591, 17 dez. 1965.

SHARMA, A.; AHMAD, J.; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, v. 167, p. 223–233, 2018.

SHARMA, B. M.; BEČANOVA, J.; SCHERINGER, M.; SHARMA, A.; BHARAT, G. K.; WHITEHEAD, P. G.; KLÁNOVA, J.; NIZZETTO, L. Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India. **Science of The Total Environment**, v. 646, p. 1459–1467, 2019.

SHEIKH, M.; PAZIROFTEH, M.; DEGHANI, M.; ASGHARI, M.; REZAKAZEMI, M.; VALDERRAMA, C.; CORTINA, J.-L. Application of ZnO nanostructures in ceramic and polymeric membranes for water and wastewater technologies: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 391, p. 123475, 2020.

SHEN, D.; ZHAO, H.; GAO, S.; LI, YUE; CHENG, Q.; BI, C.; ZHOU, Z.; LI, YUBO; YU, C. Clinical serum metabolomics study on fluoxetine hydrochloride for depression. **Neuroscience Letters**, v. 746, p. 135585, 2021.

SHEN, J.; SCHÄFER, A. Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review. **Chemosphere**, v. 117, p. 679–691, dez. 2014.

SHENG, C.; NNANNA, A. G. A.; LIU, Y.; VARGO, J. D. 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.

SHURAIQI, A. AL; AL-HABSI, A.; BARRY, M. J. Time-, dose- and transgenerational effects of fluoxetine on the behavioural responses of zebrafish to a conspecific alarm substance. **Environmental Pollution**, v. 270, p. 116164, 2021.

SILVA, A. F. P. DA; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. DE L.; FERREIRA, R. DA S. B.; MEDEIROS, V. DA N.; OLIVEIRA, S. S. L. Síntese de membranas de fibra oca de Polissulfona/Alumina para o tratamento de água na presença do corante índigo blue. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 1, p. e18610110863, 7 jan. 2021.

SILVA, J. C. DA. **Desenvolvimento de membranas de osmose para geração de energia**, 2015.

SILVA, L. J. G.; LINO, C. M.; MEISEL, L. M.; PENA, A. Selective serotonin re-uptake inhibitors (SSRIs) in the aquatic environment: An ecopharmacovigilance approach. **Science of The Total Environment**, v. 437, p. 185–195, 2012.

SIMON, A.; NGHIEM, L. D.; LE-CLECH, P.; KHAN, S. J.; DREWES, J. E. Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes. **Journal of Membrane Science**, v. 340, n. 1–2, p. 16–25, 15 set. 2009.

SIMON, A.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Effects of chemical cleaning on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs). **Separation and Purification Technology**, v. 88, p. 208–215, 2012.

SINGH, R. **Hybrid Membrane Systems for Water Purification**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2005.

SINGH, T.; KANG, D.-Y.; NAIR, S. Rigorous calculations of permeation in mixed-matrix membranes: Evaluation of interfacial equilibrium effects and permeability-based models. **Journal of Membrane Science**, v. 448, p. 160–169, 2013.

SNYDER, S. A.; ADHAM, S.; REDDING, A. M.; CANNON, F. S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E. C.; YOON, Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, v. 202, n. 1–3, p. 156–181, 2007.

SONG, N.; GAO, X.; MA, Z.; WANG, X.; WEI, Y.; GAO, C. A review of graphene-based separation membrane: Materials, characteristics, preparation and applications. **Desalination**, v. 437, n. May 2017, p. 59–72, 2018.

SONG, W.; LEE, L. Y.; NG, H. Y. Nanofiltration and reverse osmosis processes for the removal of micro-pollutants. *Em: Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 527–552.

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, D. I. DE; DOTTEIN, E. M.; GIACOBBO, A.; SIQUEIRA RODRIGUES, M. A.; PINHO, M. N. DE; BERNARDES, A. M.; RODRIGUES, M. A. S.; PINHO, M. N. DE; BERNARDES, A. M. Nanofiltration for the removal of norfloxacin from pharmaceutical effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6147–6153, out. 2018.

SOUZA, J. V. F. DE; SILVA, Y. L. DA; ALVES, J. S.; KUROISHI, L. Z.; MALFARÁ, W. R. Estudo da utilização da fluoxetina e sertralina empregados em situações de emagrecimento: revisão de literatura. **Revista Interdisciplinar de Saúde e Educação**, v. 3, n. 1, p. 168–184, jul. 2022.

STEFANELLO CADORE, J.; FABRO, L. F.; GARCIA MARASCHIN, T.; SOUZA BASSO, N. R. DE; RODRIGUES PIRES, M. J.; BARBOSA BRIÃO, V. Bibliometric

approach to the perspectives and challenges of membrane separation processes to remove emerging contaminants from water. **Water Science and Technology**, v. 82, n. 9, p. 1721–1741, 1 nov. 2020.

STRATHMANN, H.; KOCK, K.; AMAR, P.; BAKER, R. W. The formation mechanism of asymmetric membranes. **Desalination**, v. 16, n. 2, p. 179–203, 1975.

SU, B.; WU, T.; LI, Z.; CONG, X.; GAO, X.; GAO, C. Pilot study of seawater nanofiltration softening technology based on integrated membrane system. **Desalination**, v. 368, p. 193–201, 2015.

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

SUN, M.; LI, J. Graphene oxide membranes: Functional structures, preparation and environmental applications. **Nano Today**, v. 20, p. 121–137, 2018.

SUN, P.; WANG, K.; ZHU, H. Recent Developments in Graphene-Based Membranes: Structure, Mass-Transport Mechanism and Potential Applications. **Advanced Materials**, v. 28, n. 12, p. 2287–2310, 2016.

SZABÓ, T.; BERKESI, O.; FORGÓ, P.; JOSEPOVITS, K.; SANAKIS, Y.; PETRIDIS, D.; DÉKÁNY, I. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. 2006.

SZABÓ, T.; TOMBÁ CZ, E.; ILLÉS, E.; DÉKÁNY, I. Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides. **Carbon**, v. 44, n. 3, p. 537–545, 2006.

SZEKERES, E.; CHIRIAC, C. M.; BARICZ, A.; SZŐKE-NAGY, T.; LUNG, I.; SORAN, M.-L.; RUDI, K.; DRAGOS, N.; COMAN, C. Investigating antibiotics, antibiotic resistance genes, and microbial contaminants in groundwater in relation to the proximity of urban areas. **Environmental Pollution**, v. 236, p. 734–744, maio 2018.

TAHERAN, M.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y.; ZHANG, T. C.; VALERO, J. R. Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. **Science of The Total Environment**, v. 547, p. 60–77, mar. 2016.

TANG, C. Y.; FU, Q. S.; ROBERTSON, A. P.; CRIDDLE, C. S.; LECKIE, J. O. Use of Reverse Osmosis Membranes to Remove Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Semiconductor Wastewater. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 23, p. 7343–7349, 1 dez. 2006.

TANG, C. Y.; YANG, Z.; GUO, H.; WEN, J. J.; NGHIEM, L. D.; CORNELISSEN, E. Potable Water Reuse through Advanced Membrane Technology. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 18, p. 10215–10223, 2018.

TANG, L.-C.; WAN, Y.-J.; YAN, D.; PEI, Y.-B.; ZHAO, L.; LI, Y.-B.; WU, L.-B.; JIANG, J.-X.; LAI, G.-Q. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. **Carbon**, v. 60, p. 16–27, 2013.

TISLER, S.; ZINDLER, F.; FREELING, F.; NÖDLER, K.; TOELGYESI, L.; BRAUNBECK, T.; ZWIENER, C. Transformation Products of Fluoxetine Formed by Photodegradation in Water and Biodegradation in Zebrafish Embryos (*Danio rerio*). **Environmental Science & Technology**, v. 53, n. 13, p. 7400–7409, 2019.

TIWARI, B.; SELLAMUTHU, B.; OUARDA, Y.; DROGUI, P.; TYAGI, R. D.; BUELNA, G. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 1–12, 2017.

TOKUMURA, M.; SUGAWARA, A.; RAKNUZZAMAN, M.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.; MASUNAGA, S. Comprehensive study on effects of water matrices on removal of pharmaceuticals by three different kinds of advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 159, p. 317–325, 2016.

UDEL, S. A. P. **Radel®**, **Veradel®**, **Acudel® Modified Polysulfone Design Guide** Solvay Specialty Polymers - Ahlersheinel, , 2014.

____. **Udel® Polysulfone Design Guide** Solvay Specialty Polymers - Ahlersheinel, , 2015.

VASSKOG, T.; ANDERSSSEN, T.; PEDERSEN-BJERGAARD, S.; KALLENBORN, R.; JENSEN, E. Occurrence of selective serotonin reuptake inhibitors in sewage and receiving waters at Spitsbergen and in Norway. **Journal of Chromatography A**, v. 1185, n. 2, p. 194–205, mar. 2008.

VERA-CHANG, M. N.; MOON, T. W.; TRUDEAU, V. L. Cortisol disruption and transgenerational alteration in the expression of stress-related genes in zebrafish larvae following fluoxetine exposure. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 382, p. 114742, nov. 2019.

VERA-CHANG, M. N.; ST-JACQUES, A. D.; GAGNÉ, R.; MARTYNIUK, C. J.; YAUK, C. L.; MOON, T. W.; TRUDEAU, V. L. Transgenerational hypocortisolism and behavioral disruption are induced by the antidepressant fluoxetine in male zebrafish *Danio rerio*. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 115, n. 52, p. E12435–E12442, 26 dez. 2018.

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, set. 2013.

VERLIEFDE, A. R. D.; CORNELISSEN, E. R.; HEIJMAN, S. G. J.; PETRINIC, I.; LUXBACHER, T.; AMY, G. L.; BRUGGEN, B. VAN DER; DIJK, J. C. VAN. Influence of membrane fouling by (pretreated) surface water on rejection of pharmaceutically active compounds (PhACs) by nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 330, n. 1–2, p. 90–103, mar. 2009.

VIEIRA, O.; RIBEIRO, R. S.; PEDROSA, M.; RIBEIRO, A. R. L.; SILVA, A. M. T. Nitrogen-doped reduced graphene oxide – PVDF nanocomposite membrane for

persulfate activation and degradation of water organic micropollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 402, p. 126117, 2020.

VIEIRA, W. T.; FARIAS, M. B. DE; SPAOLONZI, M. P.; SILVA, M. G. C. DA; VIEIRA, M. G. A. Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 4, p. 1113–1143, 9 jul. 2020.

VILLELA, G.G.; BACILA, M.; TASTALDI, H. **Técnicas e Experimentos de Bioquímica**. São Paulo: Guanabara, 1973.

VOULVOULIS, N. Water reuse from a circular economy perspective and potential risks from an unregulated approach. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 2, p. 32–45, 2018.

WAN, W.; JI, R.; HE, F. Recent Advances in Graphene Based Separation Membranes. **PROGRESS IN CHEMISTRY**, v. 29, n. 8, p. 833–845, 2017.

WANG, C.-Y.; ZENG, W.-J.; JIANG, T.-T.; CHEN, X.; ZHANG, X.-L. Incorporating attapulgite nanorods into graphene oxide nanofiltration membranes for efficient dyes wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 214, p. 21–30, 2019.

WANG, F.; WU, Y.; HUANG, Y. Novel application of graphene oxide to improve hydrophilicity and mechanical strength of aramid nanofiber hybrid membrane. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 110, p. 126–132, 2018.

WANG, G.; WANG, B.; PARK, J.; YANG, J.; SHEN, X.; YAO, J. Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method. **Carbon**, v. 47, n. 1, p. 68–72, 2009.

WANG, J.; DLAMINI, D. S.; MISHRA, A. K.; PENDERGAST, M. T. M.; WONG, M. C. Y.; MAMBA, B. B.; FREGER, V.; VERLIEFDE, A. R. D.; HOEK, E. M. V. A critical

review of transport through osmotic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 454, p. 516–537, 2014.

WANG, JIANQIANG; ZHANG, P.; LIANG, B.; LIU, Y.; XU, T.; WANG, L.; CAO, B.; PAN, K. 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, JIN; ZHAO, C.; WANG, T.; WU, Z.; LI, X.; LI, J. Graphene oxide polypiperazine-amide nanofiltration membrane for improving flux and anti-fouling in water purification. **RSC Adv.**, v. 6, n. 85, p. 82174–82185, 2016.

WANG, Y. C.; KUMAR, S. R.; SHIH, C. M.; HUNG, W. S.; AN, Q. F.; HSU, H. C.; HUANG, S. H.; LUE, S. J. High permeance nanofiltration thin film composites with a polyelectrolyte complex top layer containing graphene oxide nanosheets. **Journal of Membrane Science**, v. 540, n. March, p. 391–400, 2017.

WANG, Y.; ZHU, J.; HUANG, H.; CHO, H.-H. Carbon nanotube composite membranes for microfiltration of pharmaceuticals and personal care products: Capabilities and potential mechanisms. **Journal of Membrane Science**, v. 479, p. 165–174, 2015.

WANG, Z.; ZHANG, B.; FANG, C.; LIU, Z.; FANG, J.; ZHU, L. Macroporous membranes doped with micro-mesoporous β -cyclodextrin polymers for ultrafast removal of organic micropollutants from water. **Carbohydrate Polymers**, v. 222, p. 114970, 2019.

WEE, S. Y.; ARIS, A. Z. Endocrine disrupting compounds in drinking water supply system and human health risk implication. **Environment International**, v. 106, p. 207–233, 2017.

WEI, L.; FANE, A. G.; SI, R.; CHEN, Y.; GOH, K.; SETIAWAN, L.; WANG, R. Graphene oxide as effective selective barriers on a hollow fiber membrane for water treatment process. **Journal of Membrane Science**, v. 474, p. 244–253, 2014.

WEINBERGER, J.; KLAPER, R. Environmental concentrations of the selective serotonin reuptake inhibitor fluoxetine impact specific behaviors involved in reproduction, feeding and predator avoidance in the fish *Pimephales promelas* (fathead minnow). **Aquatic Toxicology**, v. 151, p. 77–83, jun. 2014.

WEMAKOR, A. *et al.* Selective serotonin reuptake inhibitor antidepressant use in first trimester pregnancy and risk of specific congenital anomalies: a European register-based study. **European Journal of Epidemiology**, v. 30, n. 11, p. 1187–1198, 7 nov. 2015.

WHITLOCK, S. E.; PEREIRA, M. G.; SHORE, R. F.; LANE, J.; ARNOLD, K. E. Environmentally relevant exposure to an antidepressant alters courtship behaviours in a songbird. **Chemosphere**, v. 211, p. 17–24, 2018.

WIENK, I. M.; BOOM, R. M.; BEERLAGE, M. A. M.; BULTE, A. M. W.; SMOLDERS, C. A.; STRATHMANN, H. 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.

WILKINSON, J.; HOODA, P. S.; BARKER, J.; BARTON, S.; SWINDEN, J. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. **Environmental Pollution**, v. 231, p. 954–970, 2017.

WINEY, K. I.; VAIA, R. A. Polymer Nanocomposites. **MRS Bulletin**, v. 32, n. 4, p. 314–322, 2007.

WITTE, P. VAN DE; DIJKSTRA, P. J.; BERG, J. W. A. VAN DEN; FEIJEN, J. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. **Journal of Membrane Science**, v. 117, n. 1–2, p. 1–31, 1996.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, W. **Critically Important Antimicrobials for Human Medicine: 5th revision**. [s.l: s.n.].

WU, M.; RUAN, X.; RICHMAN TINOTENDA, K.; HOU, B.; JIANG, X.; HE, G. Cefalexin crystallization residual liquor separation via nanofiltration based multistage process. **Separation and Purification Technology**, v. 251, p. 117356, nov. 2020.

XIAO, K.; LIANG, S.; WANG, X.; CHEN, C.; HUANG, X. Current state and challenges of full-scale membrane bioreactor applications: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 271, p. 473–481, 2019.

XU, Z.; ZHANG, J.; SHAN, M.; LI, Y.; LI, B.; NIU, J.; ZHOU, B.; QIAN, X. Organosilane-functionalized graphene oxide for enhanced antifouling and mechanical properties of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 458, p. 1–13, 15 maio 2014.

YANG, Z.; MA, X.-H.; TANG, C. Y. Recent development of novel membranes for desalination. **Desalination**, v. 434, p. 37–59, 2018.

YETGIN, S. H. Effect of multi walled carbon nanotube on mechanical, thermal and rheological properties of polypropylene. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 5, p. 4725–4735, set. 2019.

YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; SNYDER, S. A.; WERT, E. C.; YOON, J. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 202, n. 1–3, p. 16–23, 2007.

YOUNG, T.-H.; CHEN, L.-W. Pore formation mechanism of membranes from phase inversion process. **Desalination**, v. 103, n. 3, p. 233–247, 1995.

YU, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, B.; LIU, J.; ZHANG, H.; SONG, C. Preparation and characterization of HPEI-GO/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties. **Journal of Membrane Science**, v. 447, p. 452–462, 2013.

ZAHRI, K.; WONG, K. C.; GOH, P. S.; ISMAIL, A. F. Graphene oxide/polysulfone hollow fiber mixed matrix membranes for gas separation. **RSC Advances**, v. 6, n. 92, p. 89130–89139, 2016.

ZAMAN, I.; KUAN, H.-C.; DAI, J.; KAWASHIMA, N.; MICHELMORE, A.; SOVI, A.; DONG, S.; LUONG, L.; MA, J. From carbon nanotubes and silicate layers to graphene platelets for polymer nanocomposites. **Nanoscale**, v. 4, n. 15, p. 4578, 12 jul. 2012.

ZAMANI, F.; CHEW, J. W.; AKHONDI, E.; KRANTZ, W. B.; FANE, A. G. Unsteady-state shear strategies to enhance mass-transfer for the implementation of ultrapermeable membranes in reverse osmosis: A review. **Desalination**, v. 356, p. 328–348, 2015.

ZAMBIANCHI, M. *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, G.; ZHOU, M.; XU, Z.; JIANG, C.; SHEN, C.; MENG, Q. 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, HUIRU; HE, Q.; LUO, J.; WAN, Y.; DARLING, S. B. Sharpening Nanofiltration: Strategies for Enhanced Membrane Selectivity. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 36, p. 39948–39966, 9 set. 2020.

ZHANG, HONGJIE; TAO, Y.; HE, Y.; PAN, J.; YANG, K.; SHEN, J.; GAO, C. Preparation of Low-Lactose Milk Powder by Coupling Membrane Technology. **ACS Omega**, v. 5, n. 15, p. 8543–8550, 21 abr. 2020.

ZHANG, J.; XU, Z.; MAI, W.; MIN, C.; ZHOU, B.; SHAN, M.; LI, Y.; YANG, C.; WANG, Z.; QIAN, X. 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, 2013.

ZHANG, P.; GONG, J. L.; ZENG, G. M.; DENG, C. H.; YANG, H. C.; LIU, H. Y.; HUAN, S. Y. Cross-linking to prepare composite graphene oxide-framework membranes with

high-flux for dyes and heavy metal ions removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 322, p. 657–666, 2017.

ZHANG, Q.-Q.; YING, G.-G.; PAN, C.-G.; LIU, Y.-S.; ZHAO, J.-L. Comprehensive Evaluation of Antibiotics Emission and Fate in the River Basins of China: Source Analysis, Multimedia Modeling, and Linkage to Bacterial Resistance. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 11, p. 6772–6782, 2015.

ZHANG, Z.; AN, Q.; JI, Y.; QIAN, J.; GAO, C. 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, 30 set. 2010.

ZHAO, C.; LIU, X.; RIKIMARU, S.; NOMIZU, M.; NISHI, N. Surface characterization of polysulfone membranes modified by DNA immobilization. **Journal of Membrane Science**, v. 214, n. 2, p. 179–189, 2003.

ZHAO, H.; WU, L.; ZHOU, Z.; ZHANG, L.; CHEN, H. 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, 2013.

ZHAO, S.; BA, C.; YAO, Y.; ZHENG, W.; ECONOMY, J.; WANG, P. Removal of antibiotics using polyethylenimine cross-linked nanofiltration membranes: Relating membrane performance to surface charge characteristics. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 101–109, mar. 2018.

ZHAO, S.; WANG, Z.; WANG, J.; WANG, S. The effect of pH of coagulation bath on tailoring the morphology and separation performance of polysulfone/polyaniline ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 469, p. 316–325, nov. 2014.

ZHENG, X.; ZHANG, Z.; YU, D.; CHEN, X.; CHENG, R.; MIN, S.; WANG, JIANGQUAN; XIAO, Q.; WANG, JIHUA. Overview of membrane technology

applications for industrial wastewater treatment in China to increase water supply. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 105, p. 1–10, 2015.

ZHU, L.; WANG, H.; BAI, J.; LIU, J.; ZHANG, Y. A porous graphene composite membrane intercalated by halloysite nanotubes for efficient dye desalination. **Desalination**, v. 420, n. June, p. 145–157, 2017.

ZINADINI, S.; ZINATIZADEH, A. A.; RAHIMI, M.; VATANPOUR, V.; ZANGENEH, H. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates. **Journal of Membrane Science**, v. 453, p. 292–301, 2014.

9. ANEXOS

9.1. Membranas comerciais de referência

Tabela 9-1 - Caracterização das membranas comerciais de referência.

Tipo de membrana	Rejeição salina (%)	MWCO* (Da)	Raio Médio estimado dos poros (nm)	Ponto isoelétrico	Permeabilidade à água pura (L/h.m ² . bar)	Referência
NF90 - Filmtec	83.7 (5850 mg/L NaCl)	100	0,34	4.3 (20 mM NaCl + 1 mM NaHCO ₃); 5 (10 mM NaCl)	9,7	(Richards, Vuachère e Schäfer, 2010; Shen e Schäfer, 2014; Tang <i>et al.</i> , 2006)
NF270 - Filmtec	52 (5850 mg/L NaCl)	180	0,38	3.6 (20 mM NaCl + 1 mM NaHCO ₃); 4.8 (10 mM KCl)	11,3	(Luo <i>et al.</i> , 2009; Semião e Schäfer, 2011; Shen e Schäfer, 2014)
TFC-SR2 - Koch	22.7 (5850 mg/L NaCl)	460	0,52	2.5 (10 mM KCl); 4.8 (1 mM KCl)	14,1	(Mouhoumed <i>et al.</i> , 2014; Simon <i>et al.</i> , 2009)

*Molecular Weight Cut-Off.

10. APÊNDICES

10.1. Tabelas complementares e figuras complementares

Tabela 10-1. Determinação da massa molecular de corte das membranas sintetizadas baseado em membranas comerciais.

Membrana Sintetizada	NF 90		NF 270		TFC-SR2	
	dp (nm)	MWCO (Da)	dp (nm)	MWCO (Da)	dp (nm)	MWCO (Da)
PSU20%/GO_0,5%	0,453	86,681	0,382	56,766	0,574	157,100
PSU20%/GO_1,0%	0,451	85,801	0,381	56,190	0,572	155,504
PSU20%/GO_1,5%	0,551	141,632	0,465	92,753	0,699	256,692
PSU20%/rGO_0,5%	0,553	142,744	0,467	93,481	0,701	258,708
PSU20%/rGO_1,0%	0,326	38,174	0,275	24,999	0,414	69,185
PSU20%/rGO_1,5%	0,325	37,907	0,275	24,824	0,413	68,702
PSU15%/GO_0,5%	0,615	186,224	0,519	121,956	0,780	337,511
PSU15%/GO_1,0%	0,616	186,665	0,520	122,244	0,781	338,309
PSU15%/GO_1,5%	0,760	315,849	0,641	206,845	0,964	572,442
PSU15%/rGO_0,5%	0,757	313,405	0,639	205,244	0,961	568,012
PSU15%/rGO_1,0%	0,423	73,242	0,357	47,965	0,537	132,743
PSU15%/rGO_1,5%	0,424	73,485	0,358	48,124	0,538	133,184
PSU20%_0%	0,358	48,023	0,302	31,449	0,454	87,036
PSU15%_0%	0,390	59,520	0,329	38,979	0,494	107,873

*NF – Nanofiltração

Tabela 10-2. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Resistência a Tração do fator material.

	Material	Resistência Tração (MPa)	1	2
1	GO	4,436903	****	
2	rGO	4,741215		****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-3. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Resistência a Tração do fator carga.

	Carga (%)	Resistência Tração (MPa)	1	2	3
1	0	3,637854		****	
4	1,5	4,569580	****		
2	0,5	4,768446	****		
3	1,0	5,380321			****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-4. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Resistência a Tração do fator polímero.

	Polímero (%)	Resistência Tração (MPa)	1	2
2	PSU (15)	4,350852	****	
1	PSU (20)	4,827248		****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-5. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Resistência a Tração na interação carga x material.

	Carga (%)	Material	Resistência Tração (MPa)	1	2	3	4
2	0	PSU (15)	3,463491		****		
1	0	PSU (20)	3,812218		****		
7	1,5	GO	4,218535				****
3	0,5	GO	4,732240	****			
4	0,5	rGO	4,804652	****			
8	1,5	rGO	4,920624	****			
5	1,0	GO	5,158946	****		****	
6	1,0	rGO	5,601696			****	

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-6. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Resistência a Tração na interação carga x polímero.

	Carga (%)	Polímero (%)	Resistência Tração	1	2	3
2	0	PSU (15)	3,463491		****	
1	0	PSU (20)	3,812218		****	
8	1,5	PSU (15)	4,416150	****		
6	1,0	PSU (15)	4,633286	****		
3	0,5	PSU (20)	4,646410	****		
7	1,5	PSU (20)	4,723010	****		
4	0,5	PSU (15)	4,890482	****		
5	1,0	PSU (20)	6,127356			****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-7. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Resistência a Tração na interação carga x material x polímero.

	Carga (%)	Material	Polímero (%)	Resistência Tração (MPa)	1	2	3	4
2	0	PSU	15	3,4634	****			
4	0	PSU	15	3,4634	****			
14	1,5	GO	15	3,7592	****	****		
3	0	PSU	20	3,8121	****	****		
1	0	PSU	20	3,8122	****	****		
10	1,0	GO	15	4,3283		****	****	
5	0,5	GO	20	4,4027		****	****	
13	1,5	GO	20	4,6778			****	
8	0,5	rGO	15	4,7192			****	
15	1,5	rGO	20	4,7681			****	
7	0,5	rGO	20	4,8900			****	
12	1,0	rGO	15	4,9382			****	
6	0,5	GO	15	5,0616			****	
16	1,5	rGO	15	5,0730			****	
9	1,0	GO	20	5,9895				****
11	1,0	rGO	20	6,2651				****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-8. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Módulo de Young do fator material.

	Material	Módulo de Young (MPa)	1
1	GO	181,4244	****
2	rGO	190,2495	****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-9. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Módulo de Young do fator carga.

	Carga (%)	Módulo de Young (MPa)	1	2	3
4	1,5	160,2261	****		
1	0	174,9409	****	****	
2	0,5	191,9394		****	
3	1,0	216,2414			****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-10. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Módulo de Young do fator polímero.

	Polímero (%)	Módulo de Young (MPa)	1	2
2	PSU (15)	178,5911	****	
1	PSU (20)	193,0829		****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-11. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Módulo de Young na interação carga x material (contunua).

	Carga (%)	Material	Módulo de Young (MPa)	1	2	3	4
7	1,5	GO	150,4408		****		
8	0	PSU (20)	170,0115	****	****		
2	0	PSU (15)	174,9409	****	****		
1	1,5	rGO	174,9409	****	****		
3	0,5	GO	191,8200	****		****	
4	0,5	rGO	192,0589	****		****	
5	1,0	GO	208,4961			****	****
6	1,0	rGO	223,9867				****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-12. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Módulo de Young na interação carga x polímero.

	Carga (%)	Polímero (%)	Módulo de Young (MPa)	1	2	3	4	5
8	1,5	PSU (15)	155,0115					****
2	0	PSU (15)	159,1120	****				****
7	1,5	PSU (20)	165,4408	****	****			****
4	0,5	PSU (15)	188,5073	****	****	****		
1	0	PSU (20)	190,7698	****	****	****	****	
3	0,5	PSU (20)	195,3715		****	****	****	
6	1,0	PSU (15)	211,7334			****	****	
5	1,0	PSU (20)	220,7494				****	

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-13. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Módulo de Young na interação carga x material x polímero.

	Carga (%)	Material	Polímero (%)	Módulo Young (MPa)	1	2	3	4	5
14	1,5	GO	15	142,7822	****				
13	1,5	GO	20	158,0993	****	****			
4	0	PSU	15	159,1120	****	****			
2	0	PSU	15	159,1120	****	****			
16	1,5	rGO	15	167,2409	****	****	****		
15	1,5	rGO	20	172,7822	****	****	****	****	
8	0,5	rGO	15	187,9933	****	****	****	****	****
6	0,5	GO	15	189,0214	****	****	****	****	****
1	0	PSU	20	190,7698	****	****	****	****	****
3	0	PSU	20	190,7698	****	****	****	****	****
5	0,5	GO	20	194,6186		****	****	****	****
7	0,5	rGO	20	196,1244		****	****	****	****
10	1,0	GO	15	201,4453		****	****	****	****
9	1,0	GO	20	215,5468			****	****	****
12	1,0	rGO	15	222,0214				****	****
11	1,0	rGO	20	225,9519					****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

A Figura 10-1 e Figura 10-2, apresenta os dados estatísticos para um nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

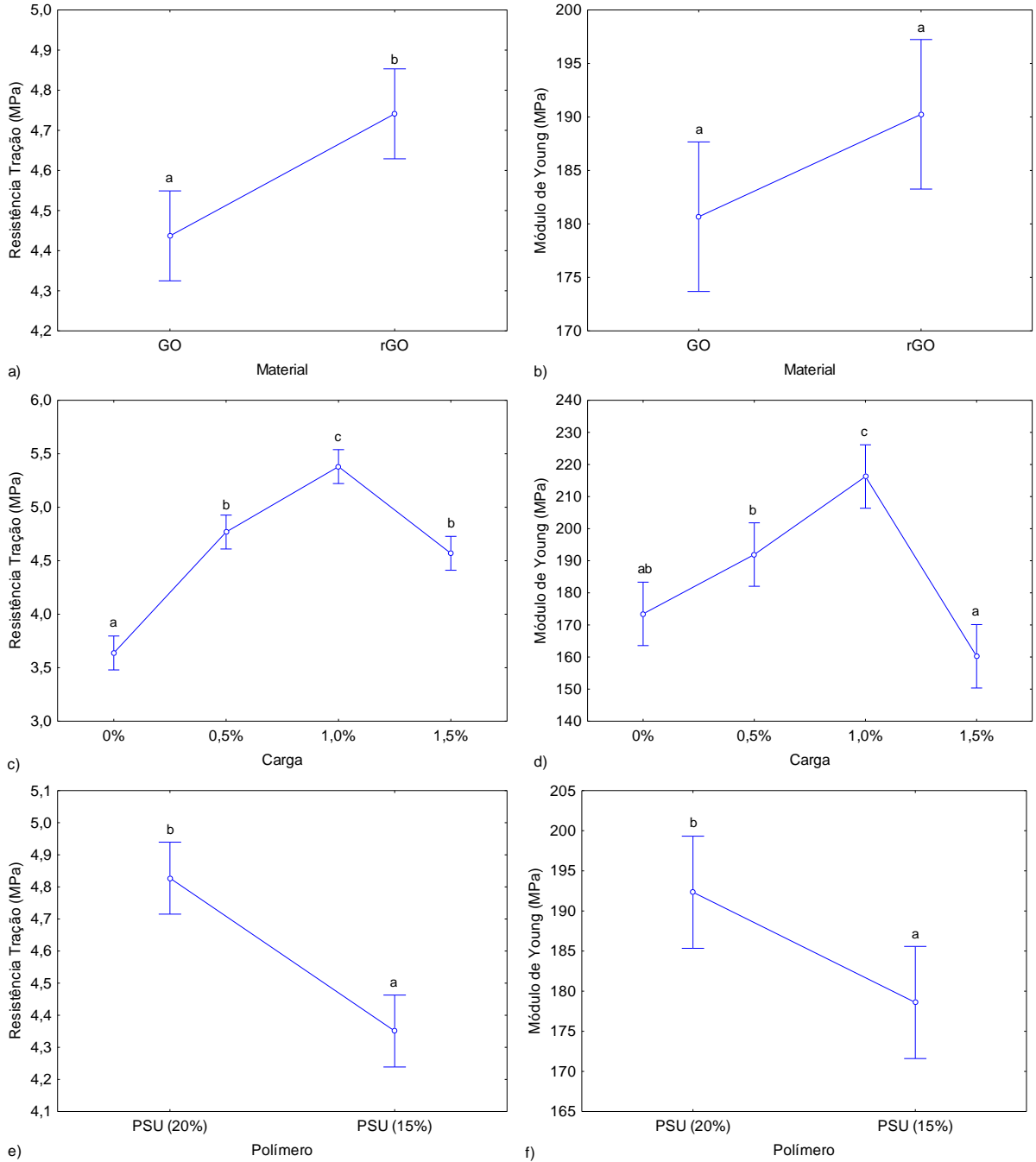


Figura 10-1 –Efeitos isolados nas propriedades mecânicas, resistência a tração (a); (c); (e); módulo de Young (b);(d); (f).

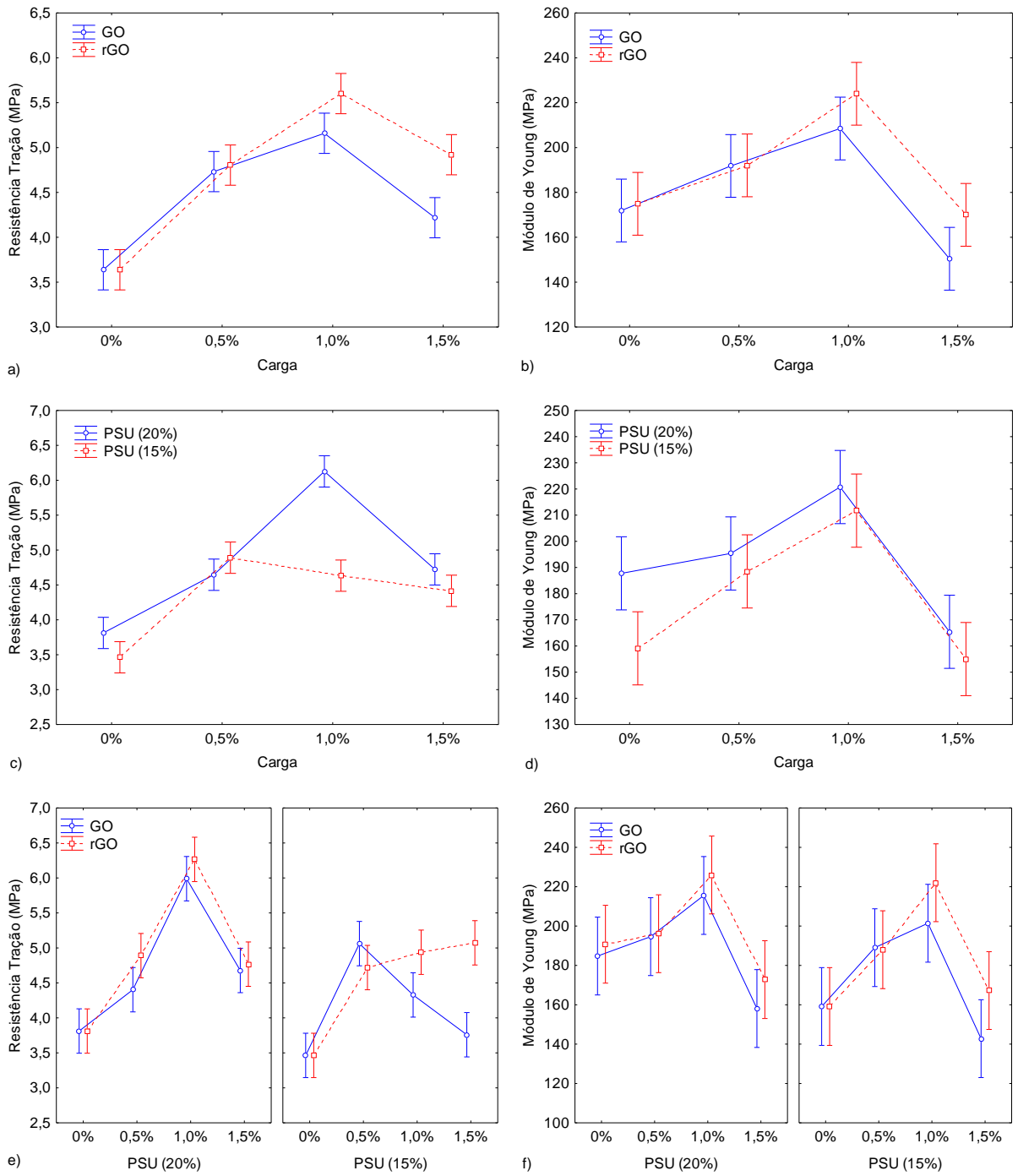


Figura 10-2. Interação das cargas de GO e rGO em diferentes percentuais na matriz de PSU e o efeito nas propriedades mecânicas, resistência a tração (a); (c); (e); módulo de elasticidade (b); (d) (f).

Tabela 10-14. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Ângulo de Contato do fator material.

	Material	Ângulo De Contato (°)	1	2
1	GO	59,7208	****	
2	rGO	63,7041		****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-15 - Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Ângulo de Contato do fator carga.

	Carga (%)	Ângulo De Contato (°)	1	2	3	4
3	1,0	45,6166	****			
2	0,5	60,5916		****		
4	1,5	66,9916			****	
1	0	73,6500				****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-16 - Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Ângulo de Contato do fator polímero

	Polímero (%)	Ângulo De Contato (°)	1	2
2	PSU (15)	60,4958	****	
1	PSU (20)	62,9291		****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-17 - Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Ângulo de Contato na interação carga x material.

	Carga (%)	Material	Ângulo De Contato (°)	1	2	3	4	5	6	7
5	1,0	GO	40,5000	****						
6	1,0	rGO	50,7333		****					
3	0,5	GO	58,9166			****				
4	0,5	rGO	62,2666				****			
7	1,5	GO	65,4833					****		
8	1,5	rGO	68,5000						****	
2	0	rGO	73,3166	****						
1	0	GO	73,9833	****						

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-18 - Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Porosidade do fator material.

	Material	Porosidade (%)	1	2
2	rGO	71,7045	****	
1	GO	74,5364		****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-19 - Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Porosidade do fator carga.

	Carga (%)	Porosidade (%)	1	2	3	4
1	0	66,2850	****			
4	1,5	69,9233		****		
2	0,5	74,2637			****	
3	1,0	82,0100				****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-20 - Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Porosidade do fator polímero

	Polímero (%)	Porosidade (%)	1	2
1	1	71,82004	****	
2	2	74,42100		****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-21 - Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Porosidade na interação carga x material.

	Carga	Material	Porosidade (%)	1	2	3	4
2	0	2	65,98500	****			
1	0	1	66,58500	****			
8	3	2	67,81500	****			
7	3	1	72,03167		****		
3	1	1	74,14583		****		
4	1	2	74,38167		****		
6	2	2	78,63667			****	
5	2	1	85,38333				****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-22. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Rejeição do fator material.

	Material	Rejeição (%)	1
1	GO	59,52749	****
2	rGO	61,91491	****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-23. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Rejeição do fator carga.

	Carga (%)	Rejeição (%)	1	2
1	0	33,63167		****
2	0,5	67,93966	****	
4	1,5	68,56623	****	
3	1,0	72,74724	****	

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-24. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Rejeição do fator polímero.

	Polímero (%)	Rejeição (%)	1
1	PSU (20)	60,22382	****
2	PSU (15)	61,21858	****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-25. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Rejeição na interação carga x material.

	Carga (%)	Material	Rejeição (%)	1	2	3
2	0	PSU (15)	31,82500		****	
1	0	PSU (20)	33,63167		****	
7	1,5	GO	59,18911			****
4	0,5	rGO	62,06402			****
5	1,0	GO	71,47388	****		
3	0,5	GO	73,81531	****		
6	1,0	rGO	74,02060	****		
8	1,5	rGO	77,94334	****		

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-26. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Rejeição na interação carga x polímero.

	Carga (%)	Polímero (%)	Rejeição (%)	1	2	3
2	0	PSU (15)	33,02000			****
1	0	PSU (20)	34,24333			****
8	1,5	PSU (15)	65,16556	****		
3	0,5	PSU (20)	65,28330	****		
5	1,0	PSU (20)	69,40177	****	****	
4	0,5	PSU (15)	70,59603	****	****	
7	1,5	PSU (20)	71,96689	****	****	
6	1,0	PSU (15)	76,09272		****	

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

Tabela 10-27. Teste de Tukey ($p < 0,05$) para a variável de resposta Rejeição na interação carga x material x polímero.

	Carga (%)	Material	Polímero (%)	Rejeição (%)	1	2	3	4	5
2	0	PSU	15	33,02000	****				
4	0	PSU	15	33,02000	****				
3	0	PSU	20	34,24333	****				
1	0	PSU	20	34,24333	****				
14	1,5	GO	15	48,60927		****			
8	0,5	rGO	15	59,26416		****	****		
7	0,5	rGO	20	64,86387			****	****	
9	1,0	GO	20	65,47903			****	****	
5	0,5	GO	20	65,70272			****	****	
13	1,5	GO	20	69,76895			****	****	****
11	1,0	rGO	20	73,32450				****	****
15	1,5	rGO	20	74,16483				****	****
12	1,0	rGO	15	74,71670				****	****
10	1,0	GO	15	77,46873				****	****
16	1,5	rGO	15	81,72185					****
6	0,5	GO	15	81,92789					****

**** - Valores estatisticamente iguais na coluna

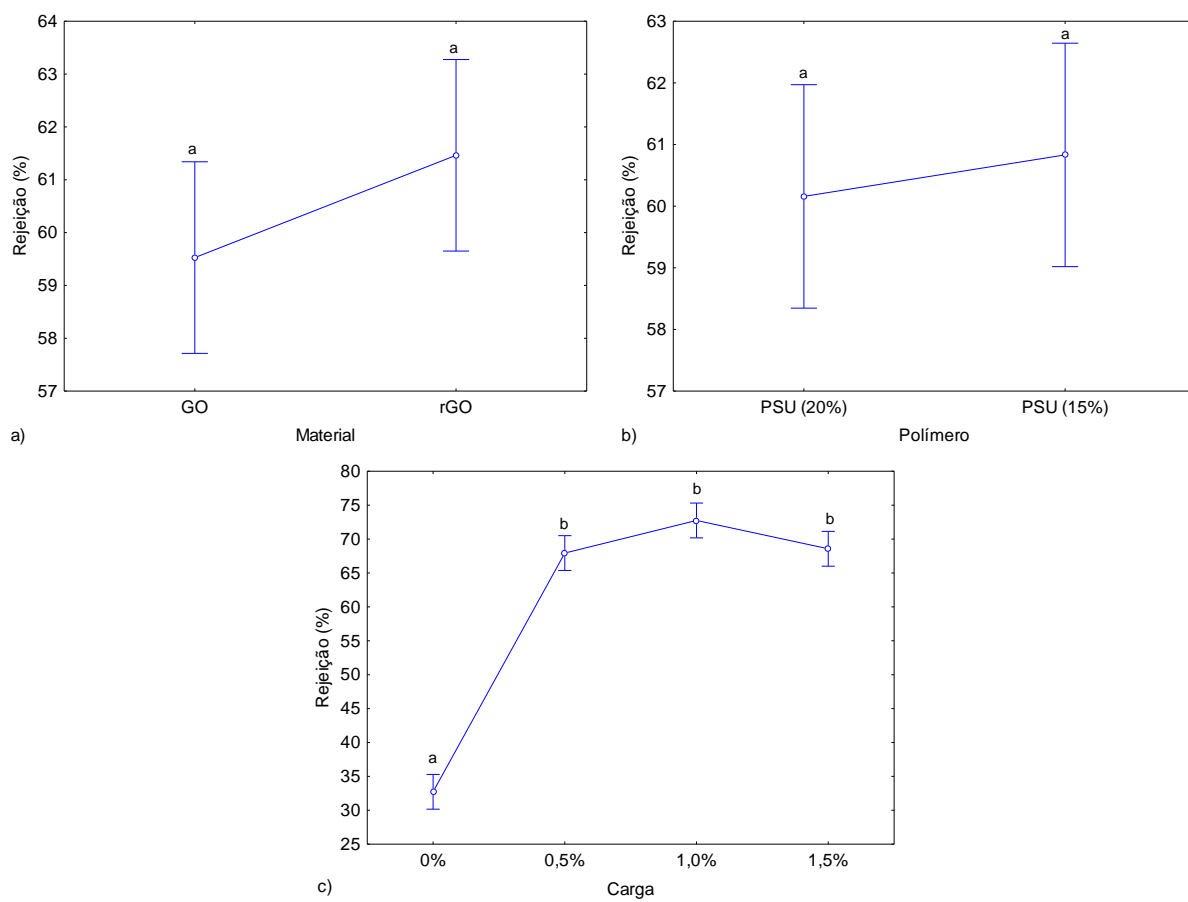


Figura 10-3. Efeitos isolados nas rejeições de fluoxetina a) entre os materiais GO e rGO; b) nas concentrações de polímero e c) nos percentuais de carga.

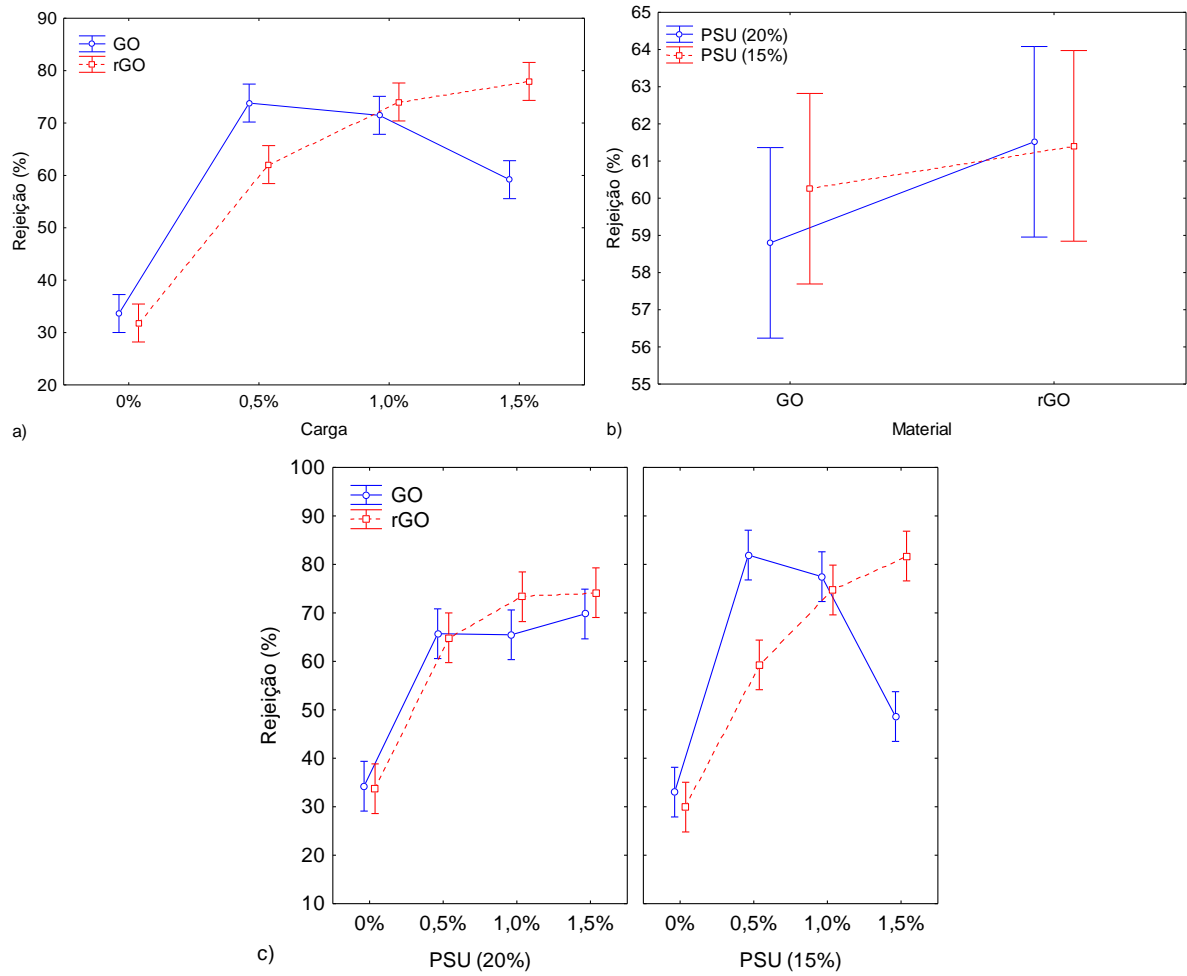


Figura 10-4. Interações das variáveis e efeitos na rejeição das membranas a) carga x material, b) material x polímero; c) carga x material x polímero.



Figura 10-5. Diferença visual e aspecto de dispersão das cargas a) GO_1,0% b) rGO_1,0%; um exemplo.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br