

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ANA CAROLINA SPACIARI

**TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO IBUPROFENO UTILIZANDO
MEMBRANAS FUNCIONALIZADAS**

APUCARANA

2022

ANA CAROLINA SPACIARI

**TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO IBUPROFENO UTILIZANDO
MEMBRANAS FUNCIONALIZADAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof.^a Dra. Maria Carolina Sérgi Gomes

Coorientadora: Prof.^a Dra. Leila Denise Fiorentin Ferrari

APUCARANA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



ANA CAROLINA SPACIARI

TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO IBUPROFENO UTILIZANDO MEMBRANAS FUNCIONALIZADAS

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Desenvolvimento De Processos.

Data de aprovação: 19 de
Dezembro de 2022

Dra. Maria Carolina Sergi Gomes, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Leila Denise Fiorentin Ferrari, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná

(Unioeste) Dr. Nehemias Curvelo Pereira, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Rubia Michele Suzuki, Doutorado - Universidade Tecnológica

Federal do Paraná Dr. Vitor Renan Da Silva, Doutorado - Universidade

Federal do Paraná (Ufpr)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 19/12/2022.

Dedico este trabalho a todos os que sempre acreditaram em mim, especialmente à minha família e amigos, por estarem sempre comigo em todos os momentos, desde os felizes aos mais difíceis. Dedico, de maneira especial, à memória do meu querido pai **Ciro Spaciari**, que mesmo não estando mais aqui, está sempre presente em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aquele que permitiu que tudo isso fosse possível, a você meu Deus, obrigada pela força, sabedoria e perseverança que me fizeram chegar até aqui.

Agradeço à minha querida família, pelo apoio, carinho e paciência, principalmente nos momentos de minha ausência dedicada ao estudo. Em especial, agradeço meu marido Willian, que sempre me estimulou e incentivou a ir além do desejado, sempre acreditando no meu potencial.

Agradeço a todos os amigos que fiz durante toda a jornada acadêmica, desde os personagens das conversas de corredor, aos amigos que ficarão para toda a vida. Em especial, agradeço à minha colega de trabalho Larissa, pela sua amizade e cumplicidade neste projeto.

Agradeço a todos os professores pelos conhecimentos compartilhados e pela contribuição para minha formação acadêmica, enriquecendo todo o meu processo de aprendizado. E expresso meus agradecimentos a todos que se dedicaram a mim, que participaram de forma direta ou indiretamente e contribuíram para a concretização e desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço às minhas queridas orientadoras professoras Maria Carolina e Leila Denise, pela disponibilidade, pelos valiosos ensinamentos científicos e oportunidade de trabalharmos juntas, me proporcionando uma experiência enriquecedora a qual possibilitou ampliar meus conhecimentos. Manifesto minha gratidão pela confiança depositada durante todo o trabalho, pela paciência e dedicação.

Por fim, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Brasil – Código de Financiamento 001 pelo apoio financeiro, o qual proporcionou que esta pesquisa fosse desenvolvida e ao Laboratório Multiusuário de Apucarana (LAMAP), pelo apoio com análises indispensáveis para o andamento deste projeto.

RESUMO

Com o crescente desenvolvimento e aumento da população, elevou-se o índice de contaminação das matrizes de águas potáveis com contaminantes emergentes contendo fármacos, como é o caso do ibuprofeno. Estes poluentes emergentes vêm gerando preocupações relacionadas à saúde pública, fauna e flora, já que são cumulativos e altamente tóxicos. Com o intuito de desenvolver um método alternativo e eficiente na remoção de fármacos, o presente trabalho propõe o estudo e desenvolvimento de membranas poliméricas funcionalizadas a serem utilizadas em processos de filtração. Inicialmente, foram estudadas as capacidades de adsorção de três diferentes materiais (óxido de grafeno, zeólita Y e MOF HKUST-1), variando os parâmetros pH e temperatura e avaliando a influência sobre a cinética e isotermas. Dentre eles, destaca-se a MOF HKUST-1 que apresentou remoção de ibuprofeno superior a 90% ($q_{\max} 95,76 \pm 0,11 \text{ mg g}^{-1}$). Na sequência, foram produzidas membranas poliméricas funcionalizadas com este material, pelo método de inversão de fases. As membranas produzidas apresentaram percentuais elevados de retenção do ibuprofeno (>93%), bem como foi possível a recuperação do fluxo permeado após a filtração (>90%). O copolímero PVP conferiu características de maior porosidade às membranas e a MOF HKUST-1 proporcionou uma possível alteração na estrutura polimérica, que também influenciou no fluxo permeado e no aumento da retenção de ibuprofeno. Ao avaliar as diferentes composições, variando a quantidade de PVP e de MOF HKUST-1 na solução polimérica, através das características de fluxo e retenção, foi possível determinar duas membranas com maiores retenções, M6F2 e M7F2. Estas membranas foram avaliadas em diferentes parâmetros de filtração (pressões de 0,50; 1,25 e 2 bar e concentração na alimentação de 10, 30 e 50 ppm), determinando que a membrana com melhores condições de processo foi a M7F2, com uma retenção máxima de $98,79\% \pm 0,24$ na pressão de 1,25 bar e alimentação de 50 ppm. Os resultados sugerem que a membrana funcionalizada PES/PVP/HKUST-1 tem um grande potencial para ser aplicada no tratamento de efluentes contendo ibuprofeno.

Palavras-chave: Ibuprofeno, MOF HKUST-1, Membranas funcionalizadas.

ABSTRACT

With the increasing development and population growth, the contamination rate of drinking water matrices with emerging contaminants containing pharmaceuticals, such as ibuprofen, has risen. These emerging pollutants have been generating concerns related to public health, fauna and flora, since they are cumulative and highly toxic. In order to develop an alternative and efficient method to remove drugs, the present work proposes the study and development of functionalized polymeric membranes to be used in filtration processes. Initially, the adsorption capacities of three different materials (graphene oxide, zeolite Y and MOF HKUST-1) were studied, varying the pH and temperature parameters and evaluating the influence on the kinetics and isotherms. Among them, MOF HKUST-1 presented ibuprofen removal higher than 90% ($q_{\max} 95,76 \pm 0,11 \text{ mg g}^{-1}$). In the sequence, polymeric membranes functionalized with this composite were produced by the phase inversion method. The membranes produced presented high percentages of ibuprofen retention (>93%), and it was also possible to recover the permeate flux after filtration (>90%). The PVP copolymer conferred characteristics of higher porosity to the membranes and the HKUST-1 MOF provided a possible change in the polymeric structure, which also influenced the permeate flux and increased ibuprofen retention. When evaluating the different compositions, varying the amount of PVP and MOF HKUST-1 in the polymeric solution, through the flow and retention characteristics, it was possible to determine two membranes with higher retentions the M6F2 and the M7F2. These were finally evaluated with different filtration parameters (pressures of 0.50, 1.25 and 2 bar and feed concentrations of 10, 30 and 50 ppm), determining that the membrane with the best process conditions was the M7F2, with a maximum retention of $98.79\% \pm 0.24$ at a pressure of 1.25 bar and feed of 50 ppm. The results suggest that the PES/PVP/HKUST-1 functionalized membrane has a great potential to be applied in the treatment of effluents containing ibuprofen.

Keywords: Ibuprofen, MOF HKUST-1, Functionalized membranes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|-----|
| Figura 1 – Estrutura do ibuprofeno..... | 17 |
| Figura 2- Rota de contaminação e exposição de fármacos | 21 |
| Figura 3 - Mecanismos de adsorção em fase líquida | 25 |
| Figura 4 - Etapas da Cinética de adsorção | 28 |
| Figura 5 - Comportamento das isotermas de adsorção | 30 |
| Figura 6 - Diferentes Classificações de Isotermas | 31 |
| Figura 7 - Diferentes morfologias de membranas | 36 |
| Figura 8 - Diferentes geometrias de membranas | 40 |
| Figura 9 - Mecanismo de filtração por membrana | 41 |
| Figura 10 - Diferentes processos de separação por membranas..... | 42 |
| Figura 11 - Tipos de membranas mais utilizadas nos processos de filtração | 44 |
| Figura 12 - Tipos de entupimento em membranas..... | 46 |
| Figura 13- Estrutura cristalina do grafeno | 48 |
| Figura 14 - Estrutura da zeólita Y..... | 49 |
| Figura 15 - Estrutura da MOF HKUST-1 | 50 |
| Figura 16 - Processo de polimerização interfacial..... | 53 |
| Figura 17 - Processo de automontagem assistida por vácuo..... | 54 |
| Figura 18 - Processo automontagem camada por camada..... | 54 |
| Figura 19 - Processo de inversão de fases | 55 |
| Figura 20- Esquema do procedimento de análise do ponto de carga zero | 64 |
| Figura 21 - Esquema de adsorção | 66 |
| Figura 22 - Desenho esquemático do módulo experimental de membranas | 73 |
| Figura 23 - Ponto de carga zero..... | 81 |
| Figura 24 - Reação de dissociação do ibuprofeno em água | 82 |
| Figura 25 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos materiais | 86 |
| Figura 26 - de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da MOF-HKUST-1, zeólita Y e óxido de grafeno..... | 88 |
| Figura 27 - Cinética de adsorção do ibuprofeno..... | 90 |
| Figura 28 - Cinética de adsorção | 92 |
| Figura 29 - Isotermas de adsorção de ibuprofeno em diferentes temperaturas | 96 |
| Figura 30 – Melhores ajustes dos modelos para isotermas de adsorção do ibuprofeno | 97 |
| Figura 31 – Remoção de ibuprofeno em função do pH para os adsorventes avaliados | 106 |
| Figura 32 - Remoção de ibuprofeno em função da temperatura para os adsorventes avaliados (pH=7,50±0,10) | 107 |
| Figura 33 - Possíveis mecanismos de adsorção do IBF com a MOF HKUST-1..... | 109 |
| Figura 34 - Aspecto visual das membranas | 112 |
| Figura 35 - MEV das membranas 1ªetapa a 300 µm. | 113 |
| Figura 36 – Fluxo permeado ao longo do tempo durante a compactação das membranas | 115 |
| Figura 37 - Retenção de IBF pelas membranas produzidas e comercial- Fase 1*.. | 119 |
| Figura 38 - Fluxo de retenção de IBF pelas membranas produzidas - Fase 1..... | 120 |
| Figura 39 - Aspecto visual das membranas | 124 |
| Figura 40 - TG e DTG da membrana comercial | 124 |
| Figura 41 - TG e DTG das membranas produzidas | 125 |
| Figura 42 - Compactação das membranas na Fase 2 | 129 |

| | |
|---|-----|
| Figura 43 - Retenção do IBF nas membranas produzidas na Fase 2. | 130 |
| Figura 44 - Fluxo de retenção das membranas..... | 133 |
| Figura 45 - Avaliação da taxa de recuperação de fluxo pelo percentual de retenção | 135 |
| Figura 46 - <i>Fouling</i> das membranas..... | 136 |
| Figura 47 - FTIR da membrana comercial..... | 137 |
| Figura 47 - FTIR das membranas produzidas | 138 |
| Figura 49 - MEV da membrana comercial..... | 139 |
| Figura 50 - MEV das membranas M6F2 e M7F2 | 140 |
| Figura 51 – Partículas | 141 |
| Figura 52 - Ponto de carga zero membranas..... | 142 |
| Figura 53 –Remoção de ibuprofeno em função do pH para as membranas avaliadas | 143 |
| Figura 54 – Fluxo permeado estabilizado de retenção do ibuprofeno da membrana M6F2 | 148 |
| Figura 55 – Fluxo permeado estabilizado de retenção do ibuprofeno da membrana M7F2 | 149 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 - Composição das soluções das membranas produzidas | 70 |
| Tabela 2 - Pressões utilizadas na compactação das membranas..... | 75 |
| Tabela 3 - Pressões utilizadas na permeabilidade hidráulica | 76 |
| Tabela 4 - Comparação do ponto de carga zero | 83 |
| Tabela 5 - Resultados de volume de poros e a área superficial específicas determinadas com o método de BET | 84 |
| Tabela 6 - Ajustes dos modelos cinéticos ibuprofeno | 93 |
| Tabela 7 - Ajustes dos modelos de isotermas para o ibuprofeno..... | 98 |
| Tabela 8 - Comparação de adsorventes na adsorção do ibuprofeno..... | 103 |
| Tabela 9 – Resultados termodinâmicos | 104 |
| Tabela 10 - Resultados de fluxo permeado estabilizado e permeabilidade hidráulica das membranas produzidas | 117 |
| Tabela 11 - Comparativo de retenção obtidos por membranas funcionalizadas | 122 |
| Tabela 12 – Diâmetro médio de poro, porosidade e ângulo de contato | 127 |
| Tabela 13 – Remoção de ibuprofeno por adsorção nas membranas..... | 144 |
| Tabela 14 - Resultados de retenção do ibuprofeno em diferentes condições de operações..... | 146 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1 - Características físico-químicas do ibuprofeno..... | 18 |
| Quadro 2 - Modelos cinéticos..... | 29 |
| Quadro 3 - Modelos de isothermas | 33 |
| Quadro 4 - Propriedades dos materiais de membrana..... | 38 |
| Quadro 5 - Aplicações de materiais em membranas poliméricas para o tratamento de água | 57 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AINEs - Anti-Inflamatórios não esteroides

BET – Analisador de área superficial

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

FO – Osmose direta

GO/OG – Óxido de Grafeno

IBF- Ibuprofeno

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MD – Membrana de destilação

MF – Microfiltração

MOF - Metal Organic Framework

NF – Nanofiltração

PA – Poliamida

PAN – Poliacrilonitrila

PEI – Poli(éter imida)

PES – Polietersulfona

pH_{pcz} - pH do Ponto de Carga Zero

PMIA – Poli (m-fenileno isoftalamida)

PSF – Polissulfona

PV – Pervaporação

PVDF – Polivinilideno

PVP – Polivinilpirrolidona

RO – Osmose Reversa

TGA – Análise Termogravimétrica

UF – Ultrafiltração

UV/Vis - Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | REVISÃO DA LITERATURA | 15 |
| 2.1 | Contaminação de águas residuais e efluentes | 15 |
| 2.1.1 | Ibuprofeno (IBF) | 17 |
| 2.2 | Remoção de fármacos em águas e em efluentes | 20 |
| 2.3 | Adsorção | 24 |
| 2.3.1 | Cinética de adsorção | 27 |
| 2.3.2 | Isotermas de adsorção | 30 |
| 2.3.3 | Termodinâmica de adsorção | 34 |
| 2.4 | Separação por membranas | 35 |
| 2.4.1 | Membranas poliméricas | 35 |
| 2.4.2 | Processo de separação por membranas | 40 |
| 2.4.3 | Fluxo permeado e seletividade | 44 |
| 2.4.4 | Materiais utilizados para a funcionalização de membranas | 47 |
| 2.4.5 | Óxido de grafeno | 47 |
| 2.4.6 | Zeólitas | 48 |
| 2.4.7 | MOF's | 49 |
| 2.4.8 | Outros materiais | 50 |
| 2.5 | Membranas poliméricas funcionalizadas | 51 |
| 2.5.1 | Métodos de produção de membranas poliméricas funcionalizadas | 51 |
| 2.5.2 | Método para inversão de fases | 54 |
| 2.6 | Conclusões da fundamentação teórica e da revisão da literatura | 56 |
| 3 | OBJETIVO | 62 |
| 3.1 | Objetivo Geral | 62 |
| 3.2 | Objetivos específicos | 62 |
| 4 | METODOLOGIA | 63 |
| 4.1 | Materiais | 63 |
| 4.2 | Caracterizações dos adsorventes | 63 |
| 4.3 | Estudos de adsorção | 65 |
| 4.4 | Avaliação da influência do pH e da temperatura na adsorção do ibuprofeno | 69 |
| 4.5 | Produção das membranas poliméricas | 69 |
| 4.6 | Caracterização das membranas | 70 |

| | | |
|-------------|--|------------|
| 4.6.1 | Análise termogravimétrica (TGA) | 71 |
| 4.6.2 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 71 |
| 4.6.3 | Ângulo de contato..... | 71 |
| 4.6.4 | Porosidade e Diâmetro médio de poro | 72 |
| 4.6.6 | Capacidade adsorptiva das membranas | 72 |
| 4.7 | Ensaio de filtração..... | 73 |
| 4.7.1 | Compactação e permeabilidade hidráulica..... | 75 |
| 4.7.2 | Limpeza das membranas | 76 |
| 4.7.3 | Avaliação do <i>fouling</i> | 77 |
| 4.8 | Avaliação prévia da influência da adição de PVP na produção de membranas funcionalizada com MOF HKUST-1..... | 77 |
| 4.9 | Avaliação da composição das membranas na eficiência de filtração do ibuprofeno | 78 |
| 4.10 | Avaliação do desempenho das membranas produzidas em diferentes concentrações de alimentação e pressões de operação..... | 78 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 80 |
| 5.1 | Caracterização dos adsorventes..... | 80 |
| 5.1.1 | Ponto de carga zero (pH _{pcz})..... | 80 |
| 5.1.2 | Análise de área superficial (BET) | 84 |
| 5.1.3 | Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)... | 87 |
| 5.2 | Testes de adsorção | 89 |
| 5.2.1 | Cinética de adsorção..... | 89 |
| 5.2.2 | Isotermas de adsorção | 94 |
| 5.2.3 | Termodinâmica de adsorção | 104 |
| 5.2.4 | Influência do pH e da temperatura | 106 |
| 5.2.5 | Avaliação dos possíveis mecanismos de adsorção do ibuprofeno com MOF HKUST-1 | 109 |
| 5.3 | Avaliação prévia da influência da adição de PVP na produção de membranas funcionalizadas com MOF – HKUST 1..... | 111 |
| 5.3.1 | MEV das membranas 1ª etapa..... | 113 |
| 5.3.2 | Compactação | 114 |
| 5.3.3 | Permeabilidade hidráulica, porosidade e diâmetro médio de poro | 116 |
| 5.3.4 | Ensaio de filtração para a retenção de ibuprofeno | 118 |
| 5.4 | Avaliação da composição das membranas na eficiência de filtração do ibuprofeno | 123 |
| 5.4.1 | Análise termogravimétrica (TG)..... | 124 |
| 5.4.2 | Ângulo de contato, porosidade e diâmetro médio de poro | 126 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.4.3 | Compactação | 128 |
| 5.4.4 | Desempenho das membranas na retenção do ibuprofeno..... | 130 |
| 5.4.5 | Avaliação do <i>fouling</i> | 134 |
| 5.4.6 | Análise FTIR..... | 137 |
| 5.4.7 | Análise MEV | 139 |
| 5.4.8 | Análise de ponto de carga zero e avaliação da influência do pH | 141 |
| 5.4.9 | Permeabilidade hidráulica | 143 |
| 5.4.10 | Capacidade adsortiva das membranas | 144 |
| 5.5 | Avaliação do desempenho das membranas produzidas em diferentes concentrações de alimentação e pressões de operação..... | 146 |
| 6 | CONCLUSÃO | 152 |
| | REFERÊNCIAS..... | 154 |

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento desordenado da população, e com os atuais avanços tecnológicos, tem-se uma produção excessiva de contaminantes emergentes contendo pesticidas e produtos farmacêuticos nas matrizes de água provenientes de residências e indústrias. As estações de tratamento de efluentes e de água potável não são planejadas com o intuito de eliminar esses compostos resistentes, que podem causar sérios riscos para saúde humana e os ecossistemas aquáticos (CHABA, NOMNGONGO, 2019; VIEIRA, *et al.*, 2020; HOWE, *et al.*, 2021).

Os contaminantes emergentes, como os fármacos, são totalmente absorvidos pelo organismo, acabam sendo excretados pelas fezes e urinas nas águas residuais e, em conjunto com a liberação indevida de efluentes de indústrias farmacêuticas, causam a poluição e contaminação do meio ambiente. Assim, quando dispostos inadequadamente, são responsáveis pela criação de bactérias multirresistentes, tumores, alergias e por causar toxicidade aguda e crônica tanto em humanos como em animais (CHABA, NOMNGONGO, 2019; JAFARI, *et al.*, 2018).

Os fármacos anti-inflamatórios não esteroides (AINEs) são uma classe de medicamentos que não necessita de prescrição médica para o seu consumo. Deste modo, estão entre os grupos de fármacos mais comuns que são detectados em águas superficiais e subterrâneas em todo o mundo. Os mais frequentemente encontrados são: diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno. Estes compostos constam na lista dos dez poluentes mais persistentes (GUERRA *et al.*, 2019), apresentam alta habilidade de se difundir através de membranas biológicas, baixos valores de pK_a e alta persistência em ambientes aquáticos (ALMEIDA; MARRUCHO; FREIRE, 2017).

Assim, a identificação, quantificação, controle e eliminação desses contaminantes emergentes são de suma importância a fim de prevenir e/ou minimizar os efeitos causados à saúde humana, animal e em diversos aspectos ambientais (AGUILAR-PÉREZ, *et al.*, 2020; NADDEO, *et al.*, 2020).

Para a remoção de componentes presentes em efluentes e/ou águas residuais, é necessário estudar e analisar seus aspectos químicos, físicos e biológicos. Na literatura, são reportados diversos métodos de remoção de fármacos, tais como eletrodegradação e adsorção, com o uso de materiais como grafeno, óxido de zinco, MOFs e zeólitas como adsorventes, os quais conferem alta eficiência de adsorção, seletividade e apresentam alternativas promissoras no tratamento de

contaminantes fármacos (CHABA, NOMNGONGO, 2019; VIEIRA, *et al.*, 2020; HOWE, *et al.*, 2021).

A funcionalização de membranas com diferentes materiais é outra metodologia que oferece muitas vantagens no processo de filtração por membranas, principalmente os processos de micro e ultrafiltração, podem ser utilizados para a retenção de diversos micropoluentes. Nos últimos anos, muitos produtos sintéticos foram desenvolvidos visando a fabricação de membranas com características específicas, melhorando suas propriedades físicas, químicas e térmicas, como permeabilidade e seletividade. Deste modo, proporcionando a rejeição de diferentes tipos de compostos e a eliminação seletiva de um ou mais contaminantes específicos (URSINO, *et al.*, 2018; AGUILAR-PÉREZ, *et al.*, 2020; BOOR, *et al.*, 2013).

Em relação ao consumo de fármacos no Brasil, entre 2002 a 2016, foi registrado um aumento nas vendas de 500 milhões para 3,5 bilhões de caixas de medicamento (IBGE -Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). E desde 2019, devido à pandemia mundial, houve um aumento repentino na utilização de medicamentos, na tentativa de tratamento do vírus (CNN, 2021).

Com este aumento, potencializa-se os impactos ambientais e à saúde humana, sendo de extrema importância a realização de estudos avaliativos para a retirada e/ou eliminação dos compostos fármacos (COSTA; STARLING; AMORIM, 2021). Neste contexto, o presente trabalho propõe a produção e a utilização de membranas poliméricas funcionalizadas com os materiais adsorventes como óxido de grafeno, zeólita Y e MOF-HKUST-01, a fim de remover de forma eficiente o ibuprofeno presente em efluente líquido.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção será apresentado o embasamento referente aos contaminantes emergentes com ênfase no fármaco ibuprofeno, explanando sobre os métodos de sua remoção de efluente aquoso utilizando processos de adsorção e separação por membranas.

2.1 Contaminação de águas residuais e efluentes

Atualmente, um dos grandes problemas ambientais está relacionado à contaminação da água. Várias fontes de águas subterrâneas e superficiais são poluídas com o sistema de esgoto, resíduos provenientes de produtos industriais, agrotóxicos, fármacos e até mesmo do lixo doméstico, reduzindo drasticamente a qualidade de água doce para consumo humano (NADDEO, *et al.*, 2020; SMILJANIĆ *et al.*, 2021; BORGES, B.R. DOVAL, J.C.L. POMPEO, M., 2022; SIARA *et al.*, 2022; YUSUF *et al.*, 2021).

Neste sentido, destacam-se os contaminantes emergentes, como os produtos de origem farmacêutica (antibióticos, anti-inflamatórios, antidepressivos, hormônios, entre outros), que mesmo em baixas concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1} apresentam grandes problemas em função da elevada persistência e toxicidade. Estes contaminantes podem modificar propriedades físicas e químicas da água, levando a impactos na biodiversidade e até mesmo para humanos em função do tempo de exposição (NADDEO, *et al.*, 2020; YUSUF *et al.*, 2021; LIMA, 2017).

Portanto, o tratamento adequado das águas residuais e efluentes necessitam de cuidados e melhorias, principalmente nas etapas de tratamento terciário, a fim de garantir a redução e/ou eliminação dos produtos biológicos, substâncias químicas e principalmente farmacêuticas (AGUILAR-PÉREZ, *et al.*, 2020; SIARA *et al.*, 2022; LIMA, 2017; YUSUF *et al.*, 2021).

O Brasil está entre os dez países com maior consumo de medicamentos no mundo, como por exemplo os anti-inflamatórios (CONSELHO FEDERAL DE FARMÁCIA, 2020; ABRADIMEX, 2021) e, mesmo assim, não existe uma legislação específica para a remoção de contaminantes fármacos em águas residuais. Nas resoluções e normas vigentes são apresentadas apenas as concentrações permitidas

de algumas substâncias que podem provocar algum risco à saúde, como é o caso dos agrotóxicos. Assim, os contaminantes emergentes são negligenciados pelas legislações, que não apresentam nenhuma especificidade em relação a estes contaminantes (CONAMA, 2021).

Para se ter uma comparação, na Europa existem duas diretivas referentes à contaminação de águas superficiais, uma chamada Quadro da Água (DQA) e outra Substâncias Prioritárias. Nestas diretivas são descritas as obrigatoriedades das normas de qualidade ambiental pré-estabelecidas que devem ser seguidas. Visando a identificação de substâncias com riscos potenciais, além das medidas que devem ser tomadas para que suas concentrações nos corpos d'água não excedam a normativa. Existem estudos recentes de modelos para avaliação da exposição e risco de substâncias nas quais não possuem campanhas de monitorização, com o foco em avaliar os dados de remoção de medicamentos como o ibuprofeno de ETAs (AUSTIN *et al.*, 2022).

De acordo com a Agência Ambiental Alemã, em 2016, foi possível detectar mais de 600 fármacos contidos nas águas superficiais de 71 países e no mesmo ano foram produzidos na Europa 200 mil milhões de fármacos (YUSUF *et al.*, 2021). No Brasil, um estudo de 2017, foi possível detectar os fármacos diclofenaco e naproxeno em um córrego urbano no município de Três Lagoas (MS) (AMÉRICO-PINHEIRO *et al.*, 2017).

Pode-se citar, também, que concentrações de microcontaminantes foram encontradas em efluentes de estações de esgoto no Brasil, contendo fármacos como ibuprofeno, paracetamol, amoxicilina, estradiol e nonilfenol (VASSALLE DE CASTRO; HORIZONTE, 2017; LIMA, 2017). Assim como nos estudos de Alves *et al.* (2022), que avaliaram a ocorrência e a remoção de 24 compostos farmacêuticos em ETAs de Belo Horizonte - MG, destacando os compostos mais frequentemente encontrados, como o ibuprofeno, com ocorrência em 65% das amostras. Por fim, podemos ressaltar o estudo de Gosset *et al.* (2021), que quantificou em 10 ETEs em territórios urbanos 4 pesticidas e 37 compostos farmacêuticos, dentre eles o ibuprofeno.

Desta forma, o aumento da utilização de fármacos, principalmente neste cenário de pandemia mundial, possivelmente contribuiu para uma elevação na quantidade de contaminação das fontes de água potável. E como o corpo humano não é capaz de metabolizar todo o fármaco ingerido, cerca de 50 a 90% da dosagem são excretados pelas fezes e urina sem sofrer alterações pelo organismo, tornando-

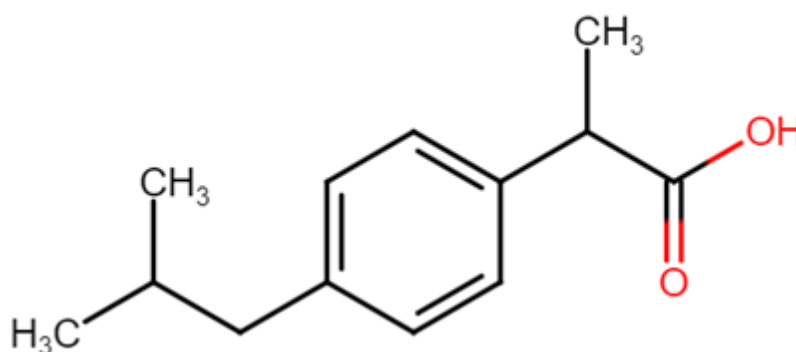
se uma ameaça emergente de contaminação ao meio ambiente (MOREIRA, 2016; JAFARI; HEIDARI; RAHMANIAN, 2018).

Com o intuito de alertar a população, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos gerou uma lista de candidatos a contaminantes, onde é possível encontrar substâncias que não possuem regulamentação, como os fármacos, que possuem potenciais perigos e riscos ao meio ambiente e a saúde humana, que necessitam de uma maior atenção e estudos sobre seus efeitos na saúde humana e animal, e ainda formas de eliminá-los das águas consumidas (PACHECO 2019; CHRISTENSEN *et al.*, 2022).

2.1.1 Ibuprofeno (IBF)

O ibuprofeno, ou ácido 2-(4-isobutilfenil) propanóico (Figura 1), é um anti-inflamatório não esteroide (AINEs), disponibilizado na forma de comprimidos (200, 300 e 600 mg) e em solução oral (50 mg mL^{-1}) e tem a função de inibir a enzima ciclo-oxigenase, que impede a conversão do ácido araquidônico em prostaglandinas, sendo uma ótima opção para tratar febre e dores desde as mais leves até dores moderadas (BRASIL, 2005. BRASIL, 2007. BRASIL, 2008. BRASIL, 2009. BRASIL, 2011; HITCHINGS, *et al.*, 2017; PACHECO, 2019; PUBCHEM, 2022).

Figura 1 – Estrutura do ibuprofeno

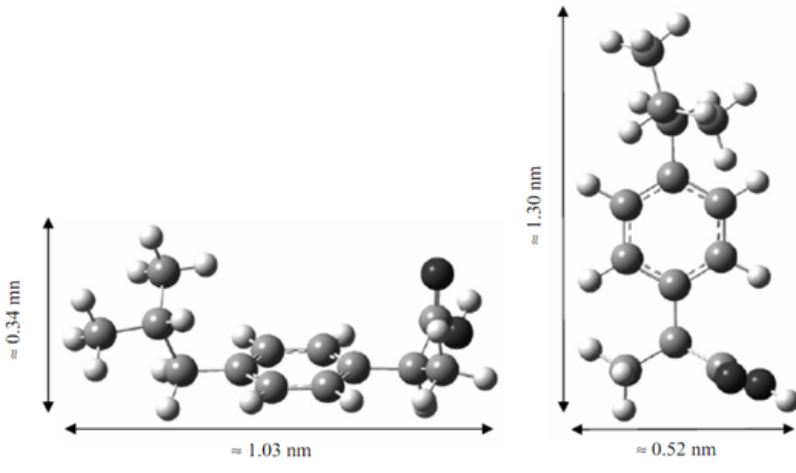


Fonte: Autoria própria (2022)

No Quadro 1, são apresentadas algumas características físico-químicas do ibuprofeno.

Quadro 1 - Características físico-químicas do ibuprofeno

(continua)

| | |
|--|--|
| Composto | Ácido (RS)-2-(4-isobutilfenil) –propanóico |
| Nome comercial | Ibuprofeno, Alivium |
| Fórmula Molecular | C ₁₃ H ₁₈ O ₂ |
| Composição | C (75.69%), H (8.80%), O (15.51%) |
| Massa Molecular | 206,28 g mol ⁻¹ |
| LogP | 3,84 |
| LogD | pH/ logD 1,7/ 3,84 4,6/ 3,65 6,5/ 2,19 7,4/ 1,34 8,0 /0,85 |
| PKa | 4,85 |
| Momento dipolar (D) | 1,22 |
| Coefficiente de Difusão (cm² s⁻¹) | 6,61.10 ⁻⁶ |
| Tamanho molecular* |  |

* As dimensões do ibuprofeno foram estimadas pelo autor por modelização molecular com Gaussian-03, pelo método semi-empírico PM3 para a optimização. Deste modelo, as dimensões da molécula de ibuprofeno são estimadas em 1,03 nm de comprimento X 0,52 nm -X 0,43, para uma configuração de energia mais baixa.

Fonte: Pacheco (2019), Pubchem (2022), Gonzalez; Sagarzazu; Zoltan (2013), Mestre *et al.* (2007); Chemicalize (2022)

Quadro 1 - Características físico-químicas do ibuprofeno

(conclusão)

| | |
|---------------------------|---|
| Indicação | Febre e dores leves e moderadas, associadas a gripes e resfriados, dor de garganta, dor de cabeça, dor de dente, dor nas costas, cólicas menstruais. |
| Efeitos Colaterais | Irritações de pele, gás e inchaço, diarreia, constipação, azia, virada de estômago, vertigem, nervosismo e visão borrada. |
| Riscos Ambientais | Nocividade aguda para organismos aquáticos. Não é esperada a inibição da atividade de degradação do lodo ativado, quando introduzido a baixas concentrações nas estações de tratamento biológico. |
| Toxicidade | Overdose em dosagens maiores que 99 mg/kg. |
| Tempo de Meia Vida | 20 dias |
| Solubilidade | 21 mg L ⁻¹ 25 °C em água, livremente solúvel em acetona, metanol, etanol e cloreto de metileno. Dissolve-se em soluções diluídas de hidróxidos alcalinos e carbonatos. |

* As dimensões do ibuprofeno foram estimadas pelo autor por modelização molecular com Gaussian-03, pelo método semi-empírico PM3 para a otimização. Deste modelo, as dimensões da molécula de ibuprofeno são estimadas em 1,03 nm de comprimento X 0,52 nm -X 0,43, para uma configuração de energia mais baixa.

Fonte: Pacheco (2019), Pubchem, (2022), Gonzalez; Sagarzazu; Zoltan, (2013), Mestre, et al. (2007); Chemicalize (2022)

Como pode ser observado no Quadro 1, o ibuprofeno é solúvel em vários compostos orgânicos, entretanto é quase insolúvel em água. Mesmo com o grupo carboxílico na molécula, ele é quase apolar, apresentando solubilidade em água de aproximadamente 21 mg L⁻¹ a 25 °C e esta solubilidade pode ser otimizada com o aumento da temperatura (AZIM, *et al.*, 2022; GRACIN; RASMUSON, 2002; YAZDDANIAN *et al.*, 2014).

O IBF é um dos anti-inflamatórios mais consumidos no mundo e está na lista de medicamentos essenciais da OMS (Organização Mundial de Saúde), conseqüentemente, está entre os fármacos mais encontrados nas águas potáveis, tanto superficiais quanto subterrâneas (GUERRA, *et al.*, 2019; OMS, 2021).

Em sua degradação em meio aquoso, seus grupos carboxílicos e/ou hidroxílicos são encontrados em águas superficiais e possuem alta toxicidade devido aos seus efeitos cumulativos, que podem afetar o sistema nervoso central (HITCHINGS, *et al.*, 2017), linhas celulares humanas (LIU *et al.*, 2020), invertebrados aquáticos (PAROLINI, 2020), bactérias (QUINTELAS *et al.*, 2020) e fungos (KASONGA *et al.*, 2019).

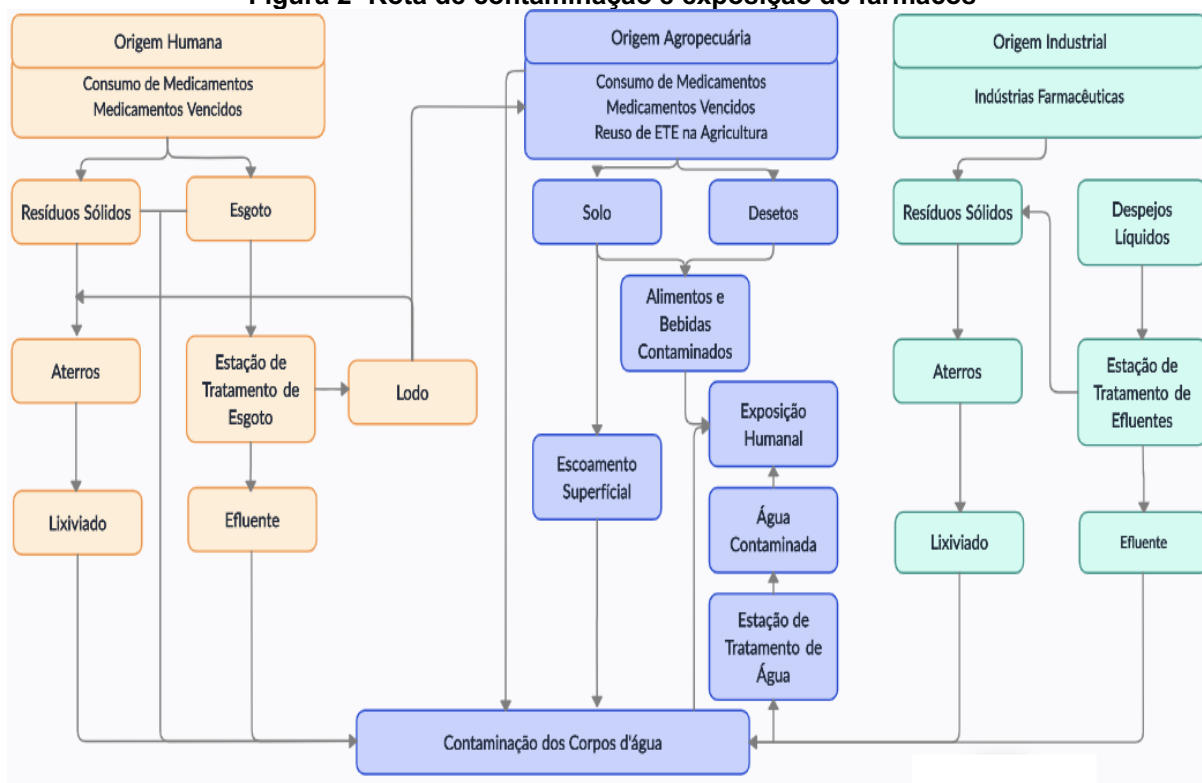
Os seres humanos e animais são capazes de metabolizar os seus grupos carboxílicos e/ou hidroxílicos gerados da degradação do ibuprofeno em até 70%. Desta forma, 66% são excretados pelo corpo humano por via renal e outros 34% pelas fezes. (PACHECO, 2019; AGUILAR-ROMERO *et al.*, 2021).

Esta excreção do fármaco pelo metabolismo acaba gerando uma contaminação de águas residuais e, como seu tempo de meia vida é de aproximadamente 20 dias, gera-se um acúmulo no meio aquático, o que é de elevado risco ambiental, já que o fármaco apresenta nocividade aguda para os organismos aquáticos e é um composto de difícil eliminação. Além disso, não é possível inibir sua degradação no lodo ativado quando em baixas concentrações (AGUILAR-ROMERO *et al.*, 2021).

2.2 Remoção de fármacos em águas e em efluentes

Como mencionado anteriormente, os fármacos podem acarretar efeitos nocivos à saúde animal, humana e para o ecossistema como um todo. Desta forma, os fármacos residuais em águas potáveis podem ser considerados um problema de saúde pública. Assim, a sua exposição pode seguir rotas diferentes, conforme Figura 2 (KÜMMERER, 2003; HALLING-SORENSEN *et al.*, 1998).

Figura 2- Rota de contaminação e exposição de fármacos



Fonte: Autoria Própria (2022)

Como pode ser observado (Figura 2), a contaminação das águas potáveis por fármacos é proveniente de diversas vias de exposição que compreendem tanto a zona urbana como a rural, considerando que os fármacos não podem ser totalmente absorvidos pelo organismo e, também, são descartados inadequadamente em corpos d'água (BITTENCOURT, PAULA, 2014; METCALF, 2016; HOWE, 2021).

Deste modo, o tratamento de águas contendo fármacos se faz necessário. No entanto, para a compreensão da importância do desenvolvimento de processos capazes de remover efetivamente estes contaminantes, a seguir será brevemente descrito como funciona o tratamento de ETA's e ETE's (BITTENCOURT, PAULA, 2014; METCALF, 2016; HOWE, 2021).

O objetivo de uma estação de tratamento de água é possibilitar que a água produzida ofereça condições seguras para o consumo da população, a partir de tratamentos microbiológicos, contaminantes orgânicos, inorgânicos e subprodutos da desinfecção, proporcionando uma água com concentrações de contaminantes menores que os valores estabelecidos pelas normativas vigentes (BITTENCOURT, PAULA, 2014; METCALF, 2016; HOWE, 2021).

É importante destacar que as estações de tratamento de água não são projetadas com a finalidade de garantir a remoção de compostos inorgânicos,

orgânicos sintéticos, agrotóxicos e fármacos, mesmo que apresentem alguma remoção após o tratamento da água. E processos químicos e biológicos, como oxidação com cloro por exemplo, alteram sua estrutura química, o que pode acarretar a geração de subprodutos e metabólitos da degradação (BITTENCOURT, PAULA, 2014; METCALF, 2016; HOWE, 2021; WATTS *et al.*, 2007).

Assim, para esta remoção, é preciso incorporar outras tecnologias no tratamento convencional, podendo citar os processos de adsorção e filtração por membranas. Estes processos são físicos que geralmente não alteram a estrutura molecular do fármaco (BITTENCOURT, PAULA, 2014; METCALF, 2016; HOWE, 2021; WATTS *et al.*, 2007).

Da mesma forma que nas ETAs, as ETEs apresentam dificuldades em tratar os compostos fármacos que persistem no tratamento convencional e são lançados nos corpos da água. Estes sistemas de tratamento de efluente têm por objetivo remover os diversos contaminantes por meio de processos físicos, biológicos e químicos (PROPEQ, 2020; BITTENCOURT, PAULA, 2014; METCALF, 2016; HOWE, 2021).

Estes tratamentos são divididos em três etapas: o tratamento primário que envolve a remoção de matérias grosseiras e particulados por meio de métodos como o gradeamento, caixa de área, decantadores, peneiras e tanques de remoção de graxas e óleos. O tratamento secundário, que envolve a remoção do material orgânico por meio do tratamento com microrganismos, os quais vão transformar a matéria orgânica em compostos mais simples como gás carbônico e água (PROPEQ, 2020; BITTENCOURT, PAULA, 2014; METCALF, 2016; HOWE, 2021).

Por fim, o tratamento terciário envolve a remoção de nutrientes como o fósforo, por meio de reações químicas, as quais fazem uso de produtos químicos como agentes neutralizantes de pH, coaguladores, floculadores, oxidativos, além de agentes que promovem a desinfecção do efluente (PROPEQ, 2020; BITTENCOURT, PAULA, 2014; METCALF, 2016; HOWE, 2021).

É no tratamento terciário que os contaminantes fármacos são removidos, geralmente por reatores biológicos com a formação de lodo ativado, ou por processos de adsorção e/ou bioadsorção. Porém, apresentam algumas limitações como os mecanismos de cinética que acabam dificultando a aplicação em escala industrial (QALYOUBI, 2021). Vale ressaltar que no tratamento de esgoto convencional, este tipo de contaminante não é devidamente eliminado e permanece praticamente intacto

(AQUINO *et al.*, 2013; BITTENCOURT, PAULA, 2014; METCALF, 2016; HOWE, 2021).

As indústrias que possuem em seu processo o tratamento de água estão focadas no desenvolvimento de novas soluções, principalmente soluções sustentáveis, que são capazes de remover ou diminuir os níveis de diversos poluentes no tratamento. Várias técnicas visando à remoção de fármacos têm sido amplamente exploradas no meio científico. Destacam-se, neste sentido, a oxidação avançada (KAR *et al.*, 2021; IOVINO *et al.*, 2016), fotocatalise (SRUTHI; JANANI; SUDHEER WAHIDUZZAMAN *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2022; ESSAWY; ALI; ABDEL-MOTTALEB, 2008), adsorção (KHALIL *et al.*, 2020; SMILJANIĆ *et al.*, 2021) e filtração por membranas (SONG *et al.*, 2021; MARYAM *et al.*, 2020; AHMAD *et al.*, 2021), que apresentam elevadas taxas de rejeição para estes produtos, sendo que a junção de uma ou mais destas técnicas pode otimizar o processo, aumentando a eficiência e diminuindo os custos operacionais (KHALIL, *et al.*, 2020).

Desta forma, destaca-se a necessidade do estudo e desenvolvimento de sistemas alternativos de tratamento de águas e efluentes que sejam capazes de remover ou reter estes poluentes. Como, por exemplo, a técnica de separação por membrana, que pode ser descrita pela separação de constituintes da água por meio de uma barreira que permite a passagem de algumas moléculas e rejeita outras, podendo utilizar vários mecanismos para que ocorra a separação, incluindo a exclusão por tamanho (ALKHOUZAAM, QIBLAWEY, 2021). Apresenta-se como uma alternativa relativamente simples, com a utilização de um baixo consumo de energia operando em condições moderadas (HOWE, *et al.*, 2021; HABERT, *et al.*, 2006; TCHOBANOGLIOUS, *et al.*, 2021).

Outro processo, que é uma alternativa promissora para o tratamento de águas e efluentes, é a adsorção. É um processo em que as moléculas dos contaminantes conseguem aderir à superfície de um sólido e são separadas do meio fluido. É considerado altamente eficaz, simples e muitas vezes os adsorventes podem ser reutilizados (KHALIL, *et al.*, 2020; ROSMAN *et al.*, 2021; IMANIPOOR *et al.*, 2021; BINAELIAN *et al.*, 2020).

Tanto o processo de separação por membranas como o processo de adsorção podem ser otimizados para a remoção de fármacos, como por exemplo, com a adição de diferentes materiais. Estes materiais podem proporcionar uma maior seletividade a estes compostos e são capazes de fornecer características específicas

que podem melhorar o desempenho desses processos (HOWE, *et al.*, 2021; HABERT, *et al.*, 2006; TCHOBANOGLIOUS, *et al.*, 2021; ZAGHO, *et al.*, 2021; LAHNAFI *et al.*, 2022);

Na adsorção, estes materiais resultam em superfícies específicas elevadas, diferentes sítios ativos, alta eficiência de adsorção, alta mobilidade e seletividade, melhorando o desempenho no processo e apresentando alto potencial para a melhoria da qualidade da água (ALKHOUZAAM, QIBLAWEY, 2021; KHALIL, *et al.*, 2020). Já a adição de materiais para a fabricação de membranas, tais como metais, óxidos metálicos, compostos de carbono e zeólitas, conferem características de alta resistência mecânica, estabilidade química, seletividade e aumento da resistência da membrana às incrustações (AGUILAR-PÉREZ, *et al.*, 2020; ALKHOUZAAM, QIBLAWEY, 2021; KHALIL, *et al.*, 2020; JAFARI, *et al.*, 2018).

Assim, com o intuito de otimizar o processo de separação dos fármacos e aprimorar as tecnologias convencionais, é destacada a relevância do desenvolvimento de membranas híbridas, com a adição de materiais, as quais apresentam uma junção das qualidades de adsorção, de filtração por membranas e maior seletividade aos poluentes estudados (AGUILAR-PÉREZ, *et al.*, 2020; ALKHOUZAAM, QIBLAWEY, 2021; KHALIL, *et al.*, 2020). Estudos publicados na literatura por Rosman *et al.* (2021) e Ahmad, *et al.* (2021) apresentam resultados promissores na remoção do ibuprofeno com membranas híbridas funcionalizadas com ZnO/Ag₂CO₃/Ag₂O e óxido de grafeno, respectivamente.

2.3 Adsorção

O processo de adsorção em fase líquida estuda a capacidade que alguns componentes sólidos têm em concentrar na superfície determinados poluentes, como íons ou moléculas, obtendo assim a separação e/ ou remoção de diferentes produtos (NASCIMENTO, *et al.*, 2014; PACHECO, 2019; TIEN, 2019; RUTHVEN, 1984). Esta técnica é muito utilizada nos tratamentos de efluentes, baseando-se na transferência de massa entre os adsorventes e adsorvatos, fluindo de uma fase líquida ou gasosa para uma fase sólida. (NASCIMENTO, *et al.*, 2014; PACHECO, 2019).

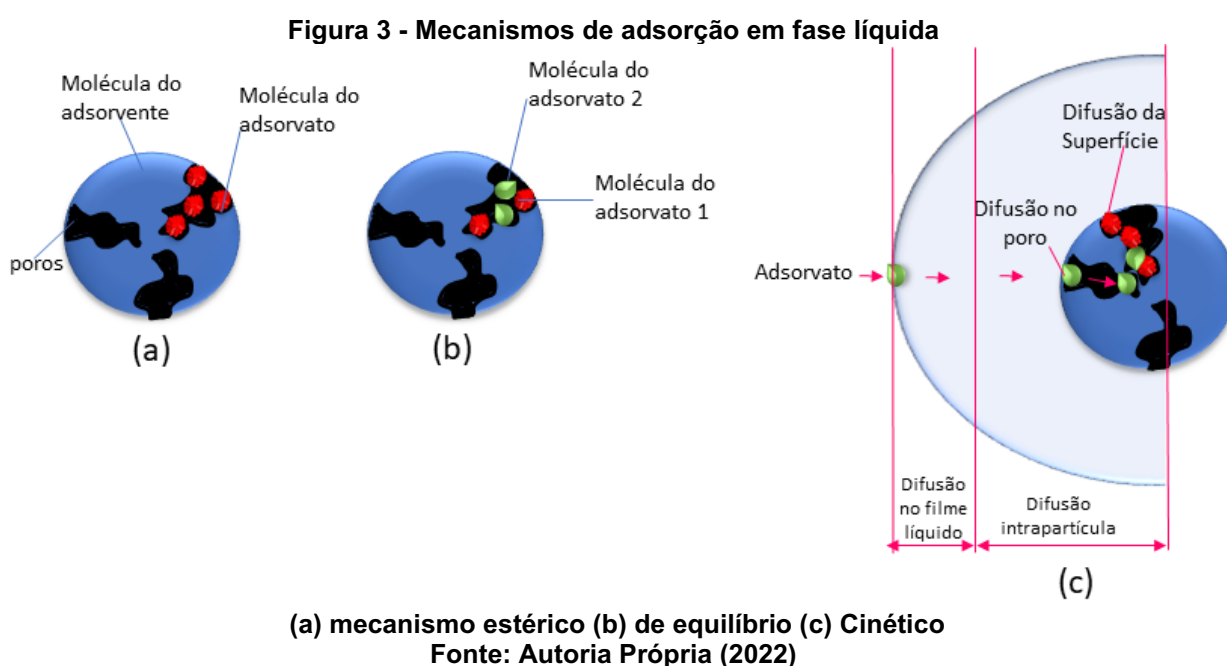
Denomina-se adsorvato o elemento que se acumula na superfície do material e de adsorvente a superfície sólida. Esta superfície do adsorvente (superfície

específica) é descrita como uma porção de uma superfície total que está disponível para adsorção, podendo ou não ser diretamente proporcional à adsorção. Já que alguns poros podem não ser acessíveis para algumas moléculas, onde considera-se a superfície de poros com tamanho maior que a molécula do adsorvato (superfície efetiva) (AKTAR, 2020; PACHECO, 2019; RUTHVEN, 1984).

Os processos de adsorção podem ser classificados como físicos, que estudam as forças de interações que ocorrem entre as moléculas do adsorvente e do adsorvato, ou seja, a adsorção ocorre em toda a superfície do adsorvente. Deste modo, as forças intermoleculares atraem as moléculas da superfície líquida que aderem na superfície sólida. Na adsorção química, as interações intermoleculares entre o adsorvente e o adsorvato ocorrem apenas nos sítios ativos (NASCIMENTO, *et al.*, 2014; PACHECO, 2019).

Segundo Nascimento *et al.* (2014), os processos de adsorção ocorrem em três diferentes mecanismos, representados na Figura 3:

- a) estérico, onde o poro do adsorvente é maior que a molécula do adsorvato de interesse, alojando-a em seu interior e excluindo as demais moléculas existentes;
- b) equilíbrio, no qual os poros conseguem acomodar diferentes moléculas de adsorvatos;
- c) cinético, o qual ocorre pela difusividade das diferentes moléculas de adsorvato dentro do poro do adsorvente utilizado.



Assim, a adsorção é resultante de uma combinação de fatores, como as propriedades do adsorvato que envolvem a temperatura, pH do meio, tamanho da espécie química, solubilidade e polaridade. A polaridade do adsorvato, por exemplo, influencia na velocidade de adsorção, já que o adsorvato polar ou apolar pode apresentar uma afinidade superior pelo adsorvente e/ou o solvente. (RUTHVEN,1984; MELO *et al.*, 2020)

Já para o adsorvente, as características que podem influenciar na capacidade de adsorção e taxa de adsorção são: tamanho superficial, tamanho do poro, volume específico, distribuição do tamanho de poros, grupos funcionais presentes na superfície e características físico-químicas que tendem a influenciar como a hidrofobicidade, estabilidade química, física, mecânica e térmica (RUTHVEN,1984; MELO *et al.*, 2020).

Desta forma, pode-se destacar a energia eletrostática em adsorventes iônicos como zeólitas, em que o campo elétrico da região da superfície pode contribuir para a energia de adsorção que vem da polarização, campo dipolo e campo gradiente quadrupolo de interação (RUTHVEN,1984; MELO *et al.*, 2020). Outro exemplo é a influência da área da superfície do adsorvente, já que o processo de adsorção é um fenômeno de superfície, a intensidade da adsorção é diretamente proporcional ao tamanho da área superficial específica. Assim, para moléculas maiores existe uma maior resistência à difusão e parte da superfície interna do adsorvente não é disponibilizada no processo (RUTHVEN,1984; MELO *et al.*, 2020; NASCIMENTO, *et al.*,2014).

Os adsorventes sólidos que contêm grande volume de poros, os quais devem ser aberturas maiores que o poluente utilizado, favorecem a adsorção, já que ocorre a concentração em sua superfície por unidade de massa sólida e depende de alguns parâmetros experimentais citados anteriormente como pH, temperatura, concentração, tamanho do adsorvente e estrutura do adsorvato. Sendo assim, a eficiência da adsorção depende do tipo do adsorvente e do tipo de poluente e /ou contaminante a ser eliminado (NASCIMENTO, *et al.*, 2014; PACHECO, 2019).

Outro fator que interfere na capacidade de adsorção são as condições operacionais, como a temperatura, concentração do meio, tempo de contato, pH e natureza do solvente (RUTHVEN, 1984).

A temperatura, por exemplo, está relacionada com o aumento da capacidade adsortiva e o aumento da velocidade de adsorção. Conforme há um aumento da

temperatura pode ocorrer um aumento da energia cinética, conseqüentemente, eleva-se a difusão das moléculas do adsorvato para a superfície do adsorvente, aumentando a mobilidade da molécula de interesse (LUO *et al.*, 2014). Além de favorecer a desobstrução de poros do adsorvente, que deixa o caminho livre para a adsorção de moléculas maiores do adsorvato (MELO *et al.*, 2020; NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

Já o valor do pH pode aumentar ou diminuir a adsorção da solução, já que está diretamente ligado ao grau de distribuição das espécies químicas e à carga superficial do adsorvente. Assim, a adsorção pode ser favorecida ou não, dependendo das características do adsorvente, onde as cargas da superfície dependem de sua composição e característica. Por exemplo, se os valores de pH se encontram inferiores ao pH_{pzc} do adsorvente, a carga superficial encontra-se positiva, e a adsorção de ânions é favorecida (OLIVEIRA *et al.*, 2020; MELO *et al.*, 2020; APEEL; MA; RHUEL, 2003).

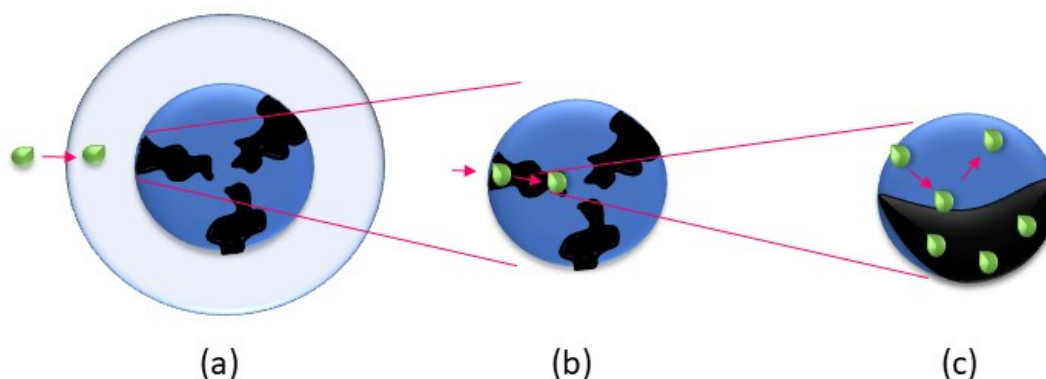
2.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é utilizada para determinar características do processo como o tempo de equilíbrio, a velocidade e o mecanismo de adsorção. Assim, o comportamento de equilíbrio representa a expressão da quantidade de adsorvato adsorvida em função da concentração em uma temperatura fixa. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, tem-se a concentração final do soluto na solução em equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q) (GABELMAN, 2017).

Segundo Melo *et al.*, (2020), a cinética de adsorção consiste na taxa de remoção do adsorvato na solução em relação ao tempo, que pode ser conduzida por três processos, representados na Figura 4:

- transferência de massa externa, a qual é capaz de transferir as moléculas da solução para a superfície externa do adsorvente;
- difusão intraporo, que consiste na difusão de moléculas da solução para dentro dos poros do adsorvente;
- difusão na superfície, que consiste na difusão das moléculas adsorvidas ao longo de toda a superfície do poro.

Figura 4 - Etapas da Cinética de adsorção



(a) Difusão no filme líquido (b) Difusão intraporo (c) Difusão na superfície do poro

Fonte: Adaptado de Melo *et al.* (2020)

Como observado na Figura 4, em um primeiro momento, a adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela velocidade de agitação, assim, o aumento da concentração do adsorvato acelera o processo de difusão da molécula de interesse para a superfície do adsorvente. Posteriormente, a velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração do adsorvato, agitação, tamanho de partícula e tamanho dos poros do adsorvente (MELO *et al.*, 2020).

Comumente, em processos em fase líquida, a difusão molecular é o mecanismo predominante, sendo que na maioria dos processos, os microporos são responsáveis pela resistência à difusão mais significativa (MELO *et al.*, 2020; NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

Alguns modelos cinéticos são utilizados para avaliar o mecanismo de adsorção, resultando em informações de suma importância para o entendimento deste processo, como reações químicas que ocorrem no processo, controle da difusão e a transferência de massa (MELO *et al.*, 2020; NASCIMENTO, *et al.*, 2014). Dentre os modelos mais utilizados, tem-se o modelo de pseudoprimeira ordem, proposto por Lagergren (1898), o modelo de pseudossegunda ordem proposto por Ho e Mckay (1999), e o modelo de Elovich proposto por Rogunsky e Zeldovich (1934) que se baseiam na capacidade de adsorção dos sólidos.

Para os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, considera-se um processo de quimissorção, onde a adsorção ocorre na monocamada, em sítios ativos localizados sem interação entre os adsorvatos. A energia de adsorção não depende da cobertura do adsorvente e a velocidade de dessorção é inferior à

velocidade de adsorção. A única diferença é que a relação entre a velocidade e o número de sítios é de primeira ou de segunda ordem (MELO *et al.*, 2020; NASCIMENTO, *et al.*, 2014; HO e MCKAY, 1999; LAGERGREN, 1898).

O modelo de Elovich estuda a quimissorção entre duas fases sem o processo de dessorção, onde a velocidade do processo diminui de acordo com a diminuição de sítios ativos disponíveis (QIU *et al.*, 2009). Já o modelo de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963), se baseia na difusão intrapartícula e não considera porosidade, raio da partícula e o comportamento cinético nos tempos iniciais do processo. As equações para os modelos citados encontram-se no Quadro 2.

Quadro 2 - Modelos cinéticos

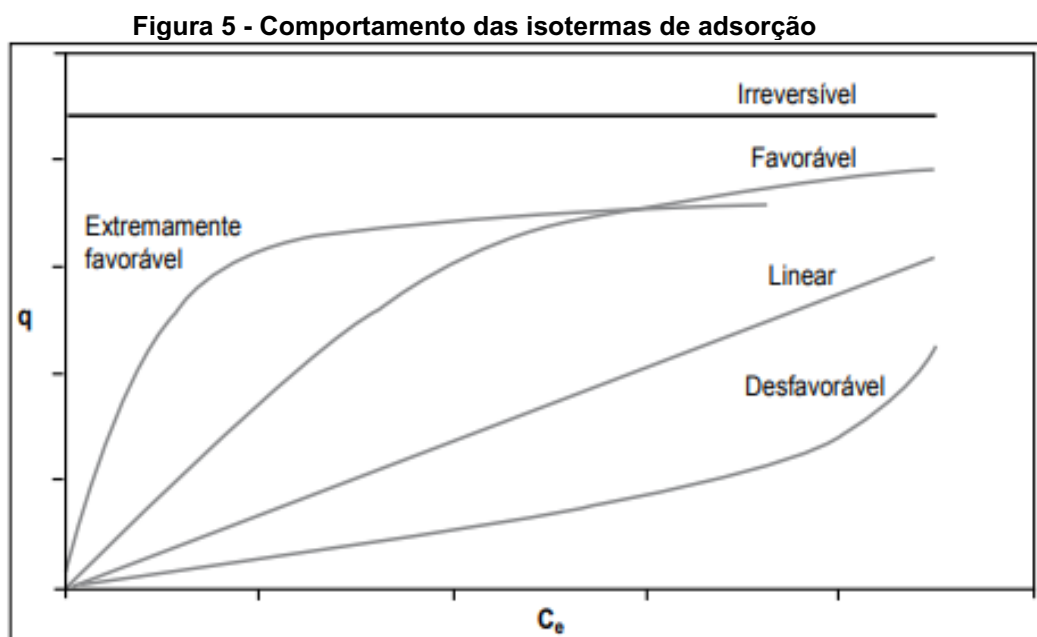
| Modelo | Equação | Parâmetros |
|----------------------|--|--|
| Pseudoprimeira ordem | $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ | k_1 – constante da taxa de adsorção (min^{-1}); q_t – quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg g^{-1}); q_e – quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}). |
| Pseudossegunda ordem | $qt = \frac{t k_2 q^2 e}{1 + k_2 q_e t}$ | q_t – quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg g^{-1}); q_e – quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); k_2 – constante da taxa de adsorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). |
| Weber e Morris | $q_t = K_d t^{0.5} + C$ | K_d – coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$); C – Constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}). |
| Elovich | $qt = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$ | α – taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); β – constante de dessorção (mg g^{-1}); q_t – quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa (mg g^{-1}) utilizada no tempo t ; |

Fonte: Adaptado de (Melo *et al.*, 2020)

Estes modelos empíricos foram desenvolvidos para descrever processos de adsorção em batelada. Os sistemas contínuos, geralmente representados por colunas de leito fixo ou fluidizado, são mais utilizados em escala industrial e permitem uma melhor utilização da capacidade de adsorção do adsorvente (REYNOLDS e RICHARDS, 1995).

2.3.2 Isotermas de adsorção

Assim como o estudo cinético, outro fator avaliativo essencial para a obtenção de informações do processo de adsorção são as isotermas. De uma forma geral, as isotermas apresentam a variação da concentração no equilíbrio do adsorvente com o adsorvato e informações sobre o mecanismo de adsorção, como observado na Figura 5 (MELO *et al.*, 2020; NASCIMENTO, *et al.*, 2014)



Fonte: Melo *et al.*, 2020

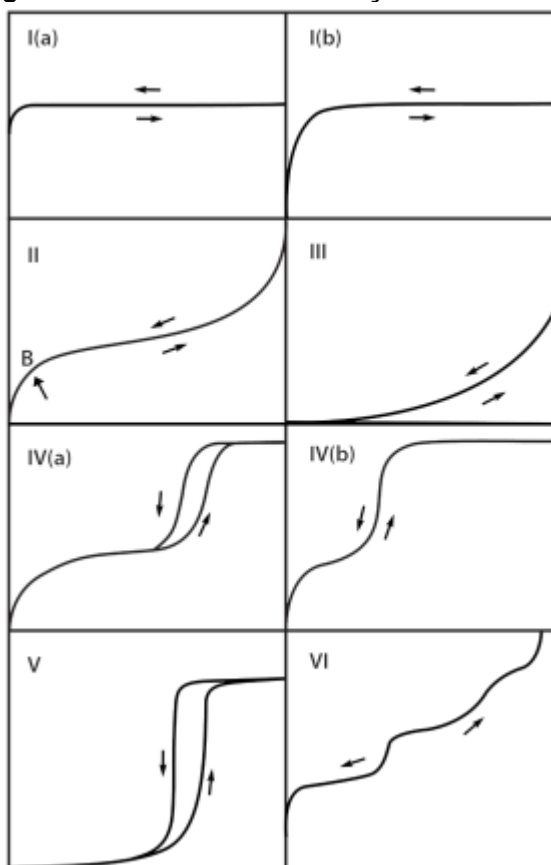
Segundo Melo *et al.*, (2020) e como observa-se na Figura 5, existem quatro tipos de isotermas:

- linear, em que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é diretamente proporcional à concentração do adsorvato;

- favorável e extremamente favorável, em que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é elevada para uma baixa concentração do adsorvato;
- irreversível, em que massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente não depende da concentração do adsorvato;
- desfavorável, em que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma elevada concentração do adsorvato.

Segundo Thommes, *et al.* (2015), as isotermas de fisissorção de N₂ são divididas em seis classes, de acordo com a Figura 6:

Figura 6 - Diferentes Classificações de Isotermas



Fonte: Thommes *et al.*, (2015)

O comportamento das isotermas é influenciado pelas características dos adsorventes, como o tipo de adsorção, sendo química ou física, na monocamada ou multicamada e tamanho dos poros, o qual mostra comportamentos diferentes para

microporos, macroporos e mesoporos (TADINI, *et al.*,2019; RUTHVEN, 1984; THOMMES, *et al.*, 2015).

Desta forma, tem-se que a isoterma:

- tipo I está relacionada a uma adsorção física na monocamada, caracterizando um adsorvente com a presença de microporos com pequenas superfícies externas, os quais podem ser diferenciados entre tipo I(a) e tipo I(b). As isotermas do tipo I(a) são de materiais microporosos com microporos estreitos menores que 1 nm. Já as isotermas do tipo I (b) estão relacionadas com materiais com um intervalo mais amplo de distribuição de tamanho de poros, incluindo microporos mais largos e mesoporos possivelmente estreitos menores que 2,5 nm.
- tipo II indica um processo de adsorção na multicamada e relaciona a presença de superfícies não porosas ou macroporosas no adsorvente, onde o ponto B corresponde ao momento da total cobertura do adsorvente e o começo da formação de multicamadas;
- tipo III, conferem interações fracas com as moléculas do adsorvente, no qual a adsorção é facilitada por temperaturas menores que a temperatura de liquefação do adsorvato, já que a interação do adsorvato na camada adsorvida é superior à adsorção do soluto na camada do adsorvente, caracterizando macroporos ou de superfícies não porosas e não possui formação de monocamadas identificáveis;
- Tipo IV, que caracteriza adsorventes com estruturas mesoporosas. Esta isoterma pode ser diferenciada do tipo IV(a), a qual apresenta uma histerese (ponto no qual as curvas de adsorção e dessorção não se sobrepõem), que ocorre quando a largura dos poros excede uma certa largura crítica, normalmente ocorre em poros maiores que 4nm. E a isoterma do tipo IV(b) que apresenta característica de mesoporos cônicos e cilíndricos, os quais podem ser fechados na extremidade cônica;
- Tipo V, indica interações fracas entre o adsorvente e o adsorvato em estruturas mesoporosas e pode ser encontrada na adsorção de água em microporos hidrofóbicos;
- Tipo VI, está relacionada à adsorção na multicamada de adsorventes com estruturas não porosas e com tendências uniformes (TADINI, *et al.*,2019).

Alguns modelos de isotermas são utilizados para avaliar a relação entre adsorvato e adsorvente, resultando em informações de suma importância para o entendimento desse processo. Dentre os modelos mais utilizados tem-se:

- Langmuir, que considera que o processo de adsorção contém um número definido de sítios ativos com energias equivalentes, a adsorção ocorre nas monocamadas, as moléculas adsorvidas não tendem a interagir umas com as outras e cada sítio ativo consegue adsorver apenas uma molécula;
- Freundlich, que relaciona a quantidade de material adsorvido com a concentração do material na solução, muito utilizado para sistemas não ideais, a adsorção ocorre na multicamada, considerando o sólido adsorvente heterogêneo com vários tipos de sítios ativos e com diferentes energias de adsorção;
- Sips, que consiste em uma união dos modelos de Langmuir e Freundlich e consegue descrever adsorção em superfícies heterogêneas (FREUNDLICH, 1906; SIPS, 1948; MELO *et al.*, 2020).

As equações para os modelos citados encontram-se no Quadro 3.

Quadro 3 - Modelos de isotermas

| Modelo | Equação | Parâmetros |
|------------|---|---|
| Langmuir | $q_e = \frac{q_{máx}k_Lc_e}{1+k_Lc_e}$ | k_L – constante de Langmuir relacionada à capacidade de adsorção ($L\ mg^{-1}$) $q_{máx}$ – capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$) |
| Freundlich | $q_e = k_F c_e^{1/n}$ | k_F – constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção n – intensidade da adsorção |
| Sips | $q_e = \frac{k_S c_e^{\beta_S}}{1+a_S c_e^{\beta_S}}$ | k_S – constante de Sips ($L\ g^{-1}$) a_S – constante do modelo de Sips ($L\ mg^{-1}$) β_S – expoente do modelo de Sips |

Fonte: Freundlich, (1906); Sips, (1948); Melo *et al.*, (2020)

2.3.3 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica de adsorção é um meio de avaliar a espontaneidade da reação de adsorção. Esta espontaneidade está ligada à adsorção dada na superfície do adsorvente, onde as forças atrativas permitem o seu recobrimento, que podem ocorrer de forma endotérmica ou exotérmica. Assim, quando a variação da temperatura altera a energia cinética do soluto, existe uma variação de energia de Gibbs, entropia e entalpia (GOEDERT, 2017; FILHO, 2018; MELO *et al.*, 2020; RAY, *et al.*, 2020).

Essas variações podem indicar se a adsorção é de natureza de fisissorção e quimissorção, já que diferentes formas de ligações resultam em diferentes quantidades de energias liberadas pelo sistema. Desta forma, quando a entalpia do sistema resultar em valores mais negativos que -40 kJ.mol^{-1} o processo é espontâneo e a adsorção é considerada do tipo quimissorção. Assume-se que quando o ΔH está entre 0 e 40 kJ.mol^{-1} existe uma adsorção física e o processo é exotérmico, com interações entre o adsorvente e o adsorvato (MELO *et al.*, 2020; FILHO, 2018).

Quando o ΔH varia em função da capacidade de adsorção em equilíbrio (q_e), é possível assumir que a superfície do adsorvente é heterogênea. Entretanto, quando o ΔG° apresenta valores negativos com valores positivos de ΔS° , assume-se que o processo de adsorção é espontâneo e o adsorvente possui afinidade pelo adsorvato. Já quando o $\Delta G^\circ=0$ (quando o sistema está em equilíbrio) o valor do coeficiente de equilíbrio (K_c) é igual à constante termodinâmica de equilíbrio (GOEDERT, 2017; FILHO, 2018; MELO *et al.*, 2020; RAY, *et al.*, 2020).

No geral, os resultados termodinâmicos da adsorção permitem determinar se o processo é ou não espontâneo, se as energias do sistema são em maioria entálpica e entrópica. É possível estimar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente e a natureza de ligação (fisissorção e quimissorção) (MELO *et al.*, 2020; NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

Estes valores podem ser estimados por meio dos dados das isotermas de adsorção medidas em temperaturas diferentes. Através das isotermas, calcula-se a constante de equilíbrio, que é numericamente idêntica à constante de afinidade de Langmuir, caso o adsorvato seja fracamente carregado (LIU, 2009). Assim, como a temperatura envolve transformações químicas ou físicas com diferentes variações de

energias, a partir de métodos gráficos é possível estimar os parâmetros termodinâmicos (MELO *et al.*, 2020; NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

2.4 Separação por membranas

Uma outra técnica que pode ser utilizada para o tratamento de poluentes emergentes é o processo de separação por membranas e, nesta seção, são apresentados conceitos deste processo, com ênfase nas membranas poliméricas funcionalizadas, as quais são utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho.

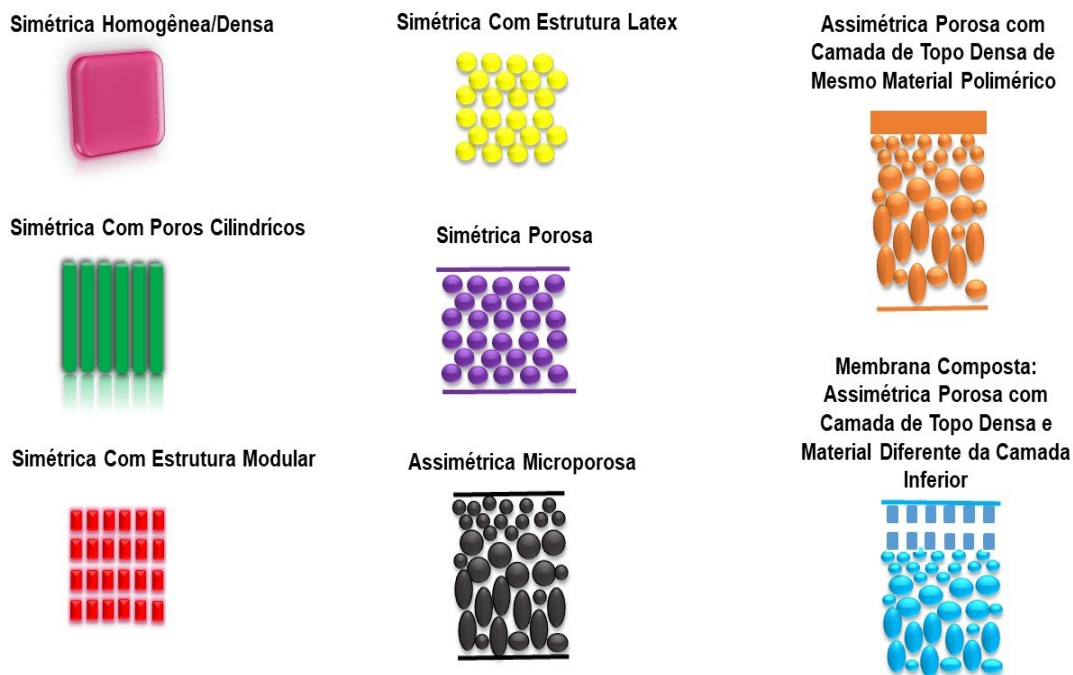
2.4.1 Membranas poliméricas

As membranas sintéticas surgiram da ideia de imitar as membranas naturais existentes nos sistemas biológicos, assim, houve uma necessidade de estudar não só sua utilização, mas o seu processo de fabricação (HABERT, *et al.*, 2006).

Para a produção de novas membranas, existem três aspectos importantes: o material, que define a afinidade de filtração do contaminante através do polímero e a seleção das condições da operação. Além do preparo, que determina a morfologia das membranas e otimiza as propriedades de transporte. E, por fim, a configuração do módulo de filtração, onde a eficiência do processo também depende das condições do escoamento, do projeto e do tipo de módulo utilizado (HABERT, *et al.*, 2006).

A morfologia das membranas pode ser classificada como densas ou porosas, isotrópicas ou anisotrópicas, apresentando ou não as mesmas características morfológicas ao longo da sua estrutura, conforme pode ser observado na Figura 7 (MULDER, 1996; SOUTO *et al.*, 2005).

Figura 7 - Diferentes morfologias de membranas



Fonte: Adaptado de Pucca (2010)

Desta forma, as membranas densas não apresentam poros e dependem das características do polímero, espessura, seletividade e fluxo. Já as membranas porosas possuem poros que influenciam nos processos de separação, sendo os principais fatores que determinam a seletividade e desempenho da membrana. As membranas isotrópicas são membranas simétricas que possuem uma distribuição uniforme de poros, em que os diâmetros dos poros podem variar de 0,01 a 10 μm . Já as membranas anisotrópicas, são membranas assimétricas que possuem uma estrutura de filme fino na região superior, a qual é suportada por uma estrutura porosa (HABERT *et al.*, 2006; MULDER, 1996; SOUTO *et al.*, 2005).

A forma estrutural das membranas depende do tipo de material as quais são fabricadas, podendo ser com materiais orgânicos, inorgânicos tais como cerâmicas e metais, e com materiais compostos (MULDER, 1996). No caso das membranas poliméricas isotrópicas comerciais, normalmente são utilizados acetato de celulose e poliimida, já nas membranas anisotrópicas geralmente utiliza-se poliamida e polietersulfona (PES) (SOUZA *et al.*, 2021).

Os polímeros orgânicos são os mais utilizados para a síntese de novas membranas, tais como o polietileno, que possui uma cadeia de carbonos com ligações simples, saturados com hidrogênios, conferindo uma alta flexibilidade ao produto

(HABERT, *et al.*, 2006). Já a PES possui uma boa resistência mecânica, elevada hidrofobicidade, pode ser utilizada em uma ampla faixa de pH e o seu diferencial em relação aos outros polímeros é a sua alta tolerância à temperatura (MANO, 2019).

Alguns polímeros são utilizados como aditivos ou copolímeros para a otimização de algumas características dos polímeros principais. Como exemplo, a PES possui elevada hidrofobicidade e baixa porosidade, mas em uma mistura com a polivinilpirrolidona (PVP), tais características poderiam ser modificadas, já que a PVP contém a porção pirrolidona em sua estrutura, com caráter hidrofílico, podendo conferir características de aumento da porosidade (MANO, 2019; DMITRIEVA, *et al.* 2022); ULBRICHT, 2006; CHANG, *et al.* 2022; KOURDE-HANAFI *et al.*, 2017).

O polímero PVP não é tóxico, possui alta biocompatibilidade e solubilidade, assim, vem sendo amplamente utilizado como aditivo ou copolímero para a fabricação de membranas poliméricas (MANO, 2019; DMITRIEVA *et al.*, 2022; ULBRICHT, 2006; CHANG, *et al.* 2022).

Outros materiais podem ser adicionados na fabricação de membranas com o intuito de adicionar novas características à membrana, como por exemplo, capacidade adsortiva e seletividade para determinados poluentes, como aumentar a seletividade aos fármacos. Dentre os materiais que podem ser utilizados podem ser citados o grafeno e o óxido de grafeno, que são materiais extremamente versáteis devido à elevada superfície específica e suas propriedades mecânicas e químicas. As zeólitas possuem uma alta estabilidade hidrotérmica e elevada área superficial (ZAGHO, *et al.*, 2021; LAHNAFI *et al.*, 2022). Já as estruturas orgânico metálicas (MOFs), além da alta porosidade e elevada área superficial, possuem a presença de sítios coordenados com forte interação metal-ligante (KIM *et al.*, 2020).

Desta forma, as características físico-químicas da membrana determinam o seu desempenho, conferindo diferentes propriedades e especificidades, como pode ser observado no Quadro 4. Como exemplo, membranas com características hidrofílicas apresentam baixa tendência de incrustação, enquanto os materiais hidrofóbicos apresentam um comportamento contrário (HOWE, *et al.*, 2021; HABERT, *et al.*, 2006; TCHOBANOGLIOUS, *et al.*, 2021).

Quadro 4 - Propriedades dos materiais de membrana

(continua)

| Propriedade | Impacto no Desempenho da Membrana |
|--|---|
| Porosidade (superfície e volume) | Afeta a perda de carga através da membrana; a porosidade mais alta resulta em baixa perda de carga. |
| Química de superfície | Afeta a incrustação e a limpeza, influenciando as interações químicas entre as superfícies da membrana e os constituintes na água de alimentação. |
| Estabilidade química e térmica | Afeta a longevidade da membrana; maior tolerância química e de temperatura permite regimes de limpeza mais agressivos com menos degradação do material. |
| Estabilidade biológica | Afeta a longevidade da membrana; baixa estabilidade biológica pode resultar na colonização e degradação física do material da membrana por micro-organismos. |
| Durabilidade mecânica | Afeta a capacidade do material de resistir a picos devido à operação de válvulas e bombas. |
| Custo | Afeta o custo das membranas. |
| Estrutura física interna, tortuosidade | Afeta a hidrodinâmica do fluxo e a captura das partículas. Não há procedimentos padrão para quantificar a tortuosidade ou a estrutura interna das membranas. |
| Espessura | Afeta a perda de carga através da membrana; membranas mais finas têm perda de carga mais baixa. |
| Tolerância ao cloro/ oxidante | Afeta a capacidade de desinfetar o equipamento de membrana. A desinfecção de rotina impede o crescimento microbiano na superfície da membrana e evita a degradação biológica dos materiais da membrana, aumentando a sua longevidade. |
| Rugosidade da Superfície | Afeta o entupimento da membrana; alguns estudos têm mostrado que os materiais ásperos entopem mais que os materiais lisos. |

Fonte: Howe, *et al.* (2021)

Quadro 4 - Propriedades importantes dos materiais de membrana**(conclusão)**

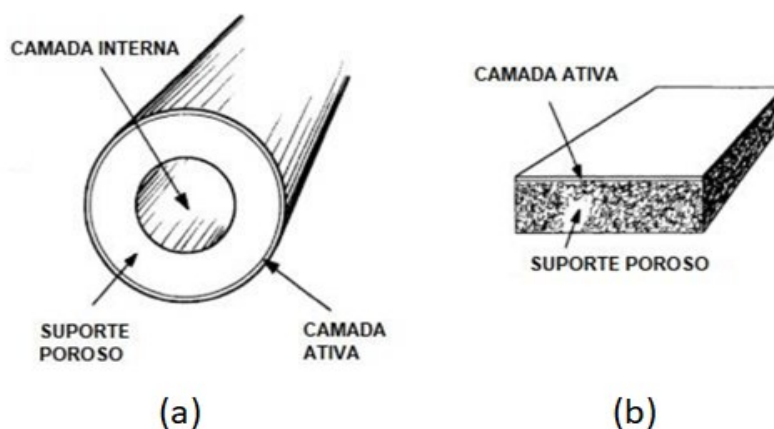
| Propriedade | Impacto no Desempenho da Membrana |
|-----------------------------|---|
| Hidrofobicidade | Reflete a tensão entre a água e o material da membrana. Materiais hidrofóbicos “têm aversão à água”; assim, os constituintes da água acumulam-se na interface sólido-líquido para minimizar a tensão interfacial entre a água e a membrana. Em geral, os materiais hidrofílicos são mais suscetíveis a incrustações. |
| Carga de superfície ou poro | Reflete a carga eletrostática na superfície da membrana. Forças de repulsão entre as espécies carregadas negativamente na solução e as superfícies da membrana carregadas negativamente podem reduzir as incrustações por minimizar o contato entre as membranas e as espécies incrustantes. A repulsão eletrostática pode reduzir a passagem de solutos com cargas similares. Membranas fabricadas de polímeros não carregados normalmente adquirem alguma carga negativa, enquanto em operação. |
| Classificação da retenção | Afeta a perda de carga, controla a dimensão do material retido pela membrana, sendo um dos parâmetros mais significativos na filtração por membrana. |

Fonte: Howe, et al. (2021)

As membranas podem ser fabricadas em diferentes configurações, que dependem do processo de separação, entretanto, a definição da geometria da membrana tem sua importância e influência no processo de separação. Assim, as variáveis do processo devem ser consideradas, como vazão de escoamento e pressão aplicada, já que a geometria define o módulo a ser utilizado (MANO, 2019; HOWE, *et al.*, 2021; KILIKIAN; PESSOA, 2020).

Dentre as geometrias de membranas podemos citar as membranas de fibra oca que possuem forma cilíndrica com um orifício central, e as membranas planas, as quais são placas uniformes conforme observado na Figura 8 (HABERT, *et al.*, 2006; MANO, 2019; KILIKIAN; PESSOA, 2020). As membranas poliméricas planas são as mais utilizadas e grande parte é depositada sobre um suporte poroso, que proporciona aumento da resistência mecânica e facilita na redução da espessura durante o espalhamento da solução polimérica (HABERT, *et al.*, 2006).

Figura 8 - Diferentes geometrias de membranas



(a) Membrana de fibra oca (b) Membrana plana

Fonte: Adaptado de Ho; Sirksar (2012)

Assim, de acordo com as características morfológicas e físico-químicas da membrana, é possível definir a seletividade, tipo de transporte das diferentes moléculas por meio da membrana e tipo de módulo a ser utilizado. Entretanto, para que ocorra o transporte de uma determinada molécula ou partícula através de uma membrana, é importante conhecer o seu processo de separação, levando em consideração parâmetros necessários para otimizar o processo, como o fluxo do permeado e a seletividade (KILIKIAN; PESSOA, 2020; HOWE, *et al.*, 2021; HABERT, *et al.*, 2006; TCHOBANOGLIOUS, *et al.*, 2021).

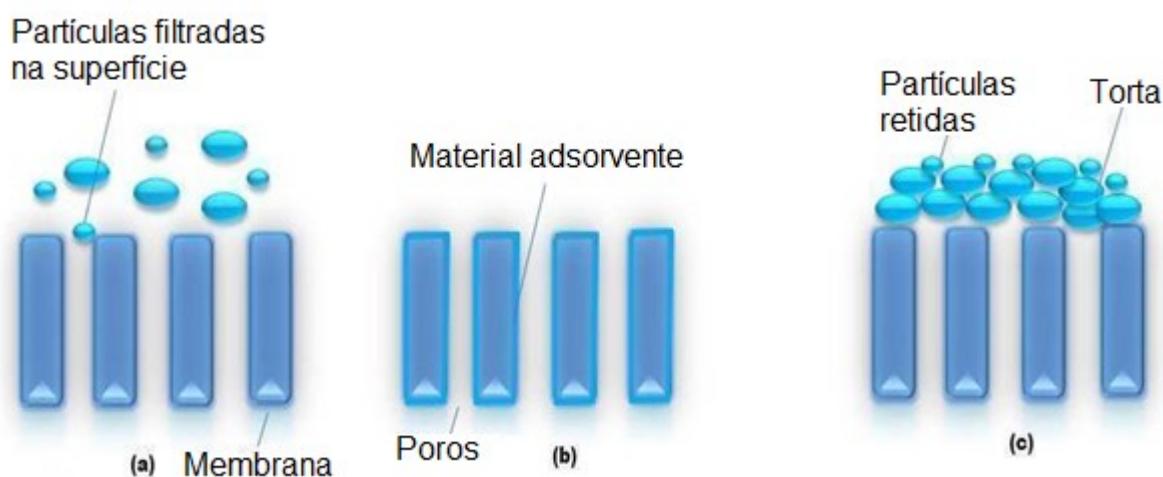
2.4.2 Processo de separação por membranas

A filtração por membrana é um processo físico-químico com o objetivo de separar diferentes produtos presentes em um meio aquoso ou gasoso. A membrana de filtração é um material fino, normalmente com menos de 1 mm de espessura, com poros através dos quais a água ou gás permeia. Durante essa filtração em meio aquoso, os poros da membrana devem ser de tamanho menor do que o poluente a ser removido, assim, a água passa por estes poros, porém as partículas do poluente são fisicamente impossibilitadas de passar pelo filtro, ocorrendo a separação (HOWE, *et al.*, 2021; HABERT, *et al.*, 2006; TCHOBANOGLIOUS, *et al.*, 2021).

A separação de partículas na filtração é realizada principalmente por exclusão por tamanho, onde partículas maiores ficam retidas na superfície, enquanto a água e

as partículas menores passam por ela. Outra parte do material pode ser adsorvida pela membrana e pode haver, também, a retenção de partículas pela formação de torta na superfície da membrana, como pode-se observar na Figura 9 (HOWE, *et al.*, 2021; HABERT, *et al.*, 2006; TCHOBANOGLOUS, *et al.*, 2021).

Figura 9 - Mecanismo de filtração por membrana



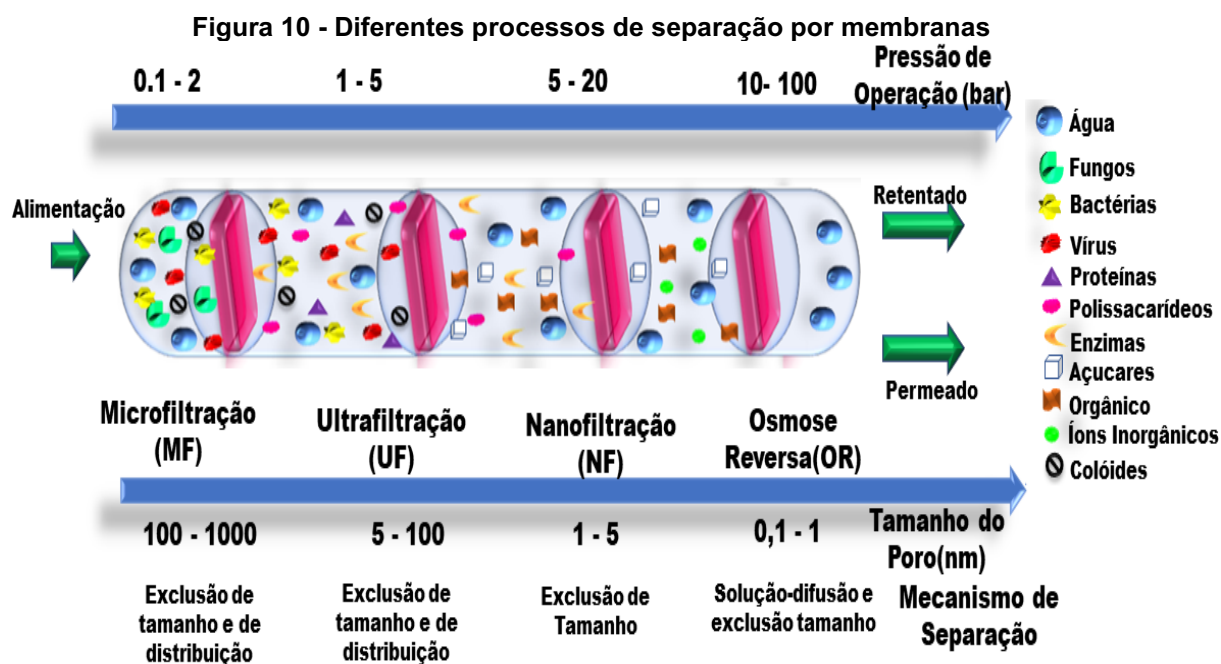
(a) A filtração ocorre quando as partículas são fisicamente retidas, devido à diferença de tamanho dos poros. (b) A adsorção ocorre quando o material é pequeno o suficiente para entrar nos poros, que podem adsorver o material. (c) Algumas partículas menores podem ficar retidas na torta, que impede a passagem pela superfície da membrana.

Fonte: Adaptado de Howe, *et al.* (2021)

As membranas possuem várias configurações que devem ser escolhidas, conforme a necessidade para qual deverá ser utilizada. Assim, a seletividade está associada ao tamanho da espécie presente e o tamanho dos poros da membrana, o qual é definido pelos diferentes tipos de processos de separação por membranas (Figura 10), tais como:

- microfiltração (MF), onde os poros da membrana variam de 0,05 a 2 μm ;
- ultrafiltração (UF), que é um processo similar ao de membranas de microfiltração e com capacidade de separar bactérias, vírus e moléculas orgânicas que possuem uma massa molar alta;
- nanofiltração (NF), que tem a capacidade de remover espécies dissolvidas na água, como moléculas orgânicas que têm massa molar de até 150 g/mol;
- osmose reversa (OR), onde ocorre a rejeição das espécies solúveis devido à difusão preferencial da água pela membrana semipermeável, utilizando

uma pressão hidráulica e a eletrodialise, onde espécies com cargas elétricas são transportadas e separadas por uma membrana semipermeável pela diferença de potencial elétrico (HOWE, *et al.*, 2021; HABERT, *et al.*, 2006; TCHOBANOGLOUS, *et al.*, 2021; VALKHOUSAAM, 2021).



Fonte: Adaptado de Alkohouzaam (2021) e Mano, (2019)

Como observado na Figura 10, as operações de RO, NF, UF e MF empregam, respectivamente, membranas com menor permeabilidade, devido ao menor tamanho de seus poros. Deste modo, pode-se dizer que as operações com membranas com diâmetros de poros menores, oferecem uma maior resistência à transferência de massa, necessitando de um aumento de pressão de operação, para obter fluxos permeados que viabilizem a operação do ponto de vista econômico (KILIKIAN; PESSOA, 2020; HOWE, *et al.*, 2021).

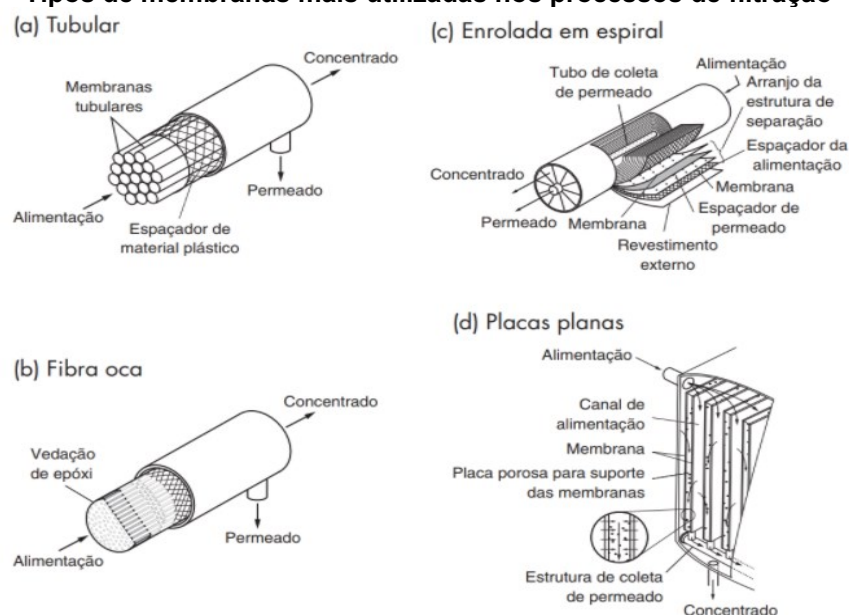
Esta pressão de operação é denominada força motriz, que é responsável pelo transporte de uma molécula e/ou partícula por meio da membrana. Desta forma, as membranas porosas, dependendo da força motriz aplicada, configuram mecanismos de transporte convectivo e difusivo. Neste caso, nas membranas densas ou compostas a seletividade e afinidade dependem principalmente da difusão. Assim,

nos processos de MF, UF e NF a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, com o fluxo sendo convectivo (KILIKIAN; PESSOA, 2020).

Além da força motriz, outros elementos como a configuração do módulo, influenciam na separação dos componentes e no tipo de filtração. As configurações de filtros de membranas mais utilizadas podem ser observadas na Figura 11 e, de acordo com Tchobanoglous, *et al.* (2021) são definidas como:

- tubular, no qual vários tubos de membrana são moldados no interior de um tubo maior. Normalmente é utilizado para tratamento de efluentes com alta concentração de sólidos em suspensão e o diâmetro interno dos tubos estão entre 6 a 40 mm, com um comprimento de até 3,66 m;
- fibra oca, consiste em um feixe com várias fibras ocas (na casa de centenas a milhares), o qual é inserido em um vaso de pressão. São muito utilizados em reatores de membranas submersas;
- enrolado em espiral, que consiste em um espaçador de permeado de material flexível com duas folhas de membranas planas, onde apenas um lado da membrana é aberto e fixado em um tubo, outro espaçador é fixado nos outros três lados selados da membrana e são enrolados em espiral;
- placas planas, que consistem em um módulo constituído por uma série de membranas planas e placas de suporte, onde a água a ser tratada passa pelas membranas de duas placas adjacentes. As membranas planas também podem ser utilizadas em processos individuais, onde não são dispostas em série, utilizando apenas uma membrana plana para realizar o processo de filtração, como por exemplo em um purificador de água comum.

Figura 11 - Tipos de membranas mais utilizadas nos processos de filtração



Fonte: Adaptado de Tchobanoglous, et al. (2021)

Como mencionado anteriormente, existem diversos processos de separação e diferentes tipos de membranas, assim, para selecionar o método mais adequado para tratar um determinado efluente é necessário avaliar alguns aspectos, como sua natureza química, volume a ser utilizado, tipo de resíduo a ser tratado e as condições de operação. Após determinar qual processo utilizar, determina-se qual a membrana mais adequada, avaliando sua natureza química, características de fluxo permeado, *fouling* e seletividade, que são de extrema importância para analisar o desempenho e a eficiência da membrana (TADINI, et al., 2022; KILIKIAN, PESSOA, 2020).

Deste modo, os processos de separação com membranas podem ser caracterizados de acordo com dois principais parâmetros, o fluxo permeado que é definido pelo o volume ou a massa do contaminante que permeia a membrana, e a seletividade, que depende de diferentes fatores, como os materiais das membranas e o tipo do processo de filtração (KILIKIAN, PESSOA, 2020; HOWE, et al., 2021).

2.4.3 Fluxo permeado e seletividade

Nos processos de separação por membranas, uma característica importante a ser avaliada é a curva de fluxo permeado ao longo do tempo de filtração, que possibilita a identificação dos mecanismos de separação (PACHECO, 2019; LOPES, 2007). Segundo ZELISNKI (2018), o fluxo permeado é determinado pela força motriz

que é aplicada, pela resistência que a membrana apresenta e pela especificidade da solução de alimentação, ou seja, é o volume permeado por unidade de tempo e área.

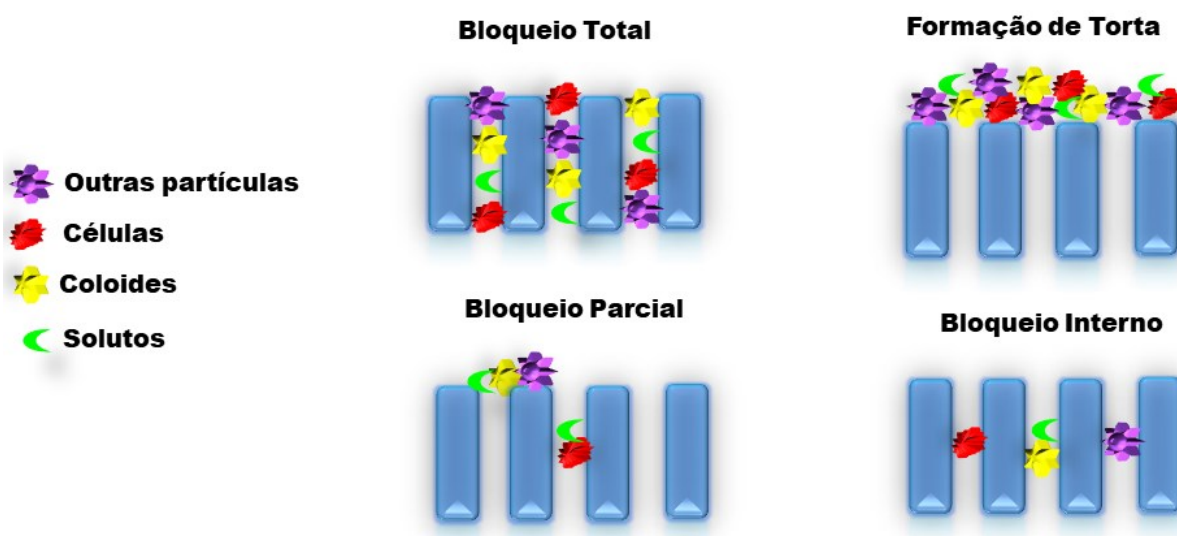
Ao avaliar o fluxo permeado com água destilada em uma determinada pressão, determina-se a permeabilidade hidráulica da membrana, que fornece informações que caracterizam o transporte difusivo e/ou convectivo das moléculas do efluente que são submetidos à filtração. Esta caracterização possibilita a indicação da capacidade da membrana permear um composto específico, bem como a comparação entre diferentes membranas, facilitando a escolha de membranas que melhor se ajustem ao efluente (STRATHMANN, 2004; TADINI, *et al.*, 2022).

Nos processos de filtração, o declínio de fluxo tem uma influência negativa e pode ser causado por alguns fenômenos como a polarização de concentração, a qual ocorre no início do processo de separação e/ou após o processo de limpeza. A polarização de concentração é uma queda acentuada do fluxo permeado no início da filtração, causada pela difusão do soluto retido na superfície da membrana para o seio da solução (MAJUMDAR; MISHRA; BHUNIA, 2022).

À medida que ocorre o processo de filtração, ocorre a diminuição gradual do fluxo até que se estabeleça seu equilíbrio, o que pode levar minutos ou dias. Esta redução do fluxo permeado é um fenômeno denominado *fouling*. O *fouling* é um fator limitante do processo de separação por membrana e é responsável pelo entupimento de poros e pelo declínio do fluxo permeado estabilizado da membrana, podendo apresentar diferentes tipos de entupimentos, entre eles o entupimento total dos poros integral, parcial e a formação de torta, que podem ser observados na Figura 12 (MAJUMDAR; MISHRA; BHUNIA, 2022).

Outro aspecto que deve ser considerado na escolha da membrana, é sua necessidade de limpeza. Ou seja, após a utilização de uma determinada membrana é realizada uma limpeza com soluções ácidas ou básicas com intuito de retirar a torta formada pelo efluente filtrado e desobstruir os poros, permitindo sua reutilização. Contudo, o procedimento adotado deve visar a integridade da membrana, garantindo o retorno do fluxo permeado e mantendo as características seletivas da membrana (TADINI, *et al.*, 2022; KILIKIAN, PESSOA, 2020).

Figura 12 - Tipos de entupimento em membranas



Fonte: Adaptado de Majumdar; Mishra; Bhunia (2022)

Conforme citado anteriormente, a seletividade é uma das características mais importantes da membrana e do seu processo como um todo. Em relação ao tipo de processo, a seletividade pode ser definida de diferentes maneiras; assim, em processos em que a força motriz é o gradiente de pressão, o coeficiente de rejeição é utilizado para mensurar a capacidade seletiva da membrana. Desta forma, a variação de concentração do contaminante entre a alimentação e o permeado define a seletividade da membrana (TADINI, *et al.*, 2022; KILIKIAN, PESSOA, 2020).

Uma forma de proporcionar maior seletividade à membrana é com a adição de materiais que podem conferir características específicas às membranas, como por exemplo características adsorptivas. Neste caso, as membranas passam a adsorver um determinado contaminante, além da rejeição que ocorre dada à filtração (URSINO, *et al.*, 2018; AGUILAR-PÉREZ, *et al.*, 2020; CHABA, NOMNGONGO, 2019; VIEIRA, *et al.*, 2020).

Além disso, os materiais adicionados podem conferir propriedades *antifouling* ou características hidrofílicas que tendem a ter baixas formações de incrustação, enquanto os materiais hidrofóbicos apresentam a tendência de formar incrustações, além de melhorar a seletividade e fluxo (HOWE, *et al.*, 2021; HABERT, *et al.*, 2006; TCHOBANOGLIOUS, *et al.*, 2021).

Para conferir estas características específicas, é utilizada a funcionalização com a adição de diferentes materiais. Desta forma, o principal intuito é modificar as membranas para que tenham as características desejadas, como: alta condutividade

de prótons, estabilidade à alta pressão e baixo cruzamento de hidrogênio e oxigênio. Além disso, outros fatores devem ser considerados na funcionalização, como a uniformidade, reprodutibilidade, estabilidade, controle de processos e custo (NADY *et al.*, 2011; URSINO, *et al.*, 2018; VIEIRA, *et al.*, 2020).

2.4.4 Materiais utilizados para a funcionalização de membranas

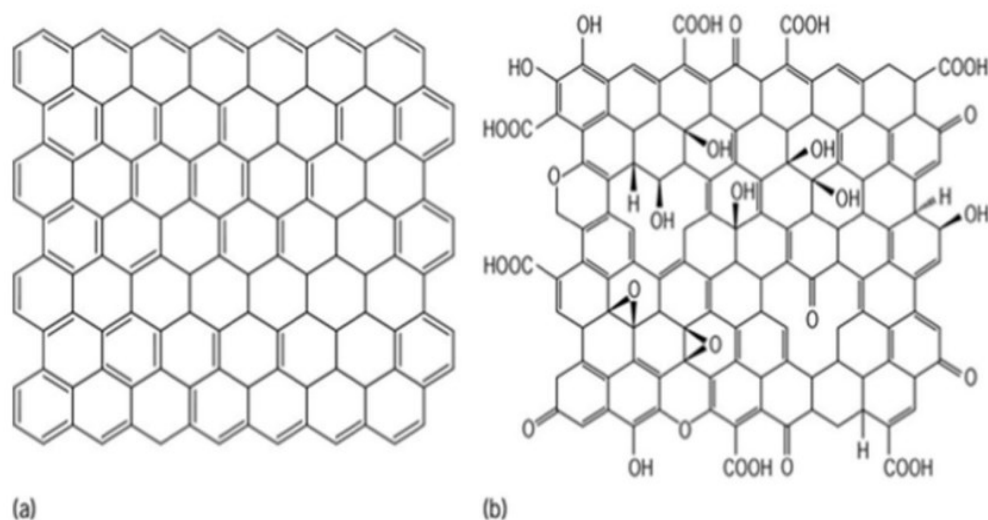
Diferentes materiais têm sido amplamente estudados para a produção de membranas e vêm surpreendendo por suas características baseadas na sua alta seletividade, fluxo competitivo, propriedades autolimpantes, facilidade de utilização e de adaptação, principalmente para aplicações de tratamento de águas e efluentes. Alguns exemplos são uso de titânio, zinco, grafeno, MOFs e zeólitas (QALYOUBI, *et al.*, 2021; ALKHOUSAAM, 2021; SHAKAK *et al.*, 2020; ROSMAN *et al.*, 2021; VIEIRA *et al.*, 2020; KIM *et al.*, 2021; BOURASSI *et al.*, 2021).

2.4.5 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno (Figura 13) é um material muito utilizado no tratamento de águas, devido à sua elevada superfície específica, que aumenta a adsorção de contaminantes. Sua geometria e propriedades químicas, como alta hidrofiliabilidade, que ocorre devido à presença dos seus grupos funcionais hidroxila, epóxi e carbonila apresentam grande afinidade pela água (ALKHOUSAAM, 2021; TABISH, *et al.*, 2018; VIEIRA, *et al.*, 2020).

O óxido de grafeno consegue interagir com uma gama de materiais, como polímeros e óxidos, possibilitando a criação de materiais multifuncionais com diferentes especificidades adequadas para remoção de contaminantes. Normalmente, o óxido de grafeno é funcionalizado com outros materiais para melhorar a dispensabilidade e para atingir o seu potencial máximo na produção da membrana, se sobressaindo devido às suas propriedades de transporte únicas, sua flexibilidade, alta resistência, condutividade elétrica e térmica, excelente estabilidade química e mobilidade de carga (ALKHOUSAAM, 2021; TABISH, *et al.*, 2018; VIEIRA, *et al.*, 2020; PACHECO, 2019).

Figura 13- Estrutura cristalina do grafeno



a) Óxido de Grafeno (b) Estrutura do Óxido de Grafeno Reduzido
Fonte: Ali, et al. (2019)

O óxido de grafeno é muito utilizado em processos de adsorção, como nos estudos de Chufa; Gonfa; Anshebo, (2022) que utilizaram óxido de grafeno para remoção de flúor de águas subterrâneas, You *et al.* (2022) que desenvolveram um modelo de adsorção com antibióticos para prever seus efeitos antagônicos combinados com o óxido de grafeno e Wang *et al.* (2022), que estudaram a aplicação de alginato de bário com óxido de grafeno para a remoção de azul de metileno.

Na área de filtração com membranas, Nadour; Boukraa; Benaboura (2019) produziram membranas poliméricas com óxido de grafeno para a retenção de paracetamol, diclofenaco e metronidazol. Já Maryam *et al.* (2020), estudaram a fabricação de membranas com folhas de óxido de grafeno para a separação de emulsões de azeite e água. Por fim, podemos citar o trabalho de Ahmad *et al.* (2021), que aplicaram membranas poliméricas com óxido de grafeno para a retenção de ibuprofeno.

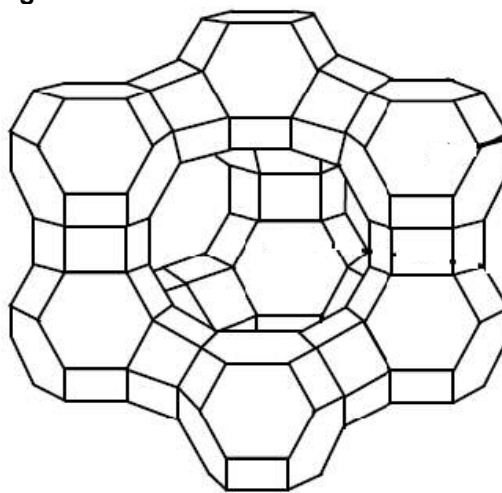
2.4.6 Zeólitas

As zeólitas são compostos naturais e sintéticos com estrutura cristalina microporosa, construída por duas estruturas principais com átomos de alumínio ou silício ligados a quatro átomos de oxigênio, apresentando uma forma tetraédrica, e um átomo de oxigênio sendo ligado a dois átomos tetraédricos, que são conectados e formam anéis normalmente compostos de 4, 5, 6, 8, 10 ou 12 tetraedros, o que

ocasiona diversas estruturas de zeólitas (ZAGHO, *et al.*, 2021). Suas propriedades de sorção apresentam propriedades de troca iônica e peneira molecular que podem ser facilmente modificadas (ALMEIDA, 2021).

As zeólitas do tipo Y apresentam em sua estrutura um octaedro truncado com unidades tetraédricas de AlO_4 e SiO_4 , interligados por meio de prismas hexagonais, resultando em diversos sítios ativos, como na Figura 14 (BRECK, 1974).

Figura 14 - Estrutura da zeólita Y



Fonte: Adaptado de Calgaroto, et al. (2011)

Normalmente as zeólitas são utilizadas em técnicas de adsorção, membranas, troca iônica e catálise, por apresentar uma grande área de superfície, estabilidade hidrotérmica e pela sua seletividade. Na utilização de zeólitas em membranas, pode-se destacar um melhoramento na sua hidrofiliabilidade, rugosidade e nas propriedades anti-incrustantes (ZAGHO, *et al.*, 2021).

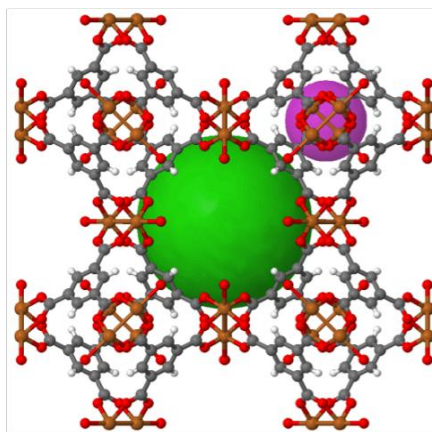
2.4.7 MOF's

Os materiais com estruturas metal-orgânicas, conhecidos como Metal Organic Framework (MOF), apresentam em sua estrutura íons metálicos ligados através de ligações de hidrogênio. Este tipo de material possui características flexíveis em síntese, o que gera uma certa facilidade de prepará-los a fim de obter uma porosidade superior e poros com características favoráveis para encaixar diferentes tipos de compostos. Assim, tais materiais vêm sendo empregados para as mais diversas

finalidades, como a purificação de ar e a adsorção de contaminantes em águas e efluentes (ALMEIDA, 2021; BINAELIAN, *et. al.*, 2020).

A MOF HKUST-1, Figura 15, possui sua estrutura à base de cobre, onde cada átomo de cobre está ligado com quatro átomos de oxigênio e possui estrutura bimodal. Suas propriedades de sorção apresentam propriedades de troca iônica e peneira molecular que podem ser facilmente modificadas. Normalmente são utilizados em técnicas de adsorção, membranas, troca iônica e catálise, por apresentar uma grande área de superfície, estabilidade hidrotérmica e pela sua seletividade (ALMEIDA, 2021; BINAELIAN, *et. al.*, 2020).

Figura 15 - Estrutura da MOF HKUST-1



Fonte: Chemtube 3D (2021)

Assim como as zeólitas, a produção de membranas com MOF's pode proporcionar uma melhora na adsorção dos contaminantes, devido à sua elevada área de superfície e o melhoramento da capacidade hidrofílica da membrana, ocasionando uma diminuição do *fouling* (URSINO, *et al.*, 2018; AGUILAR-PÉREZ, *et al.*, 2020; BOOR, *et al.*, 2013; CHABA, 2019; CHIANG, *et al.*, 2004).

2.4.8 Outros materiais

Dióxido de titânio (TiO_2) é um material com um grande poder fotocatalítico, possui três formas cristalinas diferentes (anatase, rutilo e brookita), apresenta uma ótima estabilidade térmica e química, baixa toxicidade, alto poder de oxidação, é um dos nanomateriais mais baratos e é muito utilizado em diversas aplicações na indústria, como aditivo de cor e intensificador de sabor (URSINO, *et al.*, 2018).

O desenvolvimento de membranas com o TiO_2 proporciona a propriedade anti-incrustante, pois suas nanopartículas tendem a se aglomerar, modificando a topografia e hidrofobicidade das membranas. Alguns autores relataram também um aumento da durabilidade da membrana com nanopartículas de TiO_2 (URSINO, *et al.*, 2018).

O óxido de zinco possui estrutura de cristal hexagonal, possui excelentes propriedades químicas, ópticas, mecânicas, elétricas e magnéticas, que são resultado da sua microestrutura determinada principalmente por sua morfologia e tamanho, podendo exibir diferentes morfologias e é aplicado em vários setores industriais, como em cosmético e tintas. Possui características semicondutoras, se decompõe à pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070 K e devido às suas características, é um ótimo adsorvente, muito utilizado em tratamento de águas (CHABA, 2019; CHIANG, *et al.*, 2004).

A produção de membranas com óxido de zinco proporciona uma melhora na estabilidade física e química em condições de operação moderadas, melhora a resistência mecânica e física do adsorvente, não é tóxico ao meio ambiente e possui uma elevada área de superfície (CHABA, 2019; CHIANG, *et al.*, 2004).

2.5 Membranas poliméricas funcionalizadas

No geral, os processos com membranas apresentam vantagens como facilidade de operação e baixo consumo de energia. A funcionalização das membranas confere características específicas, aumentando o seu potencial de utilização no tratamento de águas e efluentes para a remoção de contaminantes emergentes, conferindo uma maior seletividade para estes compostos, como por exemplo na retenção do ibuprofeno (URSINO, *et al.*, 2018; AGUILAR-PÉREZ, *et al.*, 2020).

2.5.1 Métodos de produção de membranas poliméricas funcionalizadas

As membranas funcionalizadas, são consideradas uma alternativa de tratamento de águas residuárias e efluentes emergentes, pois permitem rejeitar diferentes poluentes que não conseguem ser removidos por métodos tradicionais

(QALYOUBI, *et al.*, 2021; HOWE, *et al.*, 2021; HABERT, *et al.*, 2006; TCHOBANOGLIOUS, *et al.*, 2021; KHALIL, *et al.*, 2020).

Ainda, a funcionalização das membranas permite diminuir um dos principais problemas encontrados durante a filtração com membranas, que é o entupimento ou *fouling*. A melhoria das características anti-incrustantes acontece principalmente em relação à melhoria de propriedades como hidrofilicidade, resistência térmica, mecânica e química (QALYOUBI, *et al.*, 2021; MONDAL; DE, 2015; HO; SU, 2022; CHANG *et al.*, 2022; MODI; BELLARE, 2020).

Neste sentido, vários materiais, podem ser incorporados à estrutura morfológica das membranas, fornecendo as características adsorptivas, catalíticas e até mesmo com atividade antimicrobiana ou bactericida (ALKHOUZAAM, QIBLAWEY, 2021; KHALIL, *et al.*, 2020; GHOLAMI, F. *et al.*, 2018; JIANG, *et al.*, 2011; MODI; BELLARE, 2020).

Assim, a funcionalização permite a junção de várias técnicas reduzindo as etapas e o tempo de processamento industrial e aumentando a eficiência global do processo. Como exemplo, podem ser citadas as membranas funcionalizadas com adsorventes que rejeitaram poluentes devido à associação da adsorção, que é função das interações químicas e físicas das superfícies do adsorvente e da exclusão de soluto por diferença de tamanho de poro da membrana (AGUILAR-PÉREZ, *et al.*, 2020; ALKHOZAAM, QIBLAWEY, 2021; KHALIL, *et al.*, 2020; MOSHE; FURMAN, 2022).

A estrutura morfológica, com características únicas de seletividade e permeabilidade apresentadas pelas membranas funcionalizadas, pode ser obtida a partir da utilização de diferentes tipos de polímeros e misturas poliméricas associados às inúmeras técnicas de fabricação (ALKHOZAAM, QIBLAWEY, 2021; KHALIL, *et al.*, 2020; HABERT, *et al.*, 2006; QALYOUBI, *et al.*, 2021; BOTTINO, *et al.*, 2009; POLETTO, 2010).

Dentre as técnicas que podem ser utilizadas na fabricação de membranas ou blendas poliméricas, pode-se citar a sinterização (*sintering*) em que o material usado é inicialmente comprimido e sinterizado sob temperatura elevada; o método de estiramento (*stretching*), que consiste no alongamento de um filme ou folha polimérica; a técnica de gravação (*track-etching*) em que o filme é submetido a uma radiação de partículas seguido de imersão em banho ácido ou alcalino; a técnica de lixiviação (*template leaching*) em que alguns componentes são removidos da estrutura do filme

com soluções ácidas ou básicas e, finalmente, a inversão de fases (*phase inversion*) empregada quando se deseja alterar o estado líquido de uma solução polimérica para o estado sólido produzindo, assim, um filme ou membrana (ALKHOUZAAM, QIBLAWEY, 2021; KHALIL, *et al.*, 2020; HABERT, *et al.*, 2006; QALYOUBI, *et al.*, 2021; BOTTINO, *et al.*, 2009; POLETO, 2010).

Além das tradicionais técnicas utilizadas na fabricação de membranas poliméricas, tem-se a possibilidade de realizar a funcionalização de uma solução polimérica ou até mesmo de uma membrana já existente (membranas comerciais).

Pode-se citar a polimerização interfacial, que consiste na reação polimérica entre dois monômeros (policondensação), criando uma fina camada do polímero, como na Figura 16 (ALKHOUZAAM, QIBLAWEY, 2021); a automontagem assistida por vácuo (*self-assembly*), que consiste em aplicar um revestimento na membrana, com a filtração de uma suspensão utilizando vácuo, como na Figura 17 (ALKHOUZAAM, QIBLAWEY, 2021; BELUCI *et al.*, 2020); a automontagem camada por camada (*self-assembly layer-by-layer*) é semelhante à técnica anterior, na qual são formadas camadas por meio de uma filtração, que depende das interações eletrostáticas ou das ligações de hidrogênio entre as camadas de carga oposta, como na Figura 18 (ALKHOUZAAM, QIBLAWEY, 2021; BELUCI *et al.*, 2020; HOMEM *et al.*, 2019).

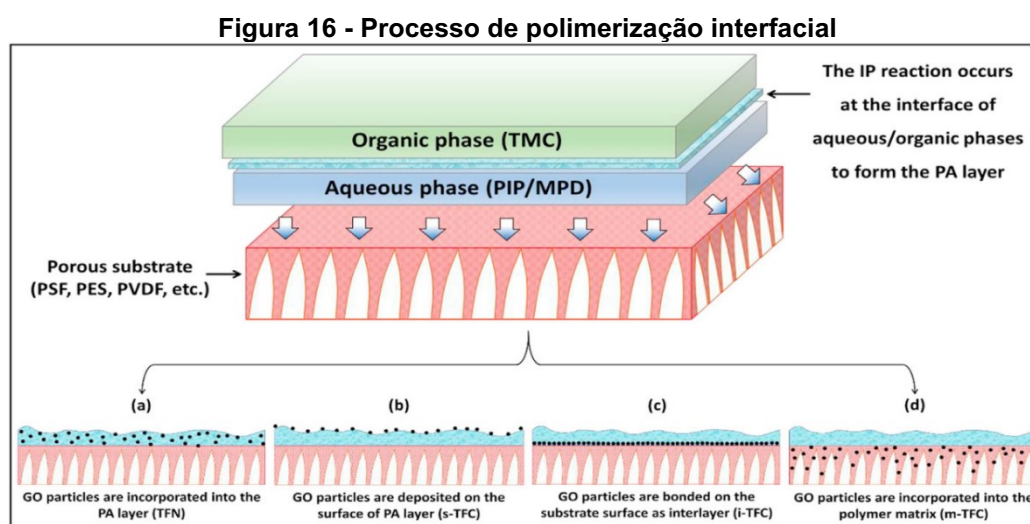
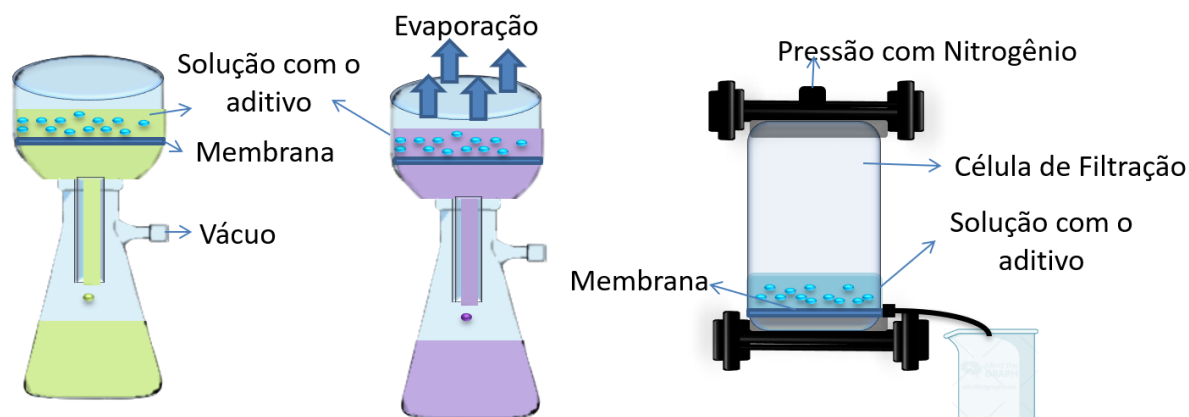
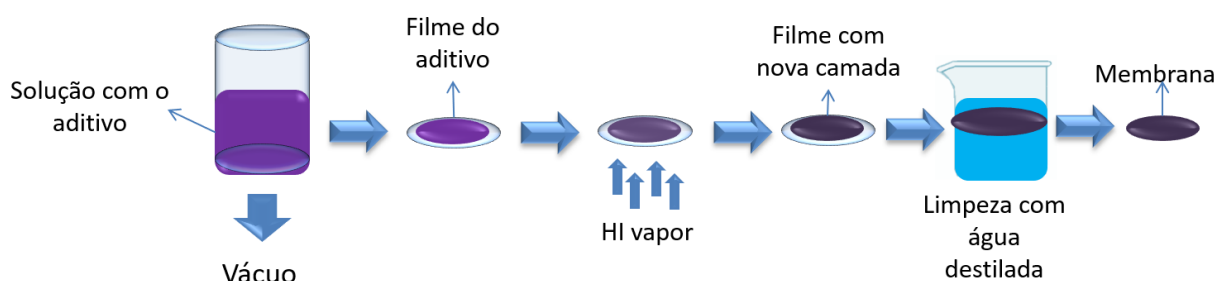


Figura 17 - Processo de automontagem assistida por vácuo



Fonte: Adaptado de Alkhouzaam (2021)

Figura 18 - Processo automontagem camada por camada

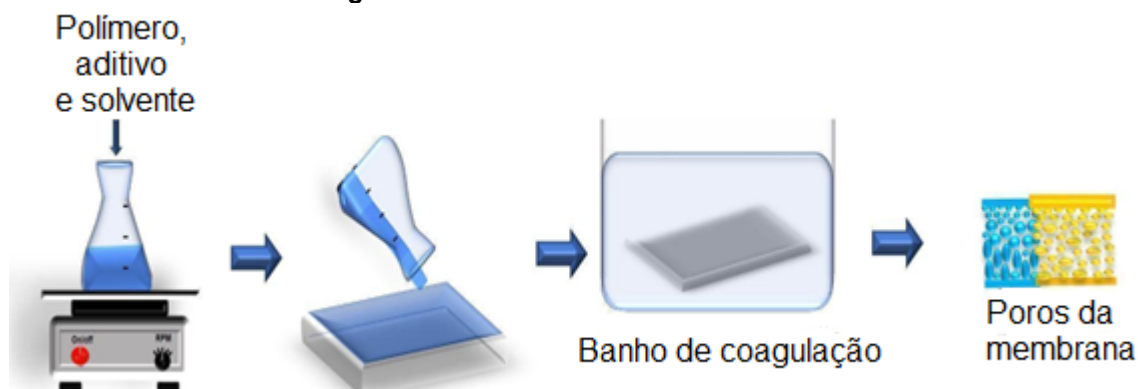


Fonte: Adaptado de Alkhouzaam (2021)

Cada uma destas técnicas irá produzir membranas com determinada faixa de tamanho de poro e porosidade. Destaca-se que, devido à facilidade de operação e diferentes morfologias obtidas, a técnica de inversão de fases é amplamente utilizada na fabricação de membranas poliméricas (MULDER, 1996; BOTTINO, *et al.*, 2009; HABERT, *et al.*, 2006).

2.5.2 Método para inversão de fases

Como descrito anteriormente, existem diversas técnicas para a fabricação e modificação de membranas. Entretanto, a técnica mais utilizada para ambos os casos é a técnica de inversão de fases (Figura 19), que consiste na dissolução de um polímero em um solvente, para formação de um filme. Normalmente, utiliza-se um ultrassom para sua completa homogeneização e, então, é mergulhado em um banho de coagulação para a precipitação do polímero, formando a membrana. Por fim, é resfriado para formar sua estrutura porosa (BOTTINO, *et al.*, 2009; ALKHOUZAM, 2021 SCHMOELLER, 2018;).

Figura 19 - Processo de inversão de fases

Fonte: Autoria própria (2022)

No processo de inversão de fases, a separação da solução polimérica pode ser realizada por meio de sorção de não-solvente, evaporação do solvente do filme, troca de solvente e não-solvente com o banho de coagulação, ou ainda, uma combinação desses processos (HABERT, *et al.*, 2006; POLETTTO, 2010).

A precipitação em banho não-solvente (normalmente utiliza-se água, que possui baixa viscosidade e massa molar, facilitando a separação) consiste em espalhar a solução em um suporte poroso a qual é levada para um banho de precipitação, onde ocorre a troca entre o solvente e o não-solvente. Nesta etapa a solução polimérica é dividida em duas fases, uma sólida rica em polímero e outra fase líquida pobre em polímero. Após esta etapa de precipitação, são realizados banhos para a extração do solvente residual e/ou a membrana passa por etapas de secagem para a remoção do não-solvente dos poros (HABERT, *et al.*, 2006; POLETTTO, 2010).

Por fim, pode-se concluir que existe uma ampla variedade de métodos que possibilitam a funcionalização de membranas e a sua utilização, destacando-se como uma tecnologia promissora da produção de membranas híbridas que une vantagens tais como a adsorção e filtração por membranas.

2.6 Conclusões da fundamentação teórica e da revisão da literatura

A partir da revisão da literatura, notou-se que os fármacos acarretam muitos problemas à saúde humana, animal e ao ecossistema como um todo. Entretanto, mesmo que não existam legislações que controlem as quantidades permitidas de fármacos em águas e efluentes, é clara a importância do estudo de métodos para a remoção destes poluentes (NADDEO, *et al.*, 2020; YUSUF *et al.*, 2021; LIMA, 2017).

Uma vez que os processos convencionais de tratamento de água e efluentes são incapazes de eliminar completamente compostos persistentes, é necessário introduzir novas tecnologias ou adicionais em seu tratamento. Desta forma, os tratamentos por meio físico são muito visados, já que não alteram a estrutura molecular dos fármacos, evitando a geração de metabólitos poluidores. Com este intuito, os processos de filtração por membranas são frequentemente combinados com outros processos para fornecer soluções eficazes de tratamento de água (BITTENCOURT, PAULA, 2014; METCALF, 2016; HOWE, 2021; WATTS *et al.*, 2007).

Diante deste contexto, e considerando a importância de acesso a uma água limpa e segura para o consumo humano, surge a necessidade de otimizar as alternativas e abordagens disponíveis para o tratamento de fármacos. Assim, as membranas funcionalizadas (junção dos processos de adsorção e de separação por membranas) apresentam-se como uma tecnologia atrativa, podendo realizar a retenção dos contaminantes com uma maior seletividade em um único processo, indicando o potencial para aplicação nos tratamentos de água e efluentes (QALYOUBI, 2021; WANG *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2019).

Uma revisão dos principais trabalhos envolvendo a utilização de membranas poliméricas funcionalizadas é apresentada no Quadro 5. A partir das informações, é possível notar que nos últimos anos, diferentes polímeros e materiais foram estudados, visando a fabricação de membranas com características específicas de permeabilidade e seletividade para aplicação nas mais diversas áreas, proporcionando a eliminação de contaminantes específicos (URSINO, *et al.*, 2018; AGUILAR-PÉREZ, *et al.*, 2020; BOOR, *et al.*, 2013).

Quadro 5 - Aplicações de materiais em membranas poliméricas para o tratamento de água

(continua)

| Tipo de Membrana/ Funcionalização | Aplicação | Parâmetros de Operação | Rejeição (%) | Referência |
|--|--|---|-------------------------------|--|
| Polissulfona/carbono ativado | Diclofenaco, paracetamol e metronidazol | UF. Pressão: 1 bar, a temperatura ambiente. Concentrações de fármacos: 10, 50, 100 e 500 ppm. | 41,57; 50,44;36,20 | NADOUR; BOUKRAA; BENABOURA (2019) |
| Membranas de fibra oca de polietersulfona/óxido de grafeno e zeólita | Amoxicilina | Filtração transversal. Pressão 1,5 bar. Concentração: 25ppm de amoxicilina. | 98,90 | MODI; BELLARE (2020) |
| PSF/PVP/SiO ₂ | Amoxicilina | UF.Módulo de fluxo cruzado. Pressão: 5 bar por 1 h. Temperatura ambiente. | 89,81 | SHAKAK <i>et al.</i> (2020) |
| PVDF/Ag ₂ CO ₃ /Ag ₂ O | Remoção de Ibuprofeno com filtração fotocatalítica | RO. Fotocatálise em filtração contínua de fluxo cruzado. Volume de 2 L em 1 h. Concentração: 100 μ g L ⁻¹ | 46,85 | ROSMAN <i>et al.</i> (2021) |
| PVDF/óxido de grafeno | Antibióticos | Filtração simples com fluxo de 24 horas. Membrana fotocatalítica. | 54,00-91,00 | VIEIRA <i>et al.</i> (2020) |
| PDA/RGO/HKUST-1 | Corante | Temperatura ambiente e Pressão 0,09 MPa; A área efetiva de toda solução permeada pela membrana é de 12,56 cm ² | 89,20-99,80 | LIU <i>et al.</i> (2019) |
| Membranas TFC/TFN/Nanopartículas quaternizadas à base de carbono | Trimethoprim catiônico, atenolol, rodamina B, azul de metileno e MgCl ₂ | Nanofiltração de fluxo tangencial com uma área efetiva de 28,3 cm ² ; 4,0 bar, temperatura de alimentação de 25 \pm 0,3 °C e velocidade de fluxo cruzado de 0,072 m s ⁻¹ , para acima de 500 mg L ⁻¹ de soluções eletrolíticas, 50 mg L ⁻¹ de tinturas soluções e 1000 μ g L ⁻¹ PhACs soluções em sequência. | 99.50, 98.90, 98.40, 95.70 | SONG <i>et al.</i> (2021) |

Quadro 5- Aplicações de materiais em membranas poliméricas para o tratamento de água

(continua)

| Tipo de Membrana/ Funcionalização | Aplicação | Parâmetros de Operação | Rejeição (%) | Referência |
|---|------------|--|--------------|-----------------------------------|
| PES/Ti3C2TX MXene | Fármacos | 14,6 cm ² de área efetiva de membrana e 300 mL de volume inicial de alimentação. Temperatura de 20 °C, uma pressão 520 kPa, agitação de 300 rpm. | 50,90 | KIM <i>et al.</i> (2021) |
| Polieterimida, Poliimida /óxido de grafeno e zeólita | Ibuprofeno | Célula fechada de aço inoxidável circular de 5,8 cm de diâmetro e 6 cm de comprimento. A célula consistia em dois compartimentos entre os quais a membrana era mantida entre dois discos de aço inoxidável. Área efetiva da membrana: 2,1 cm de diâmetro. Alimentação: IBU 300 mg/L. | 50,00-70,00 | BOURASSI <i>et al.</i> (2021) |
| Polietersulfona/óxido de grafeno | Corantes | O método de filtração assistido por pressão com agitação magnética pressurizada sistema de filtração (HP4750 SterlitechTM.) Alimentação de 30 mL. Área da membrana: 12.56 cm ² . Pressões: 1,2 e 3 bar. | 90,00 | HOMEM <i>et al.</i> (2019) |
| PES/de grafeno e zinco | Corantes | As membranas foram pressurizadas a 200 KPa durante 30 min, alimentação: 100mgL ⁻¹ e volume de 100mL. Módulo com fluxo dead end (Sterlich,HP4750). | 80,00 | MAKHETHA; MOUTLOALI, (2020) |
| PMIA /óxido de grafeno | Proteínas | Equipamento de UF/microfiltração de fluxo cruzado, com uma área de superfície efetiva de 38,5 cm ² . Uma solução de reserva de 0,5 g L1 DEX foi circulada durante 30 minutos sob uma pressão de teste de 0,1 MPa a 25 °C. | 93,50 | WAN <i>et al.</i> (2021) |
| Poliamida, celulose regenerada, fluoropolímero/polipropileno. | Ibuprofeno | Célula de filtração de extremidade morta agitada (Célula Agitada resistente a solventes, XFUF07601, Millipore, MA), filtração dead end. Pressão de 5 bar. Membranas de nanofiltração. | 99,3 | JORGESEN <i>et al.</i> (2022) |

Quadro 5- Aplicações de materiais em membranas poliméricas para o tratamento de água

(conclusão)

| Tipo de Membrana/Funcionalização | Aplicação | Parâmetros de Operação | Rejeição (%) | Referência |
|---|----------------------|---|--------------|--------------------------------------|
| Membranas nanofibras compostas de poliacrilonitrila (PAN) / β -ciclodextrina (β -CD) imobilizadas com dióxido de nanotitânio (TiO ₂) e óxido de grafeno (GO) | Corantes | Alimentação: 10-100 mg/L. Fotodegradação: Agitado durante 60 min em condições escuras para alcançar o equilíbrio adsorção-dessorção | 80,00 | ZHANG <i>et al.</i> , 2021 |
| PDMS /zeolite | n-butano / i-butano | Área efetiva da membrana: 3.8×10^{-4} m ² (d = 22 mm). O n-butano puro ou i-butano, enquanto o lado do permeado estava sob vácuo. | 15,70 | GOU <i>et al.</i> (2021) |
| PDMS/PES.PVP | Etanol | A membrana foi testada numa unidade de pervaporação. A solução etanol/água (2 wt.%) como alimentação foi continuamente a 25°C.Fluxo de 1 hora. | 48,80 | FARAHI; NAJAFPOUR; GHOREYSHI, (2019) |
| PES/PVP/TiO ₂ | Ácido húmico | UF. O teste de permeação de membrana foi realizado utilizando fluxo cruzado.A membrana foi comprimida utilizando água durante 20 min, a uma pressão de 1,5 bar. Em seguida, a medição do fluxo de água pura foi realizada a uma pressão de 1 bar durante 1 h. | 97,89 | AHMAD <i>et al.</i> (2019) |
| PVA/GO/NaAlg | corante azul Lanazol | Módulo com célula agitada sem saída sistema de teste de filtração por uma capacidade celular de 200 mL uma área efetiva de 19,6 cm ² . Fluxo durante 60 min à 3 bar e à temperatura ambiente e agitadas a 400 rpm. | 83,00% | AMIRI <i>et al.</i> (2020) |

Quadro 5- Aplicações de materiais em membranas poliméricas para o tratamento de água

(continua)

| Tipo de Membrana/ Funcionalização | Aplicação | Parâmetros de Operação | Rejeição (%) | Referência |
|--|-----------------|---|---------------|---------------------------|
| PES/carboxil, hidroxil e amina modificada de grafeno | Óleo | Pressão: 25 kPa por 8 horas de filtração. Alimentação: 200 ppm. Área efetiva da membrana 90 cm ² . | >99,00% | PRINCE et al. (2016) |
| PES/nanopartículas magnéticas GO e PSA/ nanopartículas magnéticas GO | Corante e Cobre | Área efetiva de filtração por membrana de 12,56 cm ² . O sistema de filtração utilizado tem 100 mL de capacidade volumétrica. A solução de alimentação foi agitada à razão de 300 rpm. | 92,00 e 99,00 | ABDI et al. (2018) |
| PES/ Fe-MOF | Corantes | Um sistema de filtração de fluxo cruzado para membrana de folha plana com um foi utilizado uma superfície efetiva de $1,521 \times 10^{-3}$ m ² . Pressão: 2,5 bar. | >98,50 | JOHARI et al. (2021) |
| PES/PVP/ ZIF-8 | Corante | As experiências foram feitas à temperatura ambiente e à pressão de 0,5-2,5 bar. A concentração de poluentes na alimentação está na gama de 30 a 90 mg/L. | 99,60 | MAROOFI; MAHMOODI, (2019) |
| PVP/óxido de grafeno | Ibuprofeno | Alimentação: 10 mg/L. O foi ajustado o pH de 2, 6, e 10. O compartimento de fase receptor foi enchido com HCL 0,1 M. Cada fase foi simultaneamente agitada a uma velocidade de aproximadamente 400 rpm com a ajuda de uma barra magnética à temperatura ambiente. | 84,00 | AHMAD et al. (2021) |
| PES/ UiO-66-NH ₂ /MOF | Óleo | Utilizou uma célula sem carga de 150 mL de volume e 12,56 cm ² como uma área efetiva de membrana. Pressão 3 bar. | 95,22 | SAMARI et al. (2020) |

Quando se trata da utilização de blendas de polímeros, a maioria dos estudos são voltados para o melhoramento do fluxo permeado e das características *antifouling* das membranas. Como Kourde-Hanafi *et al.*, (2017), Zhao *et al.*, (2015) e Junaidi *et al.* (2019), que apresentaram resultados expressivos de aumento de porosidade e melhoramento do *fouling*. Ou então, é utilizado apenas um tipo de polímero, com a adição de um ou mais materiais, como nos estudos de Mohammadnezhad; Feyzi; Zinadini, (2019) e Gholami *et al.* (2018), que visam o aprimoramento do fluxo permeado, seletividade e características *antifouling*s das membranas.

Entretanto, poucos estudos com blendas de dois ou mais polímeros são avaliados com a adição de materiais. Blendas de PES e PVP, por exemplo, na maioria dos estudos apresentados no Quadro 5, foram utilizadas na remoção de corantes e óleos. Desta forma, os estudos sobre a retenção de ibuprofeno com membranas poliméricas, abrangem, em maior parte, estudos utilizando apenas um polímero, como Rosman *et al.* (2021) que utilizou PVDF, Kim *et al.* (2021) utilizando PES, Ahmad *et al.* (2021) com PVP e Bourassi *et al.* (2021) que avaliou membranas de polieterimida e poliimida, individualmente.

Neste contexto, este trabalho apresenta como diferencial o estudo e desenvolvimento de membranas poliméricas funcionalizadas, com a adição de um copolímero e um material adsorptivo, que possam fornecer características a fim de aumentar a eficiência e seletividade de separação de fármacos, como o ibuprofeno. Além disso, a funcionalização tem por objetivo, também, melhorar as características *antifouling*, uma vez que um dos maiores problemas das membranas atualmente comercializadas são a formação do *fouling* na superfície ou nos poros da membrana, que ocasionam a redução da seletividade e do fluxo permeado e, conseqüentemente, a diminuição do tempo de vida útil do material.

3 OBJETIVO

A fim de avaliar a funcionalização na produção de membranas com maior eficiência possível, foram estabelecidos objetivos para direcionar as análises de modo mais claro e com o intuito de alcançar o melhor resultado.

3.1 Objetivo Geral

Estudar e caracterizar a remoção do ibuprofeno em solução aquosa utilizando membranas poliméricas funcionalizadas.

3.2 Objetivos específicos

- Realizar ensaios preliminares em batelada para avaliação da adsorção de ibuprofeno nos materiais estudados (óxido de grafeno, zeólita Y e MOF HKUST-1);
- Produzir membranas poliméricas de poliétersulfona (PES)/ polivinilpirrolidona (PVP) funcionalizadas pelo método de inversão de fases, utilizando o melhor adsorvente obtido nos ensaios de adsorção;
- Caracterizar as membranas produzidas em termos de propriedades morfológicas: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), ângulo de contato, Análise Termogravimétrica (TGA), Analisador de área superficial (BET) e pH do ponto de carga zero (PCZ).
- Caracterizar as membranas em relação às propriedades de transporte (compactação e permeabilidade hidráulica);
- Avaliar o desempenho das membranas funcionalizadas na filtração de soluções contendo ibuprofeno em termos de fluxo permeado e rejeição do fármaco.
- Avaliar diferentes composições das membranas na eficiência de filtração do ibuprofeno.
- Determinar a melhor condição de processo em termos dos parâmetros de filtração (pressão e concentração da alimentação).

4 METODOLOGIA

Nesta seção, são apresentados os materiais e metodologias utilizados na realização desse projeto.

4.1 Materiais

Os materiais adsorventes utilizados neste trabalho foram: Zeólita Y, doada pela Petrobrás, óxido de grafeno comercial da marca Aldrich e a MOF HKUST-1 produzida e fornecida pelo Grupo de Pesquisa EcoMof – Desenvolvimento de Processos para Fabricação e Aplicação de Metal Organic Frameworks em Escala Industrial, da UTFPR.

Na realização do pH_{pcz} utilizou-se o hidróxido de sódio PA, pureza 99% e Ácido Clorídrico 37% da marca Neon. Na produção das membranas, foram utilizados os polímeros polietersulfona (PES) da Marca Solvay, polivinilpirrolidona (PVP) da marca Sigma-aldrich e dimetilacetamida PA da INLAB Confiança como solvente.

Foram utilizados ibuprofeno do fornecedor Infinity Pharma com pureza de 98% e metanol 98% da marca Neon no preparo das soluções. Todos os outros reagentes utilizados foram de grau analítico.

4.2 Caracterizações dos adsorventes

Esta sessão aborda as metodologias utilizadas para a caracterização dos materiais adsorventes utilizados neste trabalho.

4.2.1 Ponto de carga zero dos adsorventes (pH_{pcz})

Os valores de pH_{pcz} foram determinados de acordo com a metodologia descrita por Regalbuto e Robles (2004), com modificações (Figura 20). Soluções de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas em valores de pH 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0 e 12,0, usando soluções aquosas de HCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$). Alíquotas de 20 mL de cada solução foram colocadas em erlenmeyers em contato com 20 mg de adsorvente, os quais foram agitados por 24 h a 25 °C em

100 rpm. As soluções foram filtradas em funil analítico, utilizando papel filtro qualitativo e, após filtração, realizou-se a leitura do pH final em pHmetro (Marca: IONLAB Modelo: pHB-500), o gráfico de pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ foi plotado. O pH_{pcz} é atribuído ao ponto no qual o ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) = 0.

Figura 20- Esquema do procedimento de análise do ponto de carga zero



Fonte: Autoria própria (2022)

4.2.2 Análise BET

A análise foi realizada por meio de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K, usando o equipamento Nova 1200 Series da QuantaChrome do LAMAP da UTFPR Campus Apucarana.

A área específica foi estimada pelo método BET, enquanto os dados de volume de mesoporos e distribuição dos tamanhos de poros foram obtidos por meio do método BJH. A superfície específica externa foi determinada pelo método t, os quais são calculados a partir das pressões relativas utilizadas na obtenção dos dados de adsorção pela equação proposta por Boer *et al.* (1966).

Para análise da zeólita Y e do óxido de grafeno, as amostras foram degaseificadas a 200 °C por um período de 2 h e para a MOF HKUST-1, a amostra foi degaseificada a 150 °C por um período de 6 h. Em todas as análises foi utilizado $0,9 \pm 0,1$ g de amostra.

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos de superfícies presentes no material adsorvente foram investigados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

(FTIR). Os espectros foram obtidos usando um espectrofotômetro 640 – IR da marca Varian® e espectrofotômetro Bruker Vetex, com uma resolução de 4 a 64 cm^{-1} de varreduras para cada amostra no intervalo entre 400 e 4000 cm^{-1} , utilizando a técnica de pastilhamento com KBr. A análise foi realizada no LAMAQ do Campus Curitiba da UTFPR.

4.3 Estudos de adsorção

Inicialmente, foram realizados ensaios de adsorção com os diferentes materiais (zeólita Y, óxido de grafeno e MOF HKUST-1) para avaliar o potencial de adsorção do ibuprofeno em solução aquosa em pH natural ($7,50 \pm 0,10$). Foram utilizadas soluções de ibuprofeno com concentração de 10 mg L^{-1} . Os testes foram realizados em triplicata. Devido à baixa solubilidade do ibuprofeno em água, foram utilizadas soluções aquosas de metanol a 10%.

A estabilidade da solução foi acompanhada durante 25 dias, realizando a leitura da absorbância da solução que está presente no Anexo I. Nota-se que a solução apresenta uma diminuição da absorbância no decorrer dos dias, a fim de evitar erros é recomendado a sua utilização nos três primeiros dias, onde sua absorbância permanece praticamente inalterada.

Para a determinação da concentração de ibuprofeno da solução construiu-se curvas de calibração variando-se a concentração inicial das soluções de 1 mg L^{-1} a 50 mg L^{-1} , presente no Anexo II. As análises foram realizadas em triplicata e a absorbância foi determinada em 221 nm, em espectrofotômetro UV/VIS modelo Delta Vista 450G, software i7 Delta Color, e modelo Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis, no LAMAP da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana.

4.3.1 Cinética de adsorção

Os experimentos de cinética de adsorção foram realizados em batelada, em intervalos de tempo entre 2,5 a 2440 min, conforme Figura 21. Nas alíquotas de 20 mL de solução de IBF, adicionou-se os materiais adsorventes e as soluções que foram submetidas à agitação a 25°C a 100 rpm por intervalos de tempo pré-determinados (2,5; 5; 10; 30; 60; 90; 120; 240; 360; 600; 2440 min). Foram utilizadas concentrações

de 10 mg L⁻¹ para o adsorvente MOF HKUST-1 e 30 mg L⁻¹ para os adsorventes óxidos de grafeno e zeólita Y para análise do ibuprofeno.

As soluções foram filtradas utilizando papel filtro quantitativo para a retirada do adsorvente, e após realizou-se a leitura das amostras conforme item 3.5.



Após a obtenção dos resultados cinéticos, determinou-se o tempo de equilíbrio avaliando o tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente até que um estado de equilíbrio fosse alcançado. Foram avaliados os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Weber e Morris, utilizando as equações citadas no Quadro 2 e com o auxílio do *software* Statistica 10.0 com ferramentas de regressão não linear, com os algoritmos de Levenberg-Marquardt e Gauss-Newton para obtenção dos parâmetros e ajuste de dados. Foi avaliada, também, a qualidade dos ajustes dos modelos matemáticos por meio dos parâmetros estatísticos R², X², soma dos quadrados e erro quadrático médio.

Para determinar a quantidade de adsorvato por massa de adsorvente e o percentual de remoção de ibuprofeno (capacidade de adsorção), foram utilizadas, respectivamente, as equações (1) e (2).

$$q = \frac{C_i - C_f}{m_{ads}} \cdot v \quad (1)$$

Sendo:

q - quantidade de adsorvato adsorvido por massa do adsorvente (mg g⁻¹);

C_i - concentração inicial do adsorvato em solução (mg L⁻¹);

C_f - concentração final da solução, após um determinado tempo de contato especificado (mg L⁻¹);

v - volume do adsorvato em (L);

m_{ads} - massa do adsorvente em (g).

$$\% \text{ remoção} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (2)$$

4.3.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Foram utilizadas alíquotas de 20 mL da solução de ibuprofeno, variando as concentrações iniciais da solução de IBF de 1, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40 e 50 mg L⁻¹. Foi utilizada a concentração de 10 mg L⁻¹ para o adsorvente MOF HKUST-1 e 30 mg L⁻¹ para os adsorventes óxido de grafeno e zeólita Y.

As soluções foram filtradas em funil analítico, utilizando papel filtro quantitativo e após a filtração para a retirada do adsorvente, realizou-se a leitura das amostras no UV/VIS conforme item 4.3 Os ensaios foram conduzidos com a duração do tempo de equilíbrio determinado por meio da cinética de adsorção descrito no item 4.3.1.

Após a obtenção dos resultados das isotermas, foram avaliados os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips utilizando as equações citadas no Quadro 3 e com o auxílio do *software* Statistica 10.0, com ferramentas de regressão não linear e com os algoritmos de Levenberg-Marquardt e Gauss-Newton para obtenção dos parâmetros e ajuste de dados. A qualidade dos ajustes dos modelos matemáticos também foi avaliada por meio dos cálculos estatísticos R², X², soma dos quadrados e erro quadrático médio.

Após a avaliação dos resultados obtidos nos testes iniciais de adsorção, escolheu-se o adsorvente que apresentou a maior remoção de ibuprofeno (MOF HKUST-1) para ser utilizado como aditivo na produção das membranas poliméricas.

4.3.3 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados conforme metodologia de Almeida, *et al.* (2022), em que a constante de equilíbrio termodinâmica (K) foi determinada a partir da lei de Henry, na região de diluição infinita para cada

temperatura das isotermas. Deste modo, utilizou-se os três primeiros pontos de cada isoterma para o cálculo com a Equação 3.

$$q_e = KC_e \quad (3)$$

Sendo:

q_e - quantidade de adsorvato adsorvido por massa do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e - concentração no equilíbrio do adsorvato em solução (mg L^{-1}).

Calculou-se a energia livre de Gibbs (ΔG°) por meio das Equações 4 e 5:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad (4)$$

Sendo:

R = Constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = Temperatura (K);

K_{eq} = Constante de equilíbrio.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (5)$$

Sendo:

ΔH° = entalpia padrão (kJ mol^{-1});

ΔG° = energia livre de Gibbs (J mol^{-1});

ΔS° = entropia padrão ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = Temperatura (K).

As variações de entalpia padrão e entropia padrão foram calculadas segundo a equação de Van't Hoff:

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (6)$$

4.4 Avaliação da influência do pH e da temperatura na adsorção do ibuprofeno

Para avaliar a influência do pH e da temperatura na adsorção do ibuprofeno pelos materiais estudados, foram realizados experimentos variando o pH de $1,00 \pm 0,10$ a $14,00 \pm 0,10$ (1,00; 3,00; 7,50; 12,00 e 14,00) e a temperatura de 20 a 50 °C (20, 25, 35, 45 e 50 °C). Os ensaios foram realizados em incubadora shaker (Marca: Marconi Modelo: MA-420) durante 2 h de contato, utilizando concentração de 10 mg L⁻¹ para os adsorventes. Os testes foram realizados em triplicata.

4.5 Produção das membranas poliméricas

Neste trabalho, as membranas poliméricas funcionalizadas foram produzidas por meio do método de inversão de fases. Foram avaliadas blendas com diferentes concentrações de PES (base da membrana) e PVP (formador de poros), com a adição do material avaliado (MOF HKUST-1), dissolvidos em dimetilacetamida.

Inicialmente, os polímeros foram secos em estufa (Marca: NOVA, Modelo: NI 1511) a 100°C, por um tempo de 3 h. Na sequência, os polímeros e o aditivo foram pesados em um béquer e foi adicionado o solvente, conforme Tabela 1.

Esta mistura permaneceu em agitação em chapa de aquecimento, na temperatura de aproximadamente 50 ± 2 °C, por 24 h. Em seguida, a solução polimérica foi espalhada, com o auxílio de um bastão de vidro, em uma placa de vidro, que foi imersa em banho com água destilada. Para que a membrana permanecesse submersa no banho foi adicionada outra placa de vidro na parte superior da membrana. Para controle de espessura das membranas, foram utilizados fios de nylon, com diâmetro de 0,05 cm, fixados nas bordas da placa.

Após um período de 24 horas, a membrana foi transferida para outro banho de água destilada para a retirada do solvente residual, onde permaneceu por 30 min. Após este período, as membranas foram retiradas do banho, secas em temperatura ambiente e armazenadas para a posterior caracterização e uso.

Tabela 1 - Composição das soluções das membranas produzidas (m/m)

| Nomenclatura da Membrana | Polímero PES (%) | Copolímero PVP (%) | Solvente Dimetilacetamida (%) | Aditivo MOF- HKUST-1 (%) |
|--------------------------|------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------|
| M1F1 | 25 | 0 | 75 | 0 |
| M2F1 | 25 | 0 | 74 | 1 |
| M3F1 | 15 | 10 | 75 | 0 |
| M4F1 | 15 | 10 | 74 | 1 |
| M1F2 | 15 | 5 | 80,0 | 0 |
| M2F2 | 15 | 5 | 79,5 | 0,5 |
| M3F2 | 15 | 5 | 78,5 | 1,5 |
| M4F2 | 15 | 15 | 69,5 | 0,5 |
| M5F2 | 15 | 15 | 70,0 | 0 |
| M6F2 | 15 | 15 | 68,5 | 1,5 |
| M7F2 | 15 | 10 | 74,0 | 1 |
| M8F2 | 15 | 10 | 75,0 | 0 |

Fonte: Autoria própria (2022)

4.6 Caracterização das membranas

Para as caracterizações das membranas, foram realizadas análises de FTIR e pH_{pcz} já descritas no item 4.2, além da Análise Termogravimétrica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Ângulo de Contato, Porosidade, Diâmetro Médio de Poro, Compactação e Permeabilidade Hidráulica.

4.6.1 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico da membrana foi investigado a partir de termogramas obtidos por analisador termogravimétrico Shimadzu TGA- 50 50H, sob fluxo de argônio como gás inerte em fluxo de 50 ml min⁻¹, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ a partir da temperatura de 25°C à 800 °C. Foram pesados 10,0 ±0,1 mg de membrana em cadinho de platina. Esta análise foi realizada pelo LAMAP do campus Apucarana.

4.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O estudo da morfologia da superfície do adsorvente foi realizado pela microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio Shimadzu, modelo SS550 Superscan, com voltagem de 20 kV, ampliação de 150 a 10000x, onde a amostra é colocada sobre um suporte metálico e, posteriormente, recoberta com ouro em um metalizador Bal TEC SCD 050. A análise foi realizada pelo laboratório da COMCAP da Universidade Estadual de Maringá (UEM – Maringá-PR).

4.6.3 Ângulo de contato

Para a realização desta análise, as amostras foram colocadas sobre a base plana e em seguida depositada uma gota de 5 µl de água destilada sobre a superfície das membranas (1 cm²). Com o auxílio de uma câmera digital (CAM-Micro Tanteq 630) acoplada com um microscópio eletrônico, foram feitas imagens durante 1 min com intervalo de 1s. O software utilizado para isolar as imagens foi o ImageJ, sendo possível a determinação do ângulo de contato da membrana. A análise foi realizada no Laboratório de Engenharias Sustentáveis da UNIOESTE/Campus de Toledo, em 5 regiões aleatórias da membrana.

4.6.4 Porosidade e Diâmetro médio de poro

A porosidade total (ε) e diâmetro médio de poro (D_m) das membranas foram estimados de acordo com a metodologia modificada de Mohammadnezhad, *et. al.* (2018), utilizando o diâmetro médio ao invés do raio médio, calculadas pela equação 7 e 8.

$$\varepsilon(\%) = \frac{\omega_1 - \omega_2}{A \times l \times d_a} \times 100 \quad (7)$$

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

Sendo:

ω_1 = massa da membrana úmida (g);

ω_2 = massa da membrana seca (g);

A = área efetiva da membrana (cm²);

d_a = densidade da água a 25°C; (g/cm³);

l = espessura da membrana (cm);

η = viscosidade da água 25°C (Pa.s);

Q = vazão (cm³s⁻¹);

ΔP = pressão de operação (Pa).

4.6.5 Ponto de carga zero das membranas (pH_{pcz})

Para a realização deste ensaio, as membranas foram recortadas em pequenos pedaços e foi seguido o mesmo procedimento descrito no item 4.2.1.

4.6.6 Capacidade adsortiva das membranas

Para a determinação da capacidade adsortiva das membranas produzidas, foram utilizadas membranas com área de 0,03 cm² (0,030±0,005g), que foram dispostas em erlenmeyers contendo 20 mL de solução de ibuprofeno nas

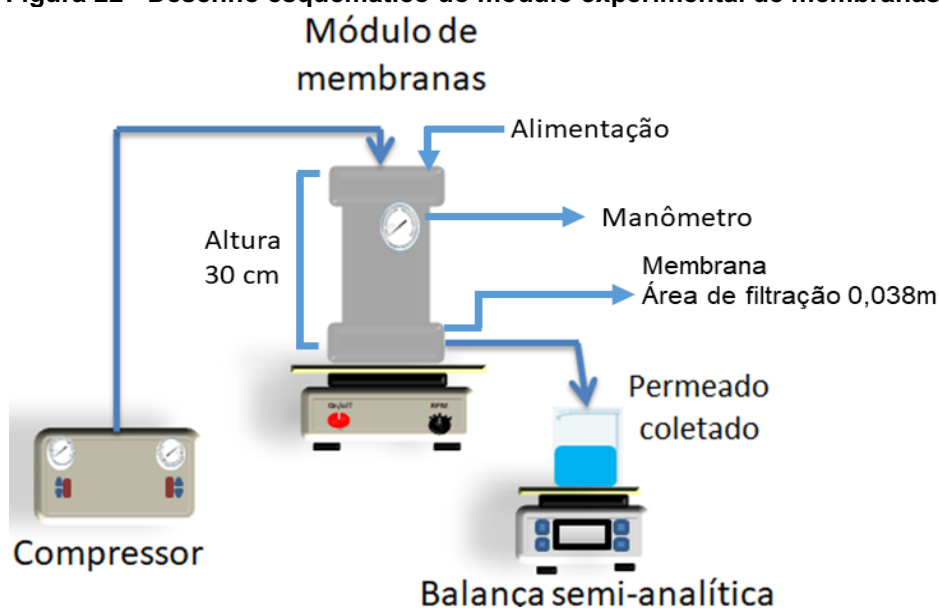
concentrações de 10, 30 e 50 ppm. Em seguida, foram submetidas à agitação a 25°C e 100 rpm, por 1 h. Os testes foram realizados em triplicata.

4.7 Ensaio de filtração

Para os ensaios de filtração, tanto para a caracterização das membranas em termos de propriedades de fluxo, quanto para a filtração das soluções contendo os fármacos, foi utilizado um módulo experimental de filtração perpendicular com membranas poliméricas planas, conforme mostrado na Figura 22.

O módulo de membranas possui um manômetro, uma entrada para injeção de ar e duas saídas: uma para coleta do permeado e a outra para retirada do concentrado, quando houver necessidade. A membrana polimérica é acoplada na parte inferior do equipamento e o volume a ser preenchido com a amostra é de, aproximadamente, 900 mL. A pressão no módulo é exercida com auxílio de um compressor (Marca: Limatec Modelo: LT40BVC) e para diminuir a formação de torta de filtração, além de fornecer calor para controle da temperatura, o equipamento pode ser colocado sobre um agitador magnético com aquecimento (quando necessário) (Marca: Diag tech Modelo: DT312OH). O permeado foi coletado em béquer e a massa coletada foi medida com uma balança semi-analítica (Marca: BEL Modelo: 16001).

Figura 22 - Desenho esquemático do módulo experimental de membranas



Fonte: Autoria Própria (2022)

O fluxo permeado foi calculado de acordo com a Equação 9:

$$J_i = \frac{m_p}{t.A} \quad (9)$$

Sendo:

J_i - fluxo permeado estabilizado ($\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$), variando de 0 a 2. Sendo J_0 o fluxo permeado estabilizado com a água destilada, J_1 o fluxo permeado estabilizado com poluente e J_2 o fluxo permeado estabilizado depois da limpeza com água destilada.

m_p - massa de permeado (kg);

t - Intervalo de tempo para recolher a massa de permeado (h);

A - área transversal de permeação da membrana (m^2).

Para a determinação da concentração de ibuprofeno na solução, utilizou-se a mesma técnica descrita no item 4.3.

O percentual de retenção de ibuprofeno pela membrana foi calculado de acordo com a Equação 10.

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_{AL}}\right) \cdot 100 \quad (10)$$

Sendo:

R – retenção de ibuprofeno pela membrana (%);

c_{AL} - concentração de ibuprofeno na alimentação (kg L^{-1});

c_p - concentração de ibuprofeno no permeado (kg L^{-1}).

O desempenho do processo de remoção de ibuprofeno pelas membranas foi caracterizado em termos de rejeição de ibuprofeno, fluxo permeado estabilizado, percentual de declínio de fluxo em relação ao tempo e *fouling* na membrana. Todos os ensaios foram realizados em duplicata e o tempo de filtração foi fixado em 1 h.

Para a avaliação da influência do pH realizou-se a retenção do ibuprofeno conforme descrito acima, a uma temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$, nos pHs 3,50; 7,50 e $14,00 \pm 0,10$.

4.7.1 Compactação e permeabilidade hidráulica

A compactação e a determinação do fluxo permeado foram realizadas no módulo experimental de membranas com filtração do tipo dead-end (Figura 22), descrito na seção anterior. Inicialmente, as membranas foram compactadas a fim de garantir a acomodação estrutural do material polimérico, para evitar a interferência nos valores do fluxo permeado durante a realização dos experimentos nas etapas posteriores.

Desta forma, as membranas foram compactadas até o fluxo permeado permanecer estável, entre um período de 1 a 4 h (o qual variou dependendo da composição da membrana). Em todos os testes foi determinado o fluxo permeado estabilizado conforme Equação (9).

Na compactação, o volume do módulo foi preenchido com água destilada e a pressão foi ajustada de acordo com a composição das membranas produzidas, a qual foi escolhida a fim de se ter uma pressão igual ou superior às pressões de trabalho, conforme apresentado na Tabela 2.

| Nomenclatura da Membrana | Pressão (bar)* |
|---------------------------------|-----------------------|
| M1F1 e M2F1 | 3,00 |
| M1F2, M2F2 e M3F2 | 1,50 |
| M4F2, M5F2 e M6F2 | 2,00 |
| M7F2 E M8F2 | 2,50 |
| COMERCIAL | 0,26 |

*As diferentes pressões se dão pela resistência mecânica das membranas observada nos experimentos.

Fonte: Autoria Própria (2022)

A permeabilidade hidráulica, foi avaliada apenas na etapa inicial (M1F1, M2F2, M3F2 e M4F2) e final (M6F2 e M7F2) dos experimentos devido à grande quantidade de membranas. Para a avaliação da permeabilidade hidráulica, foi determinado o fluxo permeado de água destilada através da membrana, em quatro pressões de operação (colocar elas), por um período de 30 min e foi utilizada a Equação 11. Os testes foram realizados em duplicata.

$$J = L_p \cdot \Delta P \quad (11)$$

Sendo:

J - fluxo permeado estabilizado ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$);

ΔP - gradiente de pressão através da membrana (bar);

L_p - permeabilidade hidráulica da membrana ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$).

Na Tabela 3, encontram-se as pressões utilizadas na permeabilidade hidráulica.

| Nomenclatura da Membrana | Pressão (bar)* |
|---------------------------------|-------------------------|
| M1F1 e M2F1 | 2,50; 2,00; 1,50; 1,00 |
| M4F1 e M3F1 | 2,00; 1,50; 1,00; 0,50. |
| COMERCIAL | 0,26; 0,21; 0,17; 0,12 |
| M6F2 e M7F2 | 2,00; 1,50; 1,00; 0,50. |

*As diferentes pressões se dão pela resistência máxima mecânica das membranas.

Fonte: Autoria Própria (2022).

4.7.2 Limpeza das membranas

Após compactação e a filtração do fármaco (J_1), as membranas foram colocadas em um banho ultrassônico com uma solução de metanol 10% durante 5 min a 25 ± 2 °C. Em seguida foram inseridas em um banho ultrassônico com água destilada e limpas durante 5 min a 25 ± 2 °C.

Por fim, as membranas foram limpas com a filtração de água destilada por um período de 1 h e, então, depois de cada ciclo de regeneração foi medido o fluxo com água destilada (J_2) até obter um fluxo permeado estável, a fim de garantir a reprodutibilidade dos experimentos. Em todos os testes foi determinado o fluxo permeado conforme Equação (9) e as pressões da Tabela 1.

4.7.3 Avaliação do *fouling*

Para avaliação do *fouling*, foi determinada a taxa de recuperação do fluxo (TRF) pela Equação 12 (BELUCI *et al.*, 2020).

$$TRF (\%) = \frac{J_2}{J_0} \cdot 100 \quad (12)$$

Sendo:

J_0 – fluxo inicial de água destilada ($\text{Kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$);

J_2 – fluxo de água destilada após o fluxo de remoção ($\text{Kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$).

Para uma melhor compreensão e avaliação do efeito *antifouling* na membrana, foram analisados o *fouling* total (FT), o *fouling* reversível (FR) e o *fouling* irreversível (FI), que podem ser avaliados pelas Equações 13,14 e 15 (BELUCI *et al.*, 2020).

$$FT (\%) = \left(1 - \frac{J_1}{J_0}\right) \cdot 100 \quad (13)$$

$$FR (\%) = \left(\frac{J_2 - J_1}{J_0}\right) \cdot 100 \quad (14)$$

$$FI (\%) = \left(\frac{J_0 - J_2}{J_0}\right) \cdot 100 \quad (15)$$

Sendo:

J_0 – fluxo inicial estável de água destilada ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$);

J_1 – fluxo de remoção com o poluente ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$);

J_2 – fluxo de água destilada estável após o fluxo de remoção ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$).

4.8 Avaliação prévia da influência da adição de PVP na produção de membranas funcionalizada com MOF HKUST-1

Nesta primeira etapa, foi avaliada a inclusão e influência do PVP como copolímero nas composições das blendas. Conforme mencionado no referencial teórico o intuito do PVP nas blendas é de aumentar a hidrofiliabilidade e porosidade da membrana, possibilitando assim, uma possível alteração da configuração das membranas, conseqüentemente, aumentando o fluxo permeado estabilizado.

Foram fabricadas membranas de PES com e sem o aditivo (MOF HKUST-1) e blendas utilizando como base da membrana a PES e como copolímero o PVP, com e sem o aditivo (MOF HKUST-1). As soluções foram preparadas de acordo com as composições da Tabela 3.

Para cada composição, foram preparados $20,00 \pm 0,01$ g de solução e foi seguida a metodologia de preparo das membranas descrita na seção 3.7. Nesta etapa, para cada concentração, foram avaliadas a compactação, a permeabilidade hidráulica e a eficiência de filtração de uma solução de ibuprofeno com 10 ppm em meio ácido ($3,50 \pm 0,10$).

Os resultados foram comparados com uma membrana polimérica comercial de polietersulfona da Solvay, com diâmetro médio de poros de $0,2 \mu\text{m}$. A partir desta análise dos resultados, foram definidos os componentes da solução a serem utilizados na etapa seguinte.

4.9 Avaliação da composição das membranas na eficiência de filtração do ibuprofeno

Nesta etapa, foi avaliada a influência da composição da solução polimérica nas características das membranas e na eficiência de filtração da solução de ibuprofeno (10 ppm). Para tal, foram avaliadas diferentes composições das blendas, variando a quantidade de PVP (5, 10 e 15%) e aditivo (0,5; 1,0; 1,5%), mantendo a concentração de PES em 15%. Estas composições foram determinadas a partir da disponibilidade de polímero e aditivo e as soluções foram preparadas de acordo com as composições da Tabela 3.

As membranas produzidas foram compactadas e utilizadas para a filtração de uma solução contendo o fármaco IBF (10ppm) em pH ácido ($3,50 \pm 0,10$) e foram caracterizadas em termos retenção, diâmetro de poro, porosidade, *fouling*, TGA e ângulo de contato.

4.10 Avaliação do desempenho das membranas produzidas em diferentes concentrações de alimentação e pressões de operação

Nesta última etapa, foi avaliado o desempenho das membranas produzidas, na melhor composição determinada anteriormente, para o processamento das

soluções em termos de fluxo permeado e retenção de fármaco, variando a concentração da alimentação em 10, 30 e 50 ppm e a pressão de operação em 0,5; 1,25 e 2,0 bar.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, será apresentada a discussão dos resultados obtidos em relação à caracterização dos adsorventes e membranas até a fabricação e avaliação das membranas funcionalizadas.

5.1 Caracterização dos adsorventes

Nesta seção, avaliou-se os resultados das caracterizações dos adsorventes (óxido de grafeno, zeólitas Y e MOF HKUST-1) por ponto de carga zero, BET e FTIR, para melhor conhecer as interações e mecanismos envolvidos no processo de adsorção em batelada do ibuprofeno.

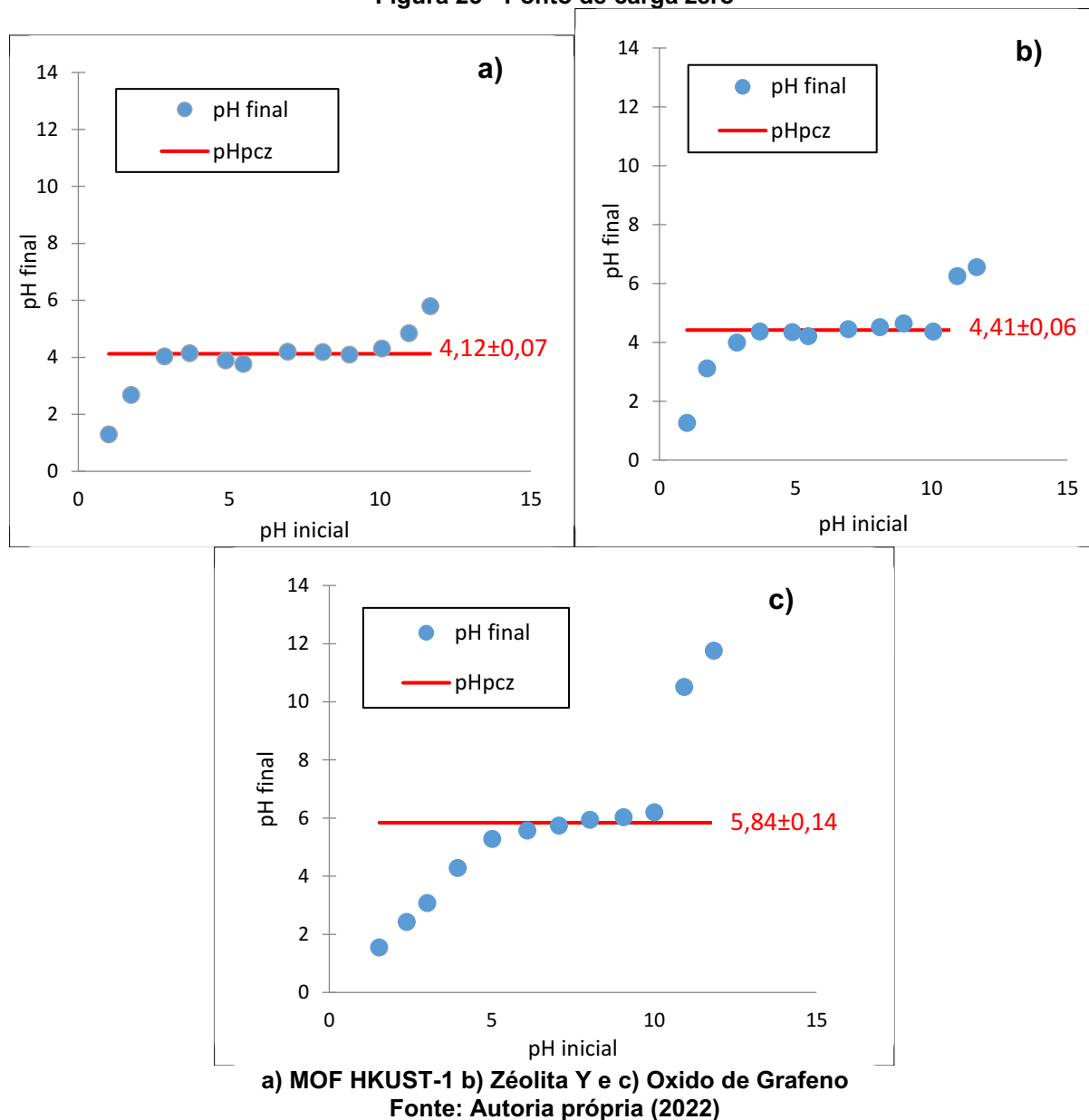
5.1.1 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Para a caracterização dos adsorventes, foi realizado o pH_{pcz} , o qual é uma análise de uma determinada superfície que tende a ficar com cargas positivas ou negativas devido a um determinado valor de pH, ou seja, é o pH que se têm quando as cargas do adsorvente são nulas.

Os valores obtidos para a MOF HKUST-1 e a zeólita Y foram de aproximadamente pH 4,00 e para o óxido de grafeno pH de $5,84 \pm 0,14$. Estes valores representam que quando os pHs forem mais altos do que o pH_{pcz} obtido, a carga superficial é negativa e a adsorção é favorável para cátions e para valores inferiores ao pH obtido é favorecida inversamente (NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

Na Figura 23, pode-se observar que o ponto de carga zero corresponde à variação de faixa de pH final que se mantém constante.

Figura 23 - Ponto de carga zero

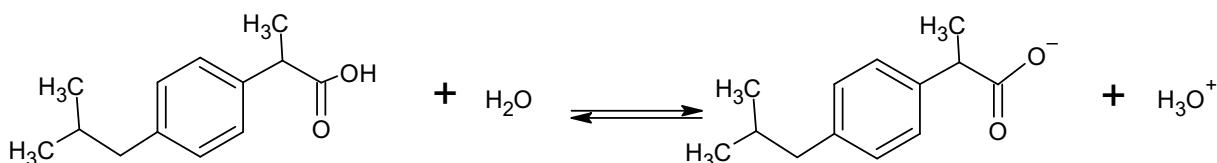


Deste modo, o pH_{pcz} influencia na carga superficial dos adsorventes, além de determinar o grau de distribuição das espécies químicas. Logo, quando a superfície do adsorvente está carregada positivamente, existe uma interação maior de adsorção por adsorvatos com características aniônicas, como o ibuprofeno (ROSMAN *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2018; IMANIPOOR *et al.*, 2021; BINAELIAN *et al.*, 2020).

Entretanto, em uma solução o ibuprofeno coexiste em duas formas, neutro e aniônico, e sua concentração varia em relação ao pH do meio, que está diretamente ligada com a constante de dissociação do Ibuprofeno (pka). Quando o $pH < pka$, o ibuprofeno é principalmente neutro e, na situação contrária, é aniônico. Na Figura 24

pode ser observada a reação de dissociação do ibuprofeno em água. (LOVINO *et al.*, 2016; MARYAM *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2019; BINAELIAN *et al.*, 2021).

Figura 24 - Reação de dissociação do ibuprofeno em água



Fonte: Autoria própria (2022)

Não se pode desconsiderar que a adsorção de um adsorvato catiônico pode ocorrer em uma superfície carregada positivamente e vice-versa, uma vez que é possível ocorrer interações entre adsorvato com os sítios ativos da superfície do adsorvente que independem do pH (ROSMAN *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2018; IMANIPOOR *et al.*, 2021; BINAELIAN *et al.*, 2020).

Outro fator a se considerar em relação ao pH do meio é que ele altera a solubilidade do ibuprofeno. Desta forma, em pHs mais elevados, o ibuprofeno se torna menos hidrofóbico e, portanto, mais solúvel. Já em meios ácidos, a sua solubilidade diminui (LOVINO *et al.*, 2016; MARYAM *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2019; BINAELIAN *et al.*, 2021).

Na Tabela 4, faz-se uma comparação com os pontos de carga zero apresentados em outros estudos e os obtidos neste trabalho. Destaca-se, que para cada material adsorvente utilizado são apresentados resultados diferentes que dependem das características de síntese, mostrando que é possível ter uma variação do ponto de carga zero. Tuyen *et al.*, (2017) produziram zeólita Y e apresentaram resultados de pH de 3,40 a 3,80 que são próximos a este estudo (pH 4,41±0,06). Entretanto, Sellaqui *et al.* (2021), sintetizaram a zeólita NaY através do método de Ginter *et al.* (1992), que consiste em um tratamento hidrotérmico de um gel contendo silicato de sódio, aluminato de sódio, e água, apresentando um resultado pH_{pcz} (5,00) um pouco mais elevado do que no presente trabalho.

Tabela 4 - Comparação do ponto de carga zero

| Adsorvente | pH _{pcz} | Autores |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| CPAC | 9,90 | MESTRE <i>et al.</i> (2007) |
| CAC | 7,50 | MESTRE <i>et al.</i> (2007) |
| Óxido de grafeno | 7,00 | DE ASSIS <i>et al.</i> (2019) |
| Nanofolhas de grafeno | 3,70 | DE ASSIS <i>et al.</i> (2019) |
| Óxido de grafeno com TiO ₂ | 3,10 | JIANG <i>et al.</i> (2011) |
| Óxido de Grafeno | 5,84±0,14 | Este Estudo |
| Zeólita NaY | 5,00 | SELLAOUI <i>et al.</i> (2021) |
| Zeólita Y | 3,40-3,80 | TUYEN <i>et al.</i> (2017) |
| ZeO-Sep | 9,20 | LI <i>et al.</i> (2019) |
| O-Sep | 8,30 | LI <i>et al.</i> (2019) |
| Zeólita NaX | 6,74 | BANDURA <i>et al.</i> (2021) |
| Zeólita Y | 4,41±0,06 | Este Estudo |
| FeBTC | 4,40 | RAMIREZ, <i>et al.</i> (2021) |
| Fe ₃ O ₄ -FeBTC | 3,20 | RAMIREZ, <i>et al.</i> (2021) |
| KUST-1-mmen | 3,00 | BINAEIAN <i>et al.</i> (2020) |
| MOF KUST-1 | 4,12±0,07 | Este Estudo |

ZeO-Sep e O-Sep: são zeólitas modificadas; zeólita NaX e zeólita NaY: diferentes tipos de zeólita; CPAC e CAC: carbono ativado de resíduo de cortiça; FeBTC e Fe₃O₄-FeBTC: MOFs de ferro e óxido de ferro; KUST-1-mmen: Mof KUST-1 modificada.

Fonte: Autoria própria (2022)

Já para o óxido de grafeno, os resultados apresentados neste estudo ficam próximos aos apresentados por Assis *et al.* (2019) e Jiang *et al.* (2011), que sintetizaram o óxido de grafeno pelo método de Hummers e Offeman (1958), em que Jiang *et al.* (2011) incorporaram ao óxido de grafeno o TiO₂, e apresentou um pH_{pcz} de 3,10 devido a incorporação do TiO₂. Nos estudos de Binaeian *et al.* (2020) a adição dos grupos funcionais na superfície da MOF HKUST-1 afetou seu ponto de carga zero,

reduzindo o valor para pH_{pcz} 3,00 quando comparado ao resultado do presente trabalho que apresentou um pH_{pcz} de $4,12 \pm 0,07$.

Nota-se que o efeito do pH da solução na adsorção do ibuprofeno, assim como em qualquer tratamento de água, é de grande importância como parâmetro operacional chave e sua determinação possibilita avaliar interações prévias entre o adsorvato e o adsorvente. No entanto, é necessário levar em consideração a resolução CONAMA nº430 de 13/05/2011, que trata das condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, e estipula que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições e padrões, como o pH entre 5 a 9 (BINAELIAN, *et. al.*, 2021). Deste modo, optou-se por utilizar o pH natural da solução de IBF ($\text{pH}=7,50 \pm 0,10$) para a realização dos testes de adsorção e, na sequência, realizar testes com diferentes valores de pH e temperatura para melhor avaliar seu efeito na adsorção.

5.1.2 Análise de área superficial (BET)

A partir da análise da área superficial pelo método BET, foram obtidas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os adsorventes, cujos resultados são apresentados na Tabela 5. Nota-se que a área da superfície da MOF HKUSY-1 é superior à dos outros materiais e o seu diâmetro de poros é comparativo ao tamanho da molécula de IBF quando está em sua configuração de menor energia (1,03 nm x 0,34 nm conforme o Quadro 1), indicando que o contaminante pode adentrar nos poros do adsorvente (MAHMOODI; ABDI, 2018).

Tabela 5 - Volume de poros e área superficial específica determinados com o método de BET

| Amostra | Volume de Poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | Diâmetro médio de poro (nm) | Superfície específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | Superfície específica externa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) |
|------------------|--|-----------------------------------|--|--|
| MOF HKUST-1 | 0,41 | 1,10 | 753 | 45 |
| Zeólita Y | 0,36 | 1,22 | 597 | 36 |
| Óxido de Grafeno | 0,48 | 15,40 | 63 | 63 |

Fonte: Autoria Própria (2022)

Considerando a distribuição de poros dos materiais, o tamanho do diâmetro médio estabelecido é o diâmetro que possui maior incidência, não excluindo a possibilidade de apresentarem poros maiores ou menores, assim como podem ser observados no Apêndice C.

Ao se comparar o diâmetro de poros da MOF HKUST-1 determinado neste trabalho, com os resultados obtidos por Mahmoodi e Abdi (2019) e Hendson; Walsh (2015), é possível notar determinadas semelhanças em seu tamanho. Foram relatados pelos pesquisadores dois tamanhos de poros na molécula, um com abertura de 1,40 nm e outro com abertura de 1,00 nm. Estes resultados são próximos ao diâmetro de 1,10 nm apresentado neste trabalho. Já Zu *et al.* (2014) apresentaram resultados de superfície específica de 841 m² g⁻¹ com volume de poros de 0,43 cm³ g⁻¹, valores estes similares aos encontrados neste estudo.

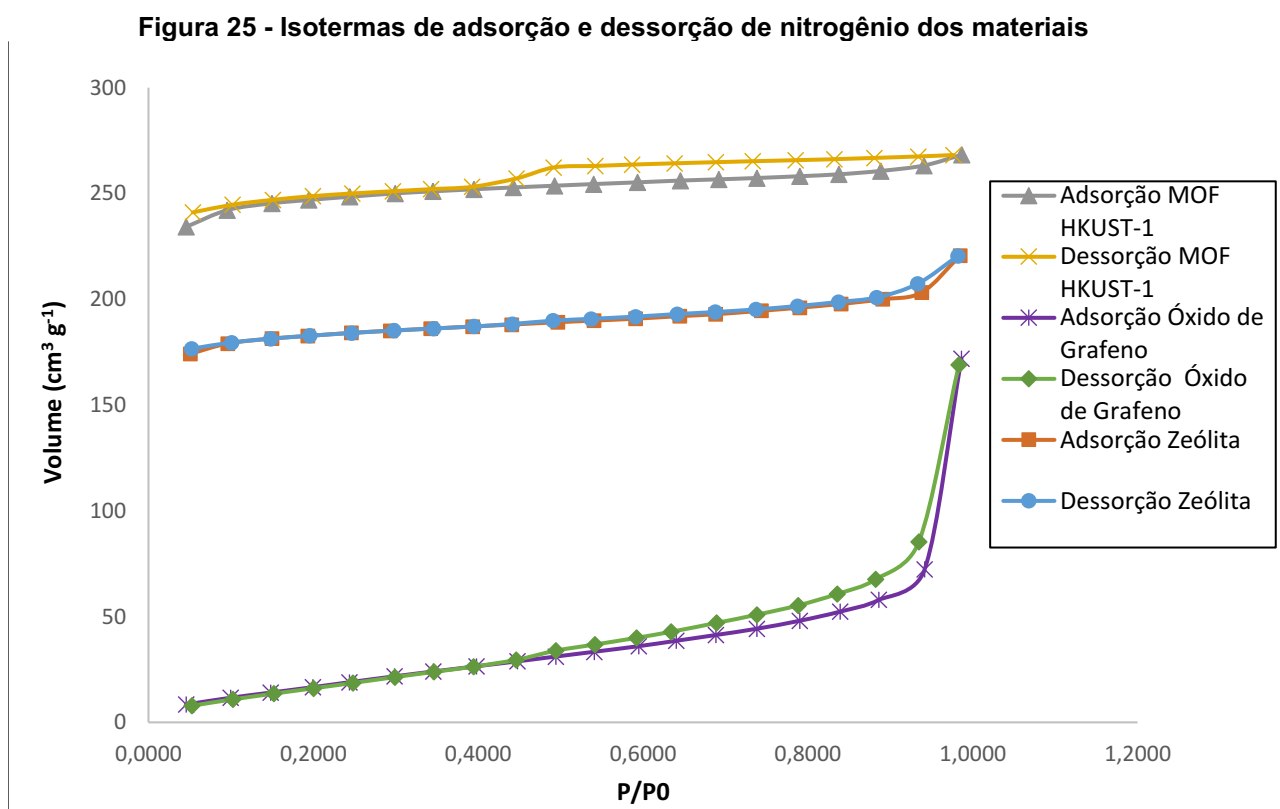
Além da maior área superficial e da compatibilidade de tamanho da HKUST-1, é possível que ocorram interações de empilhamento π - π ; assim, os grupos benzeno carboxílicos, que são atraídos por moléculas que possuem anel benzênico, tendem a interagir com o anel benzênico do IBF (ANDREW LIN; HSIEH, 2015).

Para a zeólita Y, é possível destacar que o diâmetro médio dos poros é adequado para o alojamento do ibuprofeno na sua configuração de menor energia e com uma grande superfície específica, o que tende a favorecer o processo de adsorção. Além disso, as zeólitas tendem a ter interações hidrofóbicas e interações eletrostáticas, as quais são predominantes em soluções aquosas, dependendo muito do pH do meio (PASTI *et al.*, 2013).

O óxido de grafeno apresentou (Tabela 5) poros com diâmetros significativamente maiores em relação aos outros materiais, mas com a menor área superficial. E ainda apresentou os mesmos valores de superfície externa e total (63 m² g⁻¹), indicando a não existência de poros, o que poderia vir a dificultar a adsorção do fármaco IBF. Neste caso, a adsorção pode ser influenciada por interações π - π , interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio. Estas ligações de hidrogênio podem ocorrer da interação entre os anéis benzênicos e com os grupos funcionais do óxido de grafeno, resultando em ligações fortes de empilhamento π - π com os anéis aromáticos dos compostos orgânicos (GUERRA *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2019; TRAN *et al.*, 2020).

Para a MOF HKUST-1, Figura 25, as isotermas de adsorção e dessorção são uma mistura entre os tipos I (a) e IV (a), caracterizando estruturas mesoporosas e

microporosas, com dois ramos distintos de adsorção e dessorção, caracterizados pela diferença nos processos de evaporação e condensação. Estas isotermas apresentadas são semelhantes às encontradas nos trabalhos de Kanno *et al.* (2021) e Mahmoodi; Abdi (2018) os quais utilizaram o mesmo tipo de MOF do presente estudo.



Avaliando as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, nota-se que a Zeólita Y (Figura 25), apresenta isotermas do tipo I (a), que indica a presença de microporos. Entretanto, mesmo que exista uma compatibilidade de tamanho da molécula de ibuprofeno com o poro da zeólita Y, a adsorção pode apresentar dificuldades, já que será limitada pela acessibilidade dos poros. Deste modo, quanto mais fácil for o acesso ao poro melhor será a adsorção, o que é independente da superfície específica do material (MUSA; YIN; SAVORY, 2011).

De acordo com as isotermas de adsorção/dessorção do óxido de grafeno, apresentadas na Figura 25, o comportamento é característico de isoterma do tipo III, indicando um material macroporoso ou não poroso, indicando que a adsorção irá

ocorrer principalmente através da superfície específica do adsorvente (THOMMES *et al.*, 2015).

Avaliando os resultados apresentados, é possível concluir previamente que para todos os materiais adsorventes, a predominância de adsorção possivelmente deve ser física, mesmo sendo possível uma ligação química para a MOF HKUST-1 e para zeólita Y, como já mencionado acima. No entanto, com uma maior área superficial, a MOF HKUST-1 provavelmente irá desempenhar uma melhor adsorção.

5.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos materiais adsorventes MOF-HKUST-1, zeólita Y e óxido de grafeno são apresentados na Figura 26.

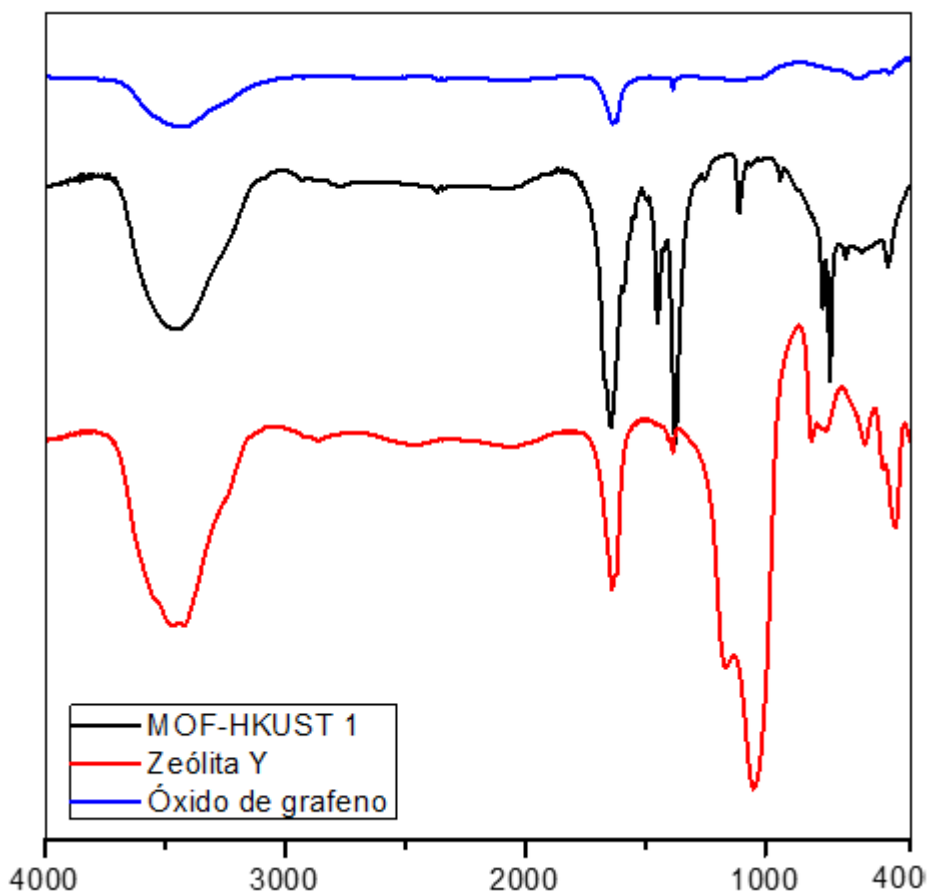
Para a MOF-HKUST-1, observou-se que as bandas entre 400-500 cm^{-1} indicam a ligação metal-oxigênio, em aproximadamente 700 cm^{-1} indica a substituição do cobre metálico nos grupos benzeno e em aproximadamente 1000 cm^{-1} tem-se uma banda relacionada ao alongamento CO-Cu. As bandas de 1300 a 1400 cm^{-1} indicam vibrações dos grupos carboxílatos em benzenos tetracarboxílicos, atribuindo uma banda quase bidentada pelo comportamento da porção COO e a banda em aproximadamente 3500 cm^{-1} indica alongamento assimétrico de OH (BINAEIAN *et al.*, 2020; IMANIPOOR *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2018; PAVIA *et al.*, 2021).

Foi possível notar no FTIR da zeólita Y, as bandas características de zeólitas entre 400-1200 cm^{-1} , indicando as vibrações fundamentais dos tetraedros TO_4 (T=Si ou Al). Em aproximadamente 465 cm^{-1} a banda pode ser atribuída ao acomplamento O-Si-O. As bandas entre aproximadamente 570-700 cm^{-1} indicam o estreitamento simétrico dos tetraedros internos da zeólita e em 800 cm^{-1} a banda é atribuída às interações Al-O. Em aproximadamente 1000 cm^{-1} indica as vibrações de estiramento simétrico correspondente às ligações SiO_4 ou AlO_4 ; em 1600-1700 cm^{-1} observa-se a presença de água adsorvida à superfície pelo dobramento das bandas HOH e em 3400-3500 cm^{-1} tem-se o estiramento dos grupos funcionais hidroxila (BINAEIAN *et al.*, 2020; IMANIPOOR *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2019).

Já em relação ao óxido de grafeno, a banda em aproximadamente 1400 cm^{-1} indica a deformação angular da ligação C – O – H e entre 1600-1700 cm^{-1} indica a presença de ácidos carboxílicos. Entre 3400-3500 cm^{-1} indica o alongamento

assimétrico de OH devido à presença de água entre as camadas do grafeno (BINAEIAN *et al.*, 2020; IMANIPOOR *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2019).

Figura 26 - de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da MOF-HKUST-1, zeólita Y e óxido de grafeno.



Fonte: Autoria própria (2022)

Os gráficos de FTIR apresentados neste trabalho, possuem similaridades com os resultados obtidos por BINAEIAN *et al.*, 2020; IMANIPOOR *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2019; MAHMOODI; ABDI, 2018; HOMEM *et al.*, 2019 e PAVIA *et al.*, 2021, o que confirma as características dos adsorventes utilizados.

É possível observar que alguns grupos funcionais apresentados nos FTIRs dos adsorventes podem realizar ligações com o IBF, como ligações de hidrogênio. Neste caso, o IBF possui vários sítios doadores de hidrogênio nos grupos carboxila, que podem realizar ligações com os adsorventes, como por exemplo na MOF HKUST-1, que é possível que existam ligações com o metal e grupo carboxila do benzeno tricarboxílico (ROSMAN *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2018; IMANIPOOR *et al.*, 2021; BINAEIAN *et al.*, 2020).

Neste contexto, os grupos polares como hidroxilas e grupos carboxílicos presentes nos adsorventes, quando polarizados, tendem a interagir com a molécula do IBF, potencializando a adsorção. Desta forma, os adsorvatos podem ser carregados com cargas positivas e/ou negativas, alterados pelo pH do meio, favorecendo ou não a adsorção do poluente (ROSMAN *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2018; IMANIPOOR *et al.*, 2021; BINAELIAN *et al.*, 2020).

Pode-se mencionar que a presença de anéis benzênicos nos adsorventes, leva à interação com os anéis benzênicos do IBF, as chamadas interações de empilhamento π - π , onde ocorre uma sobreposição por interações interatômicas, favorecendo a adsorção (ROSMAN *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2018; IMANIPOOR *et al.*, 2021; BINAELIAN *et al.*, 2020).

Baseado nos resultados apresentados das caracterizações dos materiais, é possível prever que a MOF HKUST-1 apresente melhores resultados de adsorção do contaminante IBF, devido à sua maior área superficial e os tipos de interações que podem ser realizadas. Pois como citado anteriormente, além da adsorção física que provavelmente será predominante, pode ocorrer ligação química, de modo que o IBF pode adentrar nos poros do adsorvente, proporcionando a sua remoção da solução. . Indicando assim, a remoção de uma maior parte do contaminante escolhido.

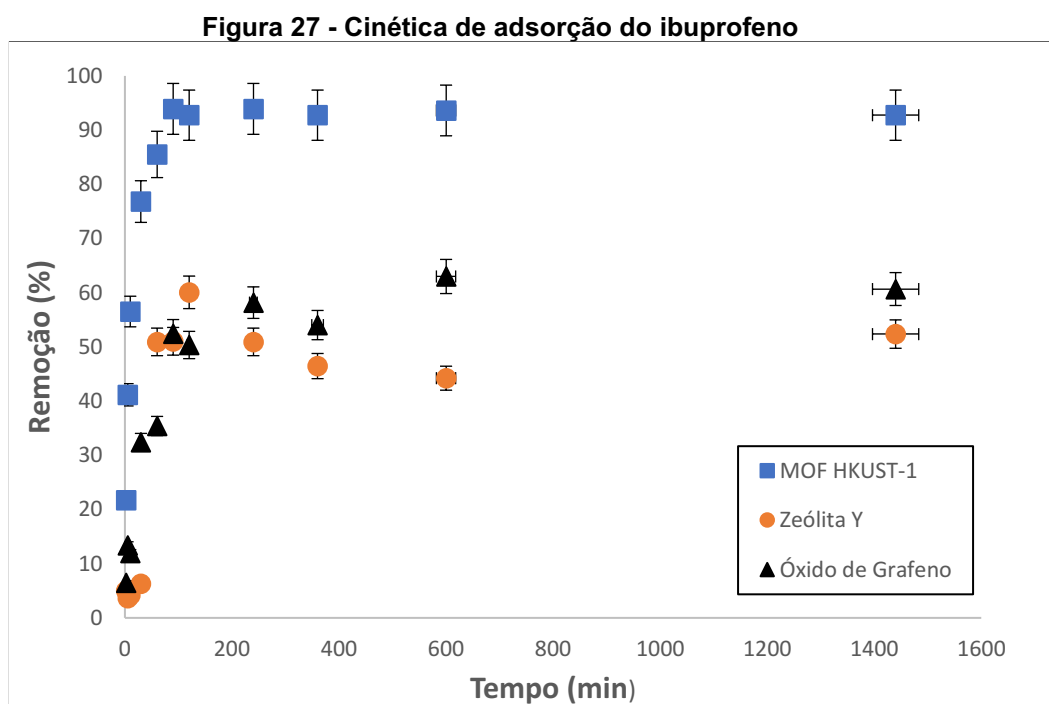
5.2 Testes de adsorção

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de adsorção de ibuprofeno com os três materiais utilizados (óxido de grafeno, zeólita Y e MOF HKUST-1). A partir destes resultados foi escolhido o adsorvente mais adequado para a funcionalização das membranas poliméricas fabricadas.

5.2.1 Cinética de adsorção

A partir das curvas cinéticas apresentadas na Figura 27, é possível observar que o equilíbrio foi atingido em duas horas para os três adsorventes avaliados, com uma capacidade máxima de adsorção de $15,53 \pm 0,17 \text{ mg g}^{-1}$ (94%); $4,10 \pm 0,48 \text{ mg g}^{-1}$ (60%); $4,01 \pm 0,18 \text{ mg g}^{-1}$ (63%) para a MOF HKUST-1, a Zeólita Y e o óxido de grafeno, respectivamente.

Deste modo, foi possível notar que a MOF HKUST-1 proporcionou uma maior adsorção, com 94% de remoção, com uma menor quantidade de massa (10 ppm) e em um mesmo tempo de remoção que os demais materiais, o que pode ocorrer principalmente devido à sua maior área superficial e a quantidade de sítios ativos disponíveis.



Fonte: Autoria Própria (2022)

Conforme os dados analisados na Figura 28 e Tabela 6, foi possível calcular os parâmetros de cada modelo, utilizando o R^2 , X^2 , soma dos quadrados e o erro quadrático médio. Por meio destes dados, foi possível indicar que o modelo que melhor se ajustou para os dados de adsorção da MOF HKUST-1 e óxido de grafeno foi o modelo de pseudossegunda ordem, indicando uma velocidade de adsorção mais rápida.

Este resultado é similar aos estudos de Ramirez, *et al.* (2021), Mestre *et al.* (2007), Banerjee *et al.* (2016) e Smiljanic *et al.* (2021), que utilizaram diferentes materiais como MOFs e óxido de grafeno.

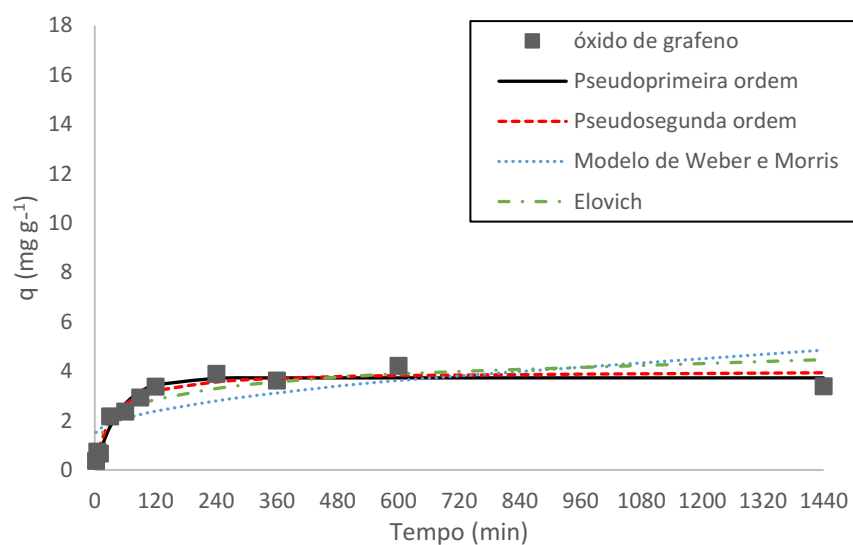
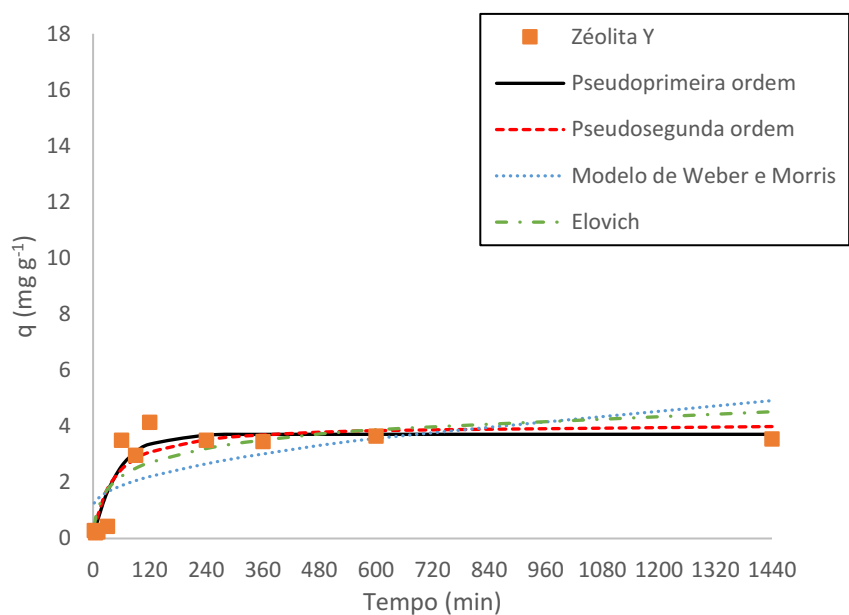
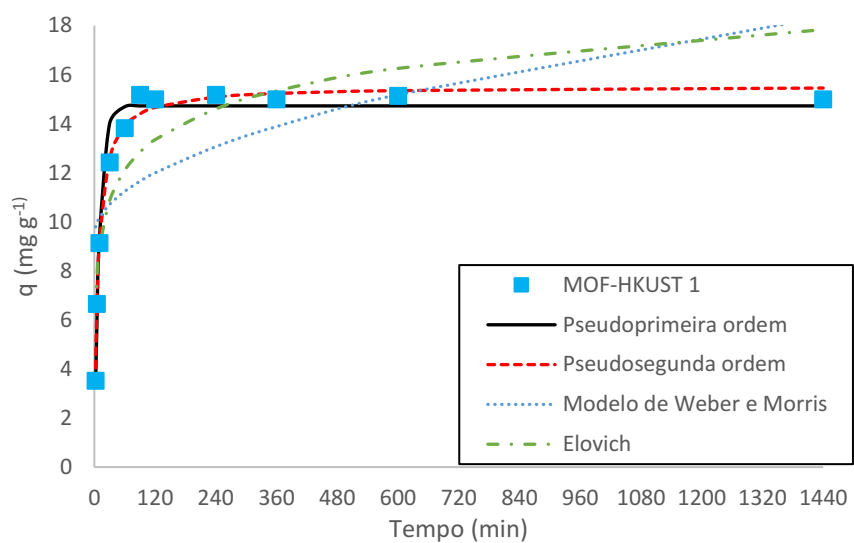
No entanto, com os valores apresentados nos parâmetros, principalmente referente à velocidade de reação, representada pelo coeficiente de adsorção (K), nota-se que a MOF-HKUST 1 possui valores de K mais elevados que os demais adsorventes. Este comportamento é indicativo de uma adsorção que ocorre mais

rapidamente, possibilitando uma maior adsorção em um mesmo tempo de equilíbrio que os outros materiais, o qual é corroborada pelo ajuste do modelo cinético de pseudossegunda ordem (DE CARVALHO; FUNGARO; DE IZIDORO, 2010; HO; MCKAY, 1998).

Este ajuste indica que a velocidade de reação depende da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Deste modo, a MOF-HKUST 1 apresenta-se com uma maior velocidade de adsorção, maior capacidade adsortiva, utilizando uma menor massa em comparação aos demais adsorventes (DE CARVALHO; FUNGARO; DE IZIDORO, 2010; HO; MCKAY, 1998).

Assim, com base nos resultados apresentados referentes às caracterizações dos materiais já realizadas, infere-se que a MOF HKUST-1 venha a apresentar maior adsorção nos testes experimentais em relação aos demais materiais. Este comportamento está relacionado principalmente à elevada área superficial ($753 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$) da MOF HKUST-1 e, devido à sua estrutura molecular, existe a possibilidade de acontecer a adsorção física, que provavelmente será predominante, mas não exclui a possibilidade da adsorção química.

Figura 28 - Cinética de adsorção



Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 6 - Ajustes dos modelos cinéticos ibuprofeno

(continua)

| Modelo/ Parâmetro | MOF HKUST-1 | Zeólita Y | Óxido de Grafeno |
|---|------------------|-----------------|------------------|
| Pseudoprimeira ordem | | | |
| q_e (mg g ⁻¹) | 14,7270±0,2695 | 3,7148±0.2997 | 3,7287±0,1537 |
| K_1 (min ⁻¹) | 0,0998±0,0099 | 0,0196±0,00611 | 0,0210±0,0034 |
| R^2 | 0,9709 | 0,8797 | 0,9525 |
| X^2 | 0,4342 | 1,8480 | 0,8008 |
| Soma dos Quadrados | 1843,5420 | 85,6640 | 88,0680 |
| Quadrático médio | 921,7710 | 42,8320 | 44,0340 |
| Pseudossegunda ordem | | | |
| q_e (mg g ⁻¹) | 15,5310 ± 0,1717 | 4,1024 ± 0.4788 | 4,0198 ± 0,1885 |
| K_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹) | 0,0090 ± 0,0006 | 0,0060 ± 0,0036 | 0,0080 ± 0,0020 |
| R^2 | 0,9915 | 0,8301 | 0,9551 |
| X^2 | 0,1518 | 2,4379 | 0,3806 |
| Soma dos Quadrados | 1846,9921 | 84,2967 | 88,1178 |
| Quadrático médio | 923,4960 | 42,1483 | 44,0589 |
| Modelo de Weber e Morris | | | |
| K_D | 0, 2351±0,0943 | 0,1004±0,0368 | 0,0916±0,0277 |
| C | 9,4202±1,5475 | 1,1066±0,6042 | 1,3761±0,4551 |
| R^2 | 0,4082 | 0,4520 | 0,5478 |
| X^2 | 8,9390 | 7,8021 | 3,6675 |
| Soma dos Quadrados | 1749,1995 | 73,8598 | 80,3877 |
| Quadrático médio | 874,5997 | 36,9299 | 40,1938 |

Fonte: Autoria Própria (2022)

Tabela 6- Ajustes dos modelos cinéticos ibuprofeno

| Modelo/ Parâmetro | (conclusão) | | |
|---------------------------|-----------------|---------------|------------------|
| | MOF HKUST-1 | Zeólita Y | Óxido de Grafeno |
| Elovich | | | |
| B | 0,5532±0,0941 | 1,3559±0,4283 | 1,5243±0,2639 |
| A | 24,2786±25,5470 | 0,2347±0,2384 | 0,4136±0,2638 |
| R² | 0,8041 | 0,7217 | 0,8678 |
| X² | 3,1040 | 3,8556 | 0,9908 |
| Soma dos Quadrados | 1815,5670 | 81,3050 | 86,4597 |
| Quadrático médio | 907,7835 | 40,6525 | 43,2298 |

Fonte: Aatoria Própria (2022)

Observa-se na cinética de adsorção para a zeólita Y (Figura 28), que o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudoprimeira ordem. Estes resultados também estão de acordo com os encontrados nos estudos de Smiljanic *et al.* (2021) com zeólitas e de Binaeian *et al.* (2020) utilizando MOF KUST-1-mmen. Para este tipo de adsorção, o número de sítios ativos é diretamente proporcional ao número de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente, ou seja, este modelo propõe interações mais fracas, puramente físicas, como as ligações de Van der Waalls, o que corrobora com as caracterizações apresentadas até então (GUERRA, *et al.*, 2019; Raganati *et al.*, 2019).

5.2.2 Isotermas de adsorção

Para o estudo das isotermas de adsorção, foram utilizadas as temperaturas de 25, 35 e 45°C, assim como descrito no item 4.3.2.

Observa-se na Figura 29, um comportamento linear entre a quantidade de massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente e a concentração de equilíbrio do IBF na fase aquosa para a MOF HKUST-1, independente da temperatura. Desta forma, a melhor condição operacional é a temperatura de 25°C com capacidade máxima de adsorção de 95,76 ±0,11 mg g⁻¹ (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

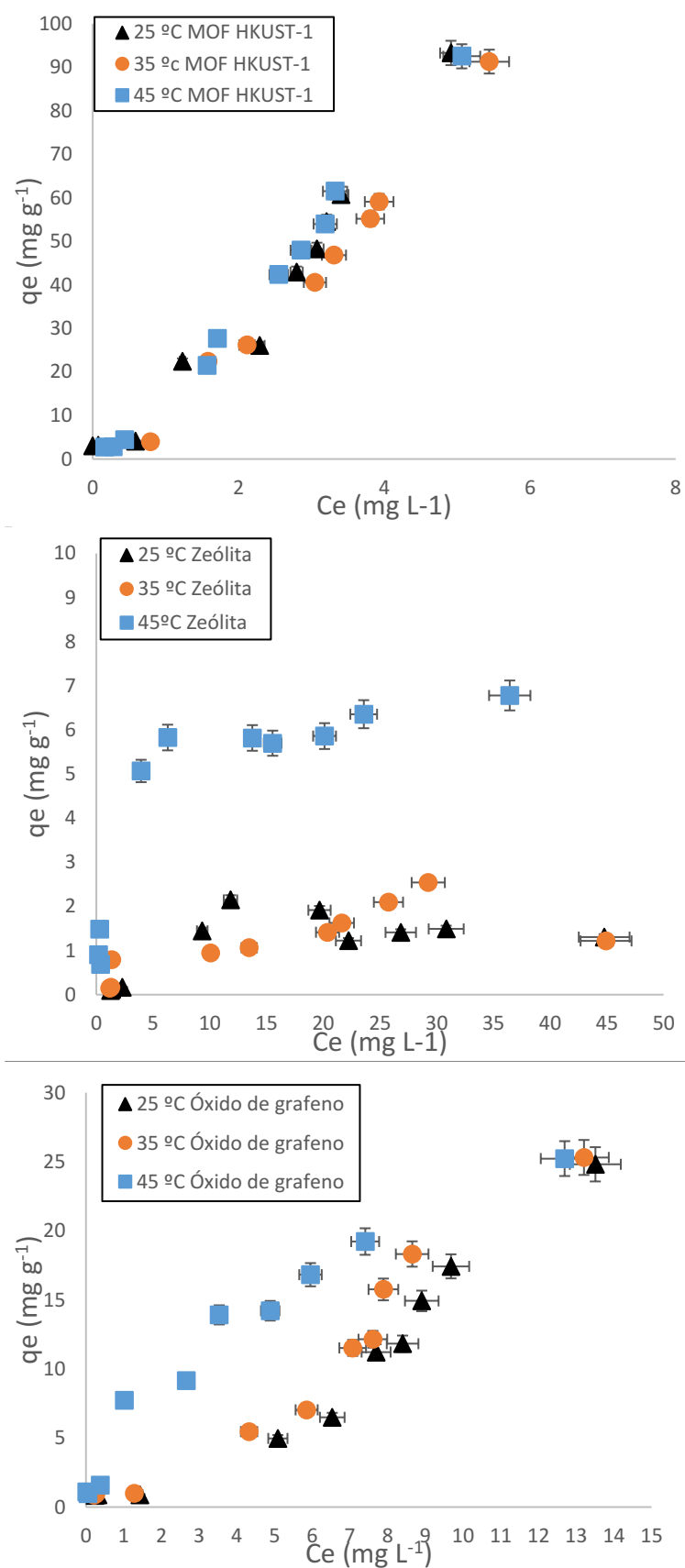
Avaliando as isotermas de adsorção da zeólita Y, notou-se em todas as temperaturas um comportamento favorável, como pode ser observado na Figura 29.

Deste modo, a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma concentração baixa. No entanto, é possível observar que na temperatura de 45°C, para toda a faixa de concentração avaliada, a adsorção foi favorecida, chegando a uma capacidade máxima de $6,63 \pm 0,29 \text{ mg g}^{-1}$ (60%) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Este aumento da capacidade de adsorção pode ocorrer pelo aumento da difusão das moléculas do adsorvato para a superfície do adsorvente, aumentando a velocidade de adsorção devido ao aumento da energia cinética do adsorvato. Este aumento de temperatura pode favorecer, ainda, a desobstrução dos poros do adsorvente, liberando caminho para a adsorção de moléculas do adsorvato (MELO *et al.*, 2020; LUO *et al.*, 2014).

Para as isotermas obtidas com o óxido de grafeno, nota-se um comportamento linear em temperaturas menores, e na temperatura de 45 °C, observa-se uma isoterma favorável que chega a alcançar uma capacidade máxima de adsorção em $25,86 \pm 0,09 \text{ mg g}^{-1}$. No entanto, observa-se que em concentrações menores, existe uma maior influência da temperatura, que pode ser evidenciado que na fase inicial existe uma maior disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente, aumentando rapidamente a adsorção, que diminui conforme a superfície específica do adsorvente é preenchida pelo contaminante (MELO *et al.*, 2020; LUO *et al.*, 2014; SAMUEL *et al.*, 2022).

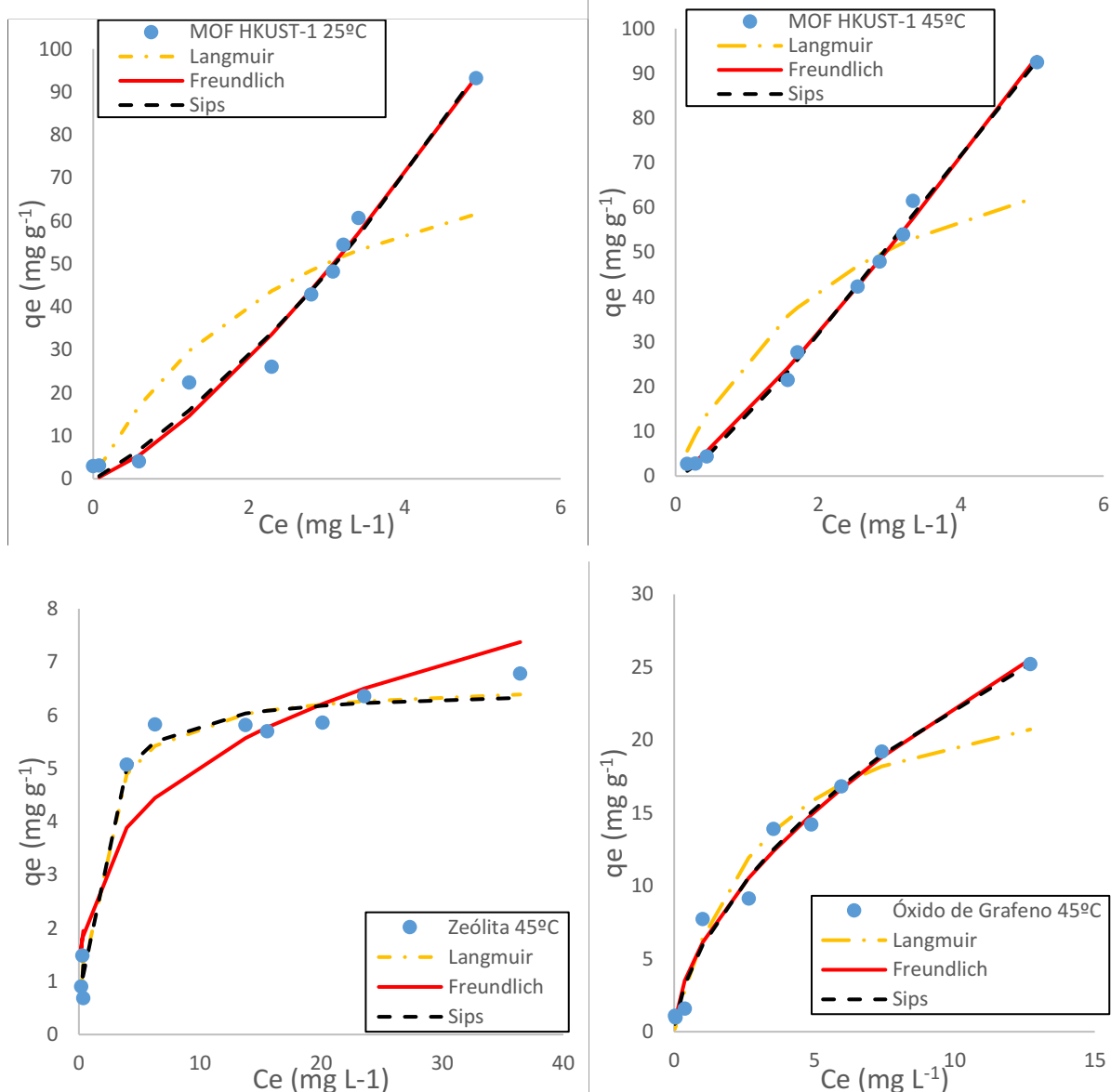
Figura 29 - Isotermas de adsorção de ibuprofeno em diferentes temperaturas



Fonte: Autoria Própria (2022)

Para avaliar o melhor ajuste das isotermas e descrever a adsorção do ibuprofeno nos materiais adsorventes, foram aplicados os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. Os melhores ajustes dos modelos podem ser observados na Figura 30 e todos os resultados são apresentados na Tabela 7. Foi possível calcular os parâmetros de cada modelo, utilizando o R^2 , X^2 , soma dos quadrados e o erro quadrático médio.

Figura 30 – Melhores ajustes dos modelos para isotermas de adsorção do ibuprofeno



Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 7 - Ajustes dos modelos de isotermas para o ibuprofeno

(continua)

| Modelo/ Parâmetros | MOF-HKUST 1 | | |
|----------------------------------|-------------|---------------|--------------|
| | 25 °C | 35 °C | 45 °C |
| Langmuir | | | |
| q_{\max} (mg g ⁻¹) | 95,76±0,11 | 95,43±0,08 | 93,70±0,10 |
| K_L (L mg ⁻¹) | 0,36±0,08 | 0,32±0,09 | 0,39±0,08 |
| R^2 | 0,7561 | 0,5741 | 0,8152 |
| X^2 | 36,9810 | 43,3905 | 37,2030 |
| Soma dos Quadrados | 19100,7000 | 17964,2600 | 19157,4200 |
| Quadrático médio | 19100,7000 | 17964,2600 | 19157,4200 |
| Freundlich | | | |
| K_F (mg L ⁻¹) | 0,74±0,06 | 0,32±0,09 | 0,86±0,02 |
| N | 11,08±1,67 | 0,93±1,10 | 14,32±0,72 |
| R^2 | 0,9782 | 0,8494 | 0,9964 |
| X^2 | 27,9430 | 14771,4200 | 1,4360 |
| Soma dos Quadrados | 20589,0200 | 19388,6200 | 20576,9400 |
| Quadrático médio | 10294,5100 | 9694,3090 | 10288,4700 |
| Sips | | | |
| K_s | 11,99±2,25 | 0,01±18,21 | 13,43±1,04 |
| B_s | 1,13±0,43 | 0,0008±1,1104 | 1,3560±0,151 |
| a_s | 0,03±0,09 | 0,99±1,81 | 0,03±0,01 |
| R^2 | 0,9789 | 0,9347 | 0,9971 |
| X^2 | 15,3430 | 10,6950 | 2,7030 |
| Soma dos Quadrados | 20593,5200 | 19829,5800 | 20582,8600 |
| Quadrático médio | 6864,5060 | 6609,8610 | 6860,9520 |

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 7- Ajustes dos modelos de isotermas para o ibuprofeno

(continua)

| Modelo/ Parâmetros | Zeólita Y | | |
|----------------------------------|--------------|-----------|-----------|
| | 25 °C | 35 °C | 45 °C |
| Langmuir | | | |
| q_{\max} (mg g ⁻¹) | 1,87±0,19 | 2,25±0,15 | 6,63±0,29 |
| K_L (L mg ⁻¹) | 0,19±0,16 | 0,11±0,11 | 0,71±0,16 |
| R^2 | 0,6945 | 0,6717 | 0,9757 |
| X^2 | 1,5504 | 1,7554 | 0,5895 |
| Soma dos Quadrados | 16,2981 | 17,9625 | 248,9250 |
| Quadrático médio | 8,1490 | 8,9812 | 124,4625 |
| Freundlich | | | |
| K_F (mg L ⁻¹) | 2,84±1,40 | 2,44±0,97 | 3,46±0,66 |
| N | 0,47±0,26 | 0,43±0,22 | 2,61±0,41 |
| R^2 | 0,5261 | 0,6289 | 0,8834 |
| X^2 | 2,4480 | 1,5268 | 2,0680 |
| Soma dos Quadrados | 15,4568900 | 17,7385 | 244,0964 |
| Quadrático médio | 7,7284 | 8,8692 | 122,0482 |
| Sips | | | |
| K_s | 0,003±0,05 | 0,27±0,32 | 4,89±1,21 |
| B_s | 5,051±20,607 | 0,95±0,78 | 1,08±0,19 |
| A_s | 0,002±0,035 | 0,11±0,13 | 0,75±0,21 |
| R^2 | 0,8577 | 0,6719 | 0,9763 |
| X^2 | 2,0260 | 1,6820 | 0,6345 |
| Soma dos Quadrados | 17,1139 | 17,9638 | 248,9567 |
| Quadrático médio | 5,7046 | 5,9879 | 82,9855 |

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 7- Ajustes dos modelos de isotermas para o ibuprofeno

(continua)

| Modelo/ Parâmetros | Óxido de Grafeno | | |
|----------------------------------|------------------|---------------|------------|
| | 25 °C | 35 °C | 45 °C |
| Langmuir | | | |
| q_{\max} (mg g ⁻¹) | 24,65±0,08 | 25,97±0,10 | 25,86±0,09 |
| K_L (L mg ⁻¹) | 0,12±0,03 | 0,14±0,03 | 0,32±0,04 |
| R^2 | 0,6950 | 0,7654 | 0,9422 |
| X^2 | 15,0580 | 12,0060 | 7,6890 |
| Soma dos Quadrados | 1267,9920 | 1441,481 | 1796,4060 |
| Quadrático médio | 1267,9920 | 1441,4810 | 1796,4060 |
| Freundlich | | | |
| K_F (mg L ⁻¹) | 0,60±0,09 | 0,78±0,08 | 1,76±0,13 |
| N | 0,33±0,21 | 0,98±0,29 | 6,06±0,54 |
| R^2 | 0,9210 | 0,9637 | 0,9816 |
| X^2 | 38,6350 | 8,880 | 2,1030 |
| Soma dos Quadrados | 1400,7200 | 1564,3200 | 1821,0180 |
| Quadrático médio | 700,3600 | 782,1602 | 910,5088 |
| Sips | | | |
| K_s | 0,26±0,66 | 0,05±0,07 | 6,16±0,66 |
| B_s | 1,78±1,42 | 2,96±0,70 | 0,64±0,17 |
| A_s | 0,001±0,009 | 0,0018±0,0020 | 0,052±0,09 |
| R^2 | 0,9211 | 0,9795 | 0,9823 |
| X^2 | 57,3510 | 2020,7900 | 2,3700 |
| Soma dos Quadrados | 1400,7630 | 1574,1110 | 1821,4390 |
| Quadrático médio | 466,9210 | 524,7038 | 607,1464 |

Fonte: Autoria própria (2022)

Observa-se que para todos os materiais, os melhores ajustes encontram-se na temperatura de 45°C e nota-se que a temperatura é mais relevante para o óxido de grafeno e para a zeólita Y, o que resulta em uma melhor adsorção de IBF para os mesmos. Já para a MOF HKUST-1, nota-se uma semelhança nos resultados em todas as temperaturas.

Com a comparação dos coeficientes de correlação dos modelos, X^2 , soma dos quadrados e o erro quadrático médio, verifica-se que o modelo de Sips obteve os melhores ajustes para todos os materiais adsorventes, indicando uma adsorção que ocorre na monocamada, com um número definido de sítios ativos e em baixas concentrações (NASCIMENTO *et al.*, 2014; MELO *et al.*, 2020).

A zeólita Y apresentou um elevado R^2 (0,9957) e um menor erro X^2 (0,5895) para o modelo de Langmuir, semelhante ao ajuste de Sips ($R^2 = 0,9763$ e $X^2 = 0,6345$). Este resultado indica que o processo de adsorção contém um número definido de sítios ativos com energias equivalentes e que a adsorção ocorre nas monocamadas, onde as moléculas adsorvidas não tendem a interagir umas com as outras e cada sítio ativo consegue adsorver apenas uma molécula (MELO *et al.*, 2020).

Já para o óxido de grafeno, o modelo de Freundlich apresentou R^2 elevado (0,9816) e com um menor erro X^2 (2,1030), próximo ao ajuste de Sips ($R^2 = 0,9823$ e $X^2 = 2,3700$), indicando uma adsorção que ocorre nas multicamadas e possui sítios ativos com diferentes energias de adsorção (NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

De forma geral, o material que apresentou uma maior remoção foi a MOF HKUST-1 e, ainda, apresentou o valor da constante de adsorção mais elevado (K), indicando uma adsorção mais rápida. Como a adsorção de fármacos depende da lipofilicidade e/ou hidrofobicidade, a capacidade de adsorção em matrizes sólidas está diretamente relacionada ao coeficiente de partição da água ($\log P$) (AQUINO, *et al.*, 2013; MARYAM *et al.*, 2020). Assim, este coeficiente está relacionando com a forma protonada ou não de um determinado composto, a qual pode determinar a hidrofobicidade de uma determinada solução, já que compostos hidrofóbicos possuem grande potencial de sorção em sólidos e hidrofílicos acontece o inverso (AQUINO, *et al.*, 2013; MARYAM *et al.*, 2020).

A constante de adsorção irá depender das propriedades do material e do poluente e, por consequência, é possível dizer que este coeficiente caracteriza adsorção referente às interações ou não com o adsorvente. Os resultados mostram que a MOF HKUST-1 consegue mais interações com o ibuprofeno do que os demais

adsorventes estudados, provavelmente devido à sua maior superfície específica ($753 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Já esta semelhança entre os modelos ajustados e como a adsorção ocorre, será melhor compreendida por meio dos resultados termodinâmicos realizados no item a seguir (AQUINO, *et al.*, 2013; MARYAM *et al.*, 2020).

Ao comparar os resultados deste trabalho com o estudo de Ramirez *et al.* (2021), notou-se que com a utilização da FeBTC e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeBTC}$, apresentaram isotermas com padrões similares, onde a adsorção do IBF é melhor descrita pelo modelo de Langmuir e quando incorporada à magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeBTC}$), pelo modelo de Freundlich. Nos trabalhos de Banerjee *et al.* (2016) utilizando o óxido de grafeno e Binaeian *et al.* (2020) utilizando KUST-1-mmen na adsorção do IBF, o modelo que melhor descreveu a capacidade de adsorção foi o de Langmuir.

Por meio da Tabela 8, é possível comparar diversos materiais na adsorção do ibuprofeno, na qual os materiais óxido de grafeno e Zeólita Y presentes neste estudo apresentam baixa adsorção quando comparados com outros autores. Já a MOF HKUST-1 apresentou resultados similares com alguns estudos com MOFs e inferiores a outros estudos, mostrando que as características de cada adsorvente influenciam diretamente na remoção do ibuprofeno.

Comparando os resultados apresentados por Samuel *et al.* (2022) e Binaeian *et al.* (2020), com o presente estudo (MOF HKUST-1), pode-se dizer que possivelmente apresentaram-se maiores capacidades de adsorção devido à maior dosagem da solução de ibuprofeno, (100 e 400 mgL^{-1} respectivamente) o que conseqüentemente aumenta a disponibilidade do contaminante e pode ocasionar maiores capacidades de adsorção.

Tabela 8 - Comparação de adsorventes na adsorção do ibuprofeno

| Adsorvente | Capacidade máxima de Adsorção (mg g ⁻¹) | Referência |
|---------------------------------------|---|-------------------------------|
| KUST-1-mmen | 1000 | BINAEIAN <i>et al.</i> (2020) |
| CuBTC@NH ₂ | 187,97 | SAMUEL <i>et al.</i> (2022) |
| Cu-BTC@Fe ₃ O ₄ | 13,38 | CHANG <i>et al.</i> (2022b) |
| MIL-53 | 300,00 | WU; PRASETYA; LI, (2022) |
| UiO-66; UiO-66-NH ₂ | 213,00;96,00; | SUN <i>et al.</i> (2019) |
| MOF-HKUST 1 | 95,76±0,11 | Este estudo |
| ZIF-8 | 216,32 | LI <i>et al.</i> (2022) |
| Zeólita Y | 6,63±0,29 | Este estudo |
| GC/MGO-SO ₃ H | 138,16 | ANCHIQUE <i>et al.</i> (2021) |
| MnFe ₂ O ₄ /GO | 156,25 | THY <i>et al.</i> (2021) |
| Óxido de Grafeno | 25,97±0,10 | Este estudo |

KUST-1-mmen: MOF modificada por dimetil etilenodiamina, CuBTC@NH₂: MOF CuBTC (BTC = benzene – 1,3,5-tricarboxylic acid) modificada com amina; CuBTC@Fe₃O₄: MOF CuBTC modificada com Fe₃O₄; MIL-53, UiO-66: tipo diferente de MOF; UiO-66-NH₂: UiO-66 modificada com amina; GC/MGO-SO₃H: adsorvente magnético com quitosano/Óxido de grafite/SO₃H; MnFe₂O₄/GO: adsorvente magnético de férrica/óxido de grafeno.

Fonte: Autoria própria (2022)

Considerando a possibilidade de reduzir os custos de processo com a utilização de temperaturas menores, bem como minimizar a degradação das membranas poliméricas que serão produzidas com o material, os resultados obtidos indicam a viabilidade de utilização da MOF HKUST-1, que apresenta uma capacidade de adsorção elevada mesmo em temperatura ambiente, utilizando menores dosagens do adsorvente (HOWE, *et al.*, 2021; STRATHMANN, 2001; BHATTACHARJEE; SAXENA; DUTTA, 2017).

5.2.3 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos calculados conforme descrito do item 4.3.3, estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados termodinâmicos

| Material | T (K) | ΔH^0 | ΔS^0 | ΔG^0 | $T\Delta S^0$ |
|------------------|--------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | (KJ mol ⁻¹) | (KJ mol ⁻¹) | (KJ mol ⁻¹) | (KJ mol ⁻¹) |
| MOF HKUST-1 | 298,15 | -5,769 | 0,020 | -11,801 | 6,032 |
| | 308,15 | | | -12,004 | 6,235 |
| | 318,15 | | | -12,206 | 6,437 |
| Zeólita Y | 298,15 | -1,361 | 0,044 | -14,381 | 13,020 |
| | 308,15 | | | -14,818 | 13,456 |
| | 318,15 | | | -15,255 | 13,893 |
| Óxido de Grafeno | 298,15 | -19,239 | 0,061 | -37,321 | 18,082 |
| | 308,15 | | | -37,928 | 18,689 |
| | 318,15 | | | -38,534 | 19,295 |

Fonte: Autoria própria (2022)

Ao avaliar os parâmetros termodinâmicos, foi possível notar que todos os adsorventes apresentaram valores negativos da variação de entalpia (ΔH^0), sugerindo que os processos são exotérmicos, onde existem interações entre o adsorvente e o adsorvato, principalmente por meio da adsorção física, corroborando com a presença de interações $\pi - \pi$ entre os aromáticos do adsorvente e do adsorvato (ALMEIDA *et al.*, 2022; VIOTTI, *et al.*, 2019; GOEDERT, 2017; FILHO, 2018; MELO *et al.*, 2020; RAY, *et al.*, 2020).

No entanto, os valores negativos crescentes da energia livre de Gibbs (ΔG^0) mostram que a adsorção acabou sendo favorecida pela elevação da temperatura em todos os materiais, confirmando o aumento da capacidade de adsorção ao se elevar a temperatura do sistema, mais evidente para a zeólita Y e o óxido de grafeno, corroborando assim, com os estudos de adsorção avaliados nos itens anteriores (ALMEIDA *et al.*, 2022; VIOTTI, *et al.*, 2019; GOEDERT, 2017; FILHO, 2018; MELO *et al.*, 2020; RAY, *et al.*, 2020).

Devido à energia de ativação apresentar valores negativos com valores positivos de entropia (ΔS^0), assume-se que o processo de adsorção é espontâneo e o adsorvente possui afinidade pelo adsorvato. Além disso, valores positivos de variação de entropia (ΔS^0) instituem uma elevação na desordem do sistema, incluindo presença de mecanismos dissociativos no processo (ALMEIDA *et al.*, 2022; VIOTTI, *et al.*, 2019; GOEDERT, 2017; FILHO, 2018; MELO *et al.*, 2020; RAY, *et al.*, 2020).

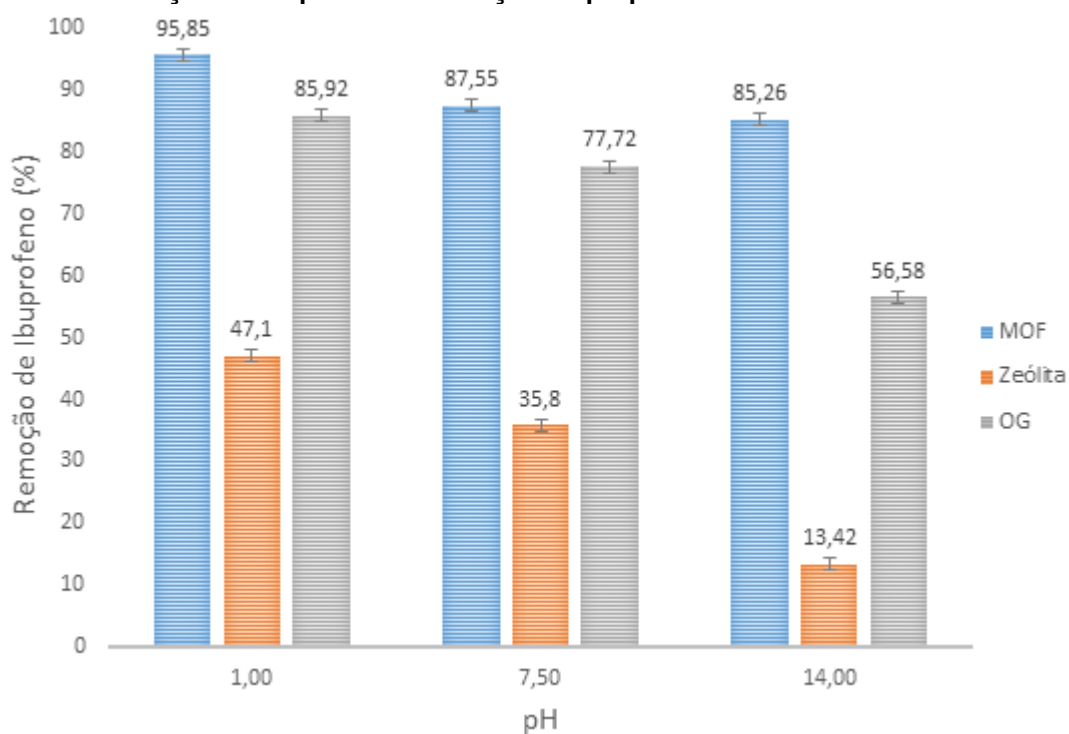
A adsorção sugere ser influenciada por mudanças de entropia, já que em todas as temperaturas foram observados que $T\Delta S^0 > \Delta H^0$. Entretanto quando o ΔH^0 varia em função da capacidade de adsorção em equilíbrio, assume-se que a superfície do adsorvente é heterogênea (ALMEIDA *et al.*, 2022; VIOTTI, *et al.*, 2019; GOEDERT, 2017; FILHO, 2018; MELO *et al.*, 2020; RAY, *et al.*, 2020).

Na literatura, na adsorção de fármacos, são relatados em alguns materiais com estruturas metal-orgânicas o mesmo perfil espontâneo e de interações físicas, entretanto com sistemas endotérmicos como em Almeida *et al.* (2022) e Binaeian *et al.* (2021), nos estudos de adsorção do hormônio 17α -etinilestradiol e do ibuprofeno, respectivamente. No entanto, foi relatado por Ramirez *et al.* (2021) um perfil exotérmico, espontâneo e com quimissorção, nos estudos com MOF de Fe_3O_4 -FeBTC na adsorção do ibuprofeno e diclofenaco de sódio. Já por Viotti *et al.* (2019) foi relatado um perfil espontâneo, exotérmico e de fisissorção na adsorção com *moringa oleifera* na remoção do diclofenaco.

5.2.4 Influência do pH e da temperatura

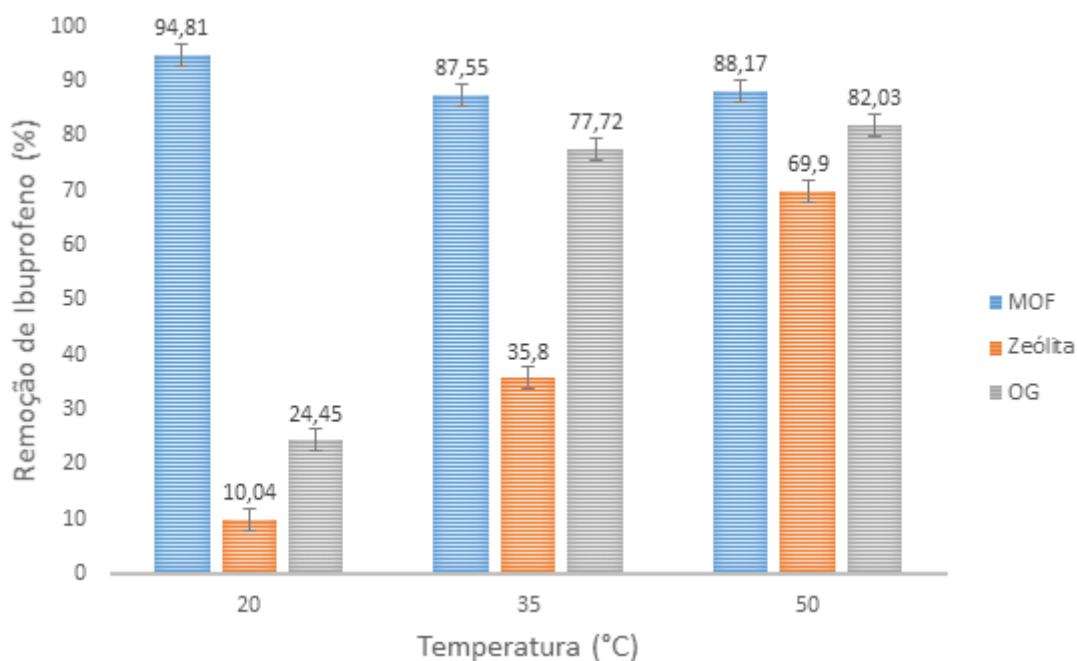
Nesta etapa, foi avaliada a influência da variação do pH e da temperatura na remoção de ibuprofeno para cada material estudado. Na Figura 31 são apresentados os resultados do percentual de remoção em função do pH, mantendo a temperatura constante em $35\text{ °C}\pm 2$. Já na Figura 32, são mostrados os percentuais de remoção quando a temperatura é variada e o pH é mantido constante.

Figura 31 – Remoção de ibuprofeno em função do pH para os adsorventes avaliados



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 32 - Remoção de ibuprofeno em função da temperatura para os adsorventes avaliados (pH=7,50±0,10)



Fonte: Autoria Própria (2022)

Para o óxido de grafeno (OG) e a zeólita Y, o aumento do pH proporcionou uma redução no percentual de ibuprofeno. Deste modo, em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, o ibuprofeno possui carga negativa assim como os adsorventes, resultando em uma diminuição da adsorção devido à repulsão eletrostática entre ambos (ROSMAN *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2018; IMANIPOOR *et al.*, 2021; BINAELIAN *et al.*, 2020). Além disso, a solubilidade do ibuprofeno aumenta em valores de pH mais elevados, tornando o ibuprofeno aniônico menos hidrofóbico, o que pode ter levado à diminuição da adsorção (MARYAM *et al.*, 2020).

Quando a solução de ibuprofeno possui um pH menor, existe um aumento da sua remoção, que ocorre pelo fato de que em meio ácido, com o pH abaixo do pH_{pzc} do adsorvente, a sua superfície é carregada positivamente. Como o ibuprofeno em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ possui carga neutra, conclui-se que em $\text{pH} < 4,85$ (pKa) a adsorção do ibuprofeno aumenta devido às interações dispersivas e a menor solubilidade do ibuprofeno, favorecendo a adsorção (IOVINO *et al.*, 2016; MARYAM *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2019; BINAELIAN *et al.*, 2021).

É possível observar que para a MOF HKUST-1 o aumento do pH não causou muita alteração na capacidade de adsorção, o que condiz com estudo de Peña-Valesco *et al.* (2020), sugerindo, assim, que as interações de empilhamento π - π foram os mecanismos predominantes no processo de adsorção do IBF.

Em relação à temperatura, não houve variação significativa na remoção utilizando a MOF, mas foi observado um aumento na remoção com o aumento da temperatura utilizando a zeólita e o óxido de grafeno, que pode ser atribuído ao aumento da taxa de difusão das moléculas nos poros do adsorvente, o qual aumenta a velocidade de adsorção devido ao aumento da energia cinética do adsorvato.

Para a zeólita Y, o melhor resultado foi obtido na temperatura de 50 ± 2 °C, em pH $7,50 \pm 0,10$ com uma remoção de cerca de 70%. Para o óxido de grafeno, foi observada uma remoção superior a 80% nas maiores temperaturas avaliadas.

Estes resultados de adsorção podem ser relacionados com a caracterização dos adsorventes que foi apresentada. A MOF HKUST-1 possui um com abertura de 1,10 nm, tamanho este que pode proporcionar o acesso da molécula de IBF ($1,03 \times 0,34$, conforme o Quadro 1) aos poros do adsorvente. Além dessa compatibilidade de tamanho, é possível que ocorra interações dispersivas e a menor solubilidade do ibuprofeno proporcione uma maior adsorção (ROSMAN *et al.*, 2021; IMANIPOOR *et al.*, 2021; BINAELIAN *et al.*, 2020).

Comparando com os demais materiais, nota-se que a Zeólita Y apresenta valor de pH_{pzc} próximo ao da MOF HKUST-1, mas apresenta grande diferença na superfície específica mostrada pela análise de BET, em que a superfície específica da zeólita é menor do que a área de superfície da MOF HKUST-1.

Entretanto, obteve-se menores resultados de capacidade de adsorção, o que pode ter ocorrido devido à influência do pH na solução no mecanismo de adsorção da zeólita Y. Podem ocorrer interações não específicas como iônicas e específicas pela formação de ligações covalentes e, ainda, interações que dependem das propriedades ácido-base do número de doadores de hidrogênio. Desta forma, prevalece as interações hidrofóbicas e eletrostáticas, que dependem do pH do meio (PASTI *et al.*, 2013).

Em relação à zeólita Y, é necessário destacar que as principais interações ocorrem pelas forças de Van der Waals, caracterizando adsorção física, já que não apresentam compartilhamento de elétrons e as interações não ocorrem em sítios específicos, deixando a molécula livre para se mover por toda a superfície (ATKINS; PAULA, 2017). No entanto, não se pode excluir a possibilidade de ocorrer ligações químicas, as quais são dependentes da disponibilidade dos grupos doadores de hidrogênio (PASTI *et al.*, 2013).

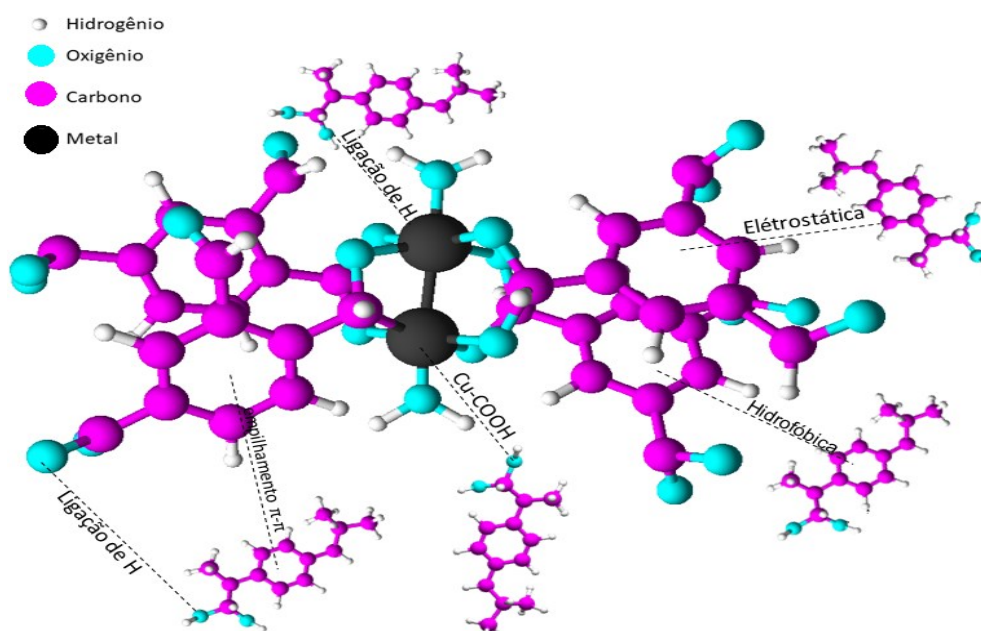
Já no caso do óxido de grafeno, é necessário levar em consideração sua menor área superficial, apresentando um mecanismo de adsorção semelhante ao da MOF HKUST-1, em que a adsorção do fármaco é favorecida pela menor solubilidade do ibuprofeno (MARYAM *et al.*, 2020).

A análise dos resultados de adsorção e caracterização dos adsorventes indica que a MOF HKUST-1 proporcionou uma adsorção elevada do ibuprofeno e que em um pH ácido essa adsorção é otimizada devido às interações hidrofóbicas. Sendo assim, no item a seguir são apresentados os possíveis mecanismos de adsorção do ibuprofeno com a MOF HKUST-1, para melhor compreensão de sua adsorção.

5.2.5 Avaliação dos possíveis mecanismos de adsorção do ibuprofeno com MOF HKUST-1

Considerando que os melhores resultados foram obtidos com a utilização da MOF-HKUST, são apresentados nesta seção os possíveis mecanismos de adsorção do IBF com este material, que são ilustrados na Figura 33.

Figura 33 - Possíveis mecanismos de adsorção do IBF com a MOF HKUST-1



Realizado com o software chemsketch versão 2021.
Fonte: Autoria própria (2022)

A partir das informações obtidas na análise de BET da MOF HKUST-1, nota-se que com sua extensa área de superfície específica ($753 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e com o grande

volume de poros ($0,41 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), o processo de adsorção é favorecido, possibilitando que ocorram diversos mecanismos, como interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e empilhamentos π - π (ROSMAN *et al.*, 2021).

Desta forma, como já discutido anteriormente, o primeiro mecanismo possível é o acesso das moléculas de ibuprofeno aos poros do adsorvente, em função do tamanho da molécula em relação aos poros do adsorvente (MAHMOODI; ABDI, 2018; IMANIPOOR *et al.*, 2021; BINAELIAN *et al.*, 2020), mesmo que a predominância seja de interações físicas, como confirmado pela termodinâmica de adsorção.

Além deste mecanismo, é possível que ocorram interações eletrostáticas, já que a eficiência de remoção de IBF diminuiu com o aumento dos valores de pH, que ocorre em parte, devido à repulsão eletrostática entre a carga superficial negativa da MOF HKUST-1 e os ânions de IBF e parcialmente devido ao aumento da solubilidade do ibuprofeno em pHs mais elevados (ROSMAN *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2018; IMANIPOOR *et al.*, 2021; BINAELIAN *et al.*, 2020; MARYAM *et al.*, 2020).

Sabendo-se que o pKa do IBF é 4,85, tem-se que para valores menores que este pKa existe a predominância da molécula neutra e no pKa maior a predominância da molécula aniônica. E como já apresentado, o pH_{pzc} da MOF HKUST-1 é de aproximadamente 4,00, indicando que em $\text{pH} < 4,85$ (pKa) a adsorção é atribuída devido a interações dispersivas preponderantes e menor solubilidade de IBP na forma neutra, que de certa forma conduz a adsorção para a MOF HKUST-1 (IOVINO *et al.*, 2016; MARYAM *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2019; BINAELIAN *et al.*, 2021).

Entretanto, como mencionado anteriormente, não foi observada uma grande variação da capacidade de adsorção nos valores de pH, o que sugere que estas interações eletrostáticas não são predominantes em seu processo de adsorção da molécula de IBF (PEÑA-VELASCO *et al.*, 2020; ROSMAN *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2018; IMANIPOOR *et al.*, 2021; BINAELIAN *et al.*, 2020).

Outro possível mecanismo de adsorção é por meio das ligações de hidrogênio. Devido à elevada presença de sítios doadores de hidrogênio em grupos carboxila do ibuprofeno, é possível que estes se liguem à MOF HKUST-1 nos grupos funcionais que estão ligados ao metal e grupo carboxil do benzeno tricarboxílico (ROSMAN *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2018; IMANIPOOR *et al.*, 2021; BINAELIAN *et al.*, 2020). Assim, destaca-se que os grupos polares como hidroxilas e carboxílicos presentes nos adsorventes, quando polarizados, tendem a apresentar uma alta

afinidade com metais (ROSMAN *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2018; IMANIPOOR *et al.*, 2021; BINAELIAN *et al.*, 2020).

Um último mecanismo de adsorção possível são as interações de empilhamento π - π , onde os anéis aromáticos da MOF HKUST-1 interagem com os anéis aromáticos do IBF, ocorrendo uma sobreposição por interações interatômicas, ou seja, os grupos carboxílicos do ibuprofeno possuem afinidade para compostos com anéis aromáticos, assim, os anéis benzênicos da MOF HKUST-1 interagem com os do ibuprofeno (ROSMAN *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2018; IMANIPOOR *et al.*, 2021; BINAELIAN *et al.*, 2020).

Por apresentar todas as características discutidas acima, a MOF HKUST-1 possui uma maior afinidade e maior capacidade de adsorção do ibuprofeno, a qual é otimizada em soluções ácidas sem a necessidade de mudança de temperatura. Estas características sugerem o seu uso na fabricação de membranas funcionalizadas, com intuito de proporcionar uma retenção não só pela filtração, mas também pela adsorção seletiva do ibuprofeno.

Neste sentido, é importante conhecer os mecanismos de adsorção e compreender como esta adsorção poderá influenciar na separação por membranas. Deste modo, pode-se dizer que o pH pode ter influência na filtração, entretanto, este não é o mecanismo principal de adsorção. Assim, a escolha da utilização da solução com pH acidificado ($3,50 \pm 0,10$) na filtração do ibuprofeno não irá acarretar na repulsão eletrostática da membrana, já que nesta condição o ibuprofeno está principalmente em sua forma neutra, podendo dificultar o seu processo de remoção.

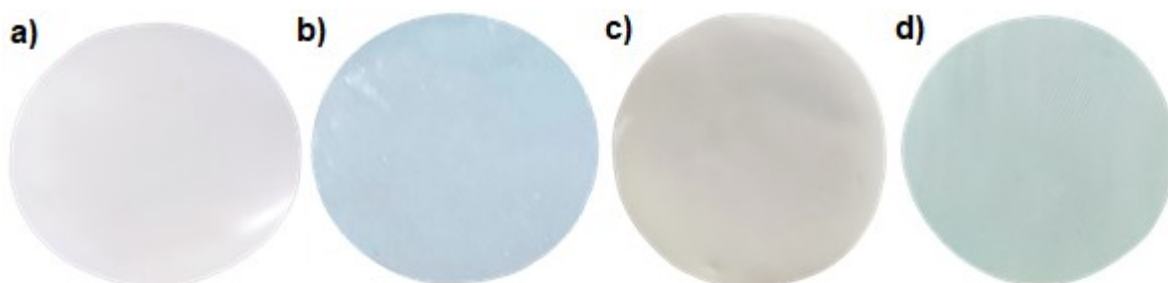
É importante frisar que este valor de pH está fora da faixa da Resolução CONAMA nº430 de 13/05/2011, a qual estipula que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que seu pH esteja entre 5 a 9 (BINAELIAN, *et. al.*, 2021). Deste modo, a influência do pH será melhor avaliada nas principais membranas, com testes de filtração em diferentes valores de pH.

5.3 Avaliação prévia da influência da adição de PVP na produção de membranas funcionalizadas com MOF – HKUST 1

Esta primeira etapa foi realizada para avaliar se a adição de PVP como copolímero na solução influenciaria nas características de fluxo e retenção das membranas. Definindo se existe a necessidade de sua utilização na blenda.

Na Figura 34 são mostradas as membranas produzidas conforme as composições especificadas na Tabela 1.

Figura 34 - Aspecto visual das membranas



a) padrão M1F1 (25%PES). b) funcionalizada M2F1 (25%PES + 1%MOF). c) padrão M3F1 (15%PES+10%PVP). d) funcionalizada M4F1 (15%PES+10%PVP+ 1%MOF).

Fonte: Autoria própria (2022)

As membranas funcionalizadas apresentaram diferenças físicas, devido à variação do aditivo em suas composições, mas todas apresentaram uma camada superior brilhante e a parte inferior opaca. Na Figura 34, pode ser observado que a membrana fabricada apenas com PES M1F1(25%PES) apresentou uma estrutura aparentemente mais branca e lisa, entretanto, ao adicionar 1% de MOF HKUST-1, notou-se a sua alteração de cor (cor azulada, característica de MOFs com Cobre). Já a adição de PVP na mistura polimérica resultou em membranas com uma aparência mais amarelada, devido à coloração do PVP.

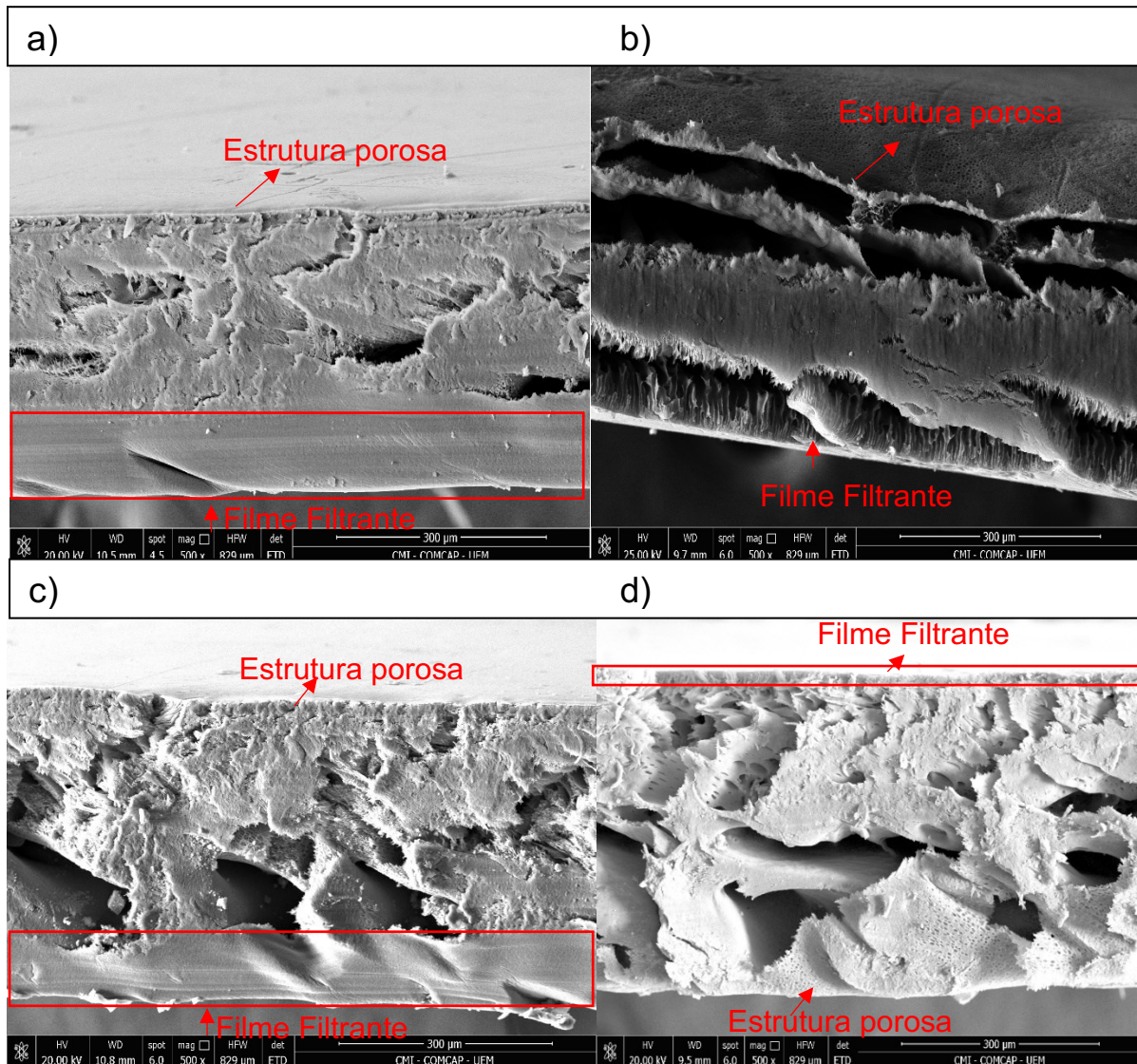
Em todas as composições avaliadas nesta etapa, foi possível a produção de membranas homogêneas, sem fissuras e com aparência uniforme.

Em relação à resistência mecânica observada nas diferentes composições, foi possível notar que o preparo das misturas contendo os dois polímeros resultou em membranas aparentemente mais frágeis. Desta forma, a pressão máxima de operação caiu para 2,5 bar, conforme pode ser observado na Tabela 2. Um dos motivos da PES ser muito utilizada é devido à sua elevada resistência mecânica, assim, ao acrescentar o PVP, a estrutura polimérica a torna mais porosa, possivelmente acaba acarretando a diminuição da sua resistência mecânica (MANO, 2019).

5.3.1 MEV das membranas 1ª etapa

Esta diferença na estrutura polimérica das blendas com diferentes polímeros, citada no item anterior, pode ser observada na Figura 35.

Figura 35 - MEV das membranas 1ª etapa a 300 µm.



a) M1F1 (25%PES). b) M3F1 (15%PES+10%PVP). c) M2F1 (25%PES + 1%MOF). d) M4F1 (15%PES+10%PVP+ 1%MOF).

Fonte: Aatoria própria (2022)

Nota-se que a estrutura porosa da membrana apenas com PES (M1F1) apresenta uma menor quantidade de poros e uma maior camada de filme filtrante. Entretanto, quando é adiciona a MOF HKUST-1 (M2F1) sua camada porosa apresenta-se com poros maiores. Já quando é adicionado o PVP (M3F1), é evidente

a diferença da estrutura porosa, o qual consegue aumentar a porosidade e diminuir a camada do filme filtrante da membrana. E, por fim, na membrana M4F1, observa-se que ao adicionar a MOF HKUST-1 na mistura existe uma alteração da estrutura porosa, apresentando uma menor porosidade do que a membrana M3F1.

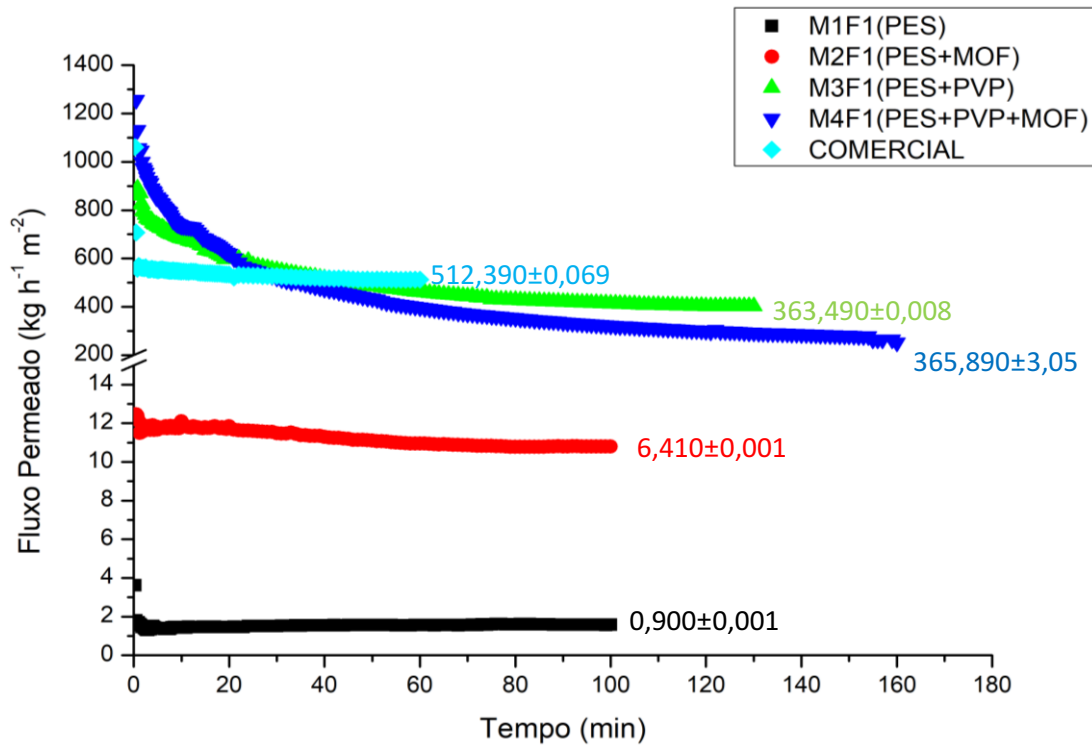
Esta diferença de estruturas porosas apresentadas pelas membranas, confirma que o PVP com o copolímero, conseguiu aumentar a porosidade das membranas. No entanto, este aumento de porosidade, contribui para uma possível resistência mecânica mais baixa, a qual pode ser observada nas pressões de operação das membranas, conforme citado anteriormente.

5.3.2 Compactação

Inicialmente, as membranas produzidas foram submetidas à uma etapa de compactação, para que houvesse a compressão e, possivelmente, a deformação prévia da estrutura porosa. Para isso, os experimentos foram realizados com fluxo de água, sob pressão de até 3,0 bar, conforme Tabela 2, até que fosse observado um fluxo permeado constante.

Estas alterações na matriz polimérica proporcionam a diminuição do tamanho de poros e, conseqüentemente, o aumento na resistência ao fluxo e diminuição da taxa de permeação. Assim, se esta etapa de compactação não for realizada adequadamente, estas alterações na estrutura porosa ocorrem durante a filtração, ocasionando variações no fluxo permeado através da membrana e dificultando a avaliação do *fouling* (MAJUMDAR; MISHRA; BHUNIA, 2022). Na Figura 36 são apresentadas as curvas de fluxo durante o período de compactação para as membranas produzidas.

Figura 36 – Fluxo permeado ao longo do tempo durante a compactação das membranas



Fonte: Autoria própria (2022)

Foi utilizada uma membrana de PES comercial de ultrafiltração, com diâmetro médio de poros de 0,2 μm , para comparação com os resultados das membranas produzidas. É possível observar um comportamento similar de compactação com as membranas produzidas exclusivamente com PES, membranas M1F1 (25%PES) e M2F1 (25%PES+1%MOF), que apresentaram uma compactação mais rápida. Como este polímero tende à formação de filmes com poros de diâmetros menores, sua estrutura não sofreu grandes alterações, resultando em um fluxo permeado estabilizado em um menor tempo.

O mesmo comportamento é apresentado com a membrana comercial de PES, que apresentou um menor tempo, aproximadamente uma hora, para atingir o fluxo estabilizado. Entretanto, os valores de fluxo permeado da membrana comercial são mais elevados, indicando que ela possui diâmetro médio de poros maior que os das membranas produzidas, corroborando com as imagens obtidas no item 5.3.1.

Ao analisar as curvas de compactação do fluxo permeado, é evidente que o uso do PVP como copolímero auxiliou no aumento da porosidade e, conseqüentemente, no aumento do fluxo permeado, o que é de extrema importância em termos industriais para o tratamento de grandes volumes de águas e efluentes. Muitos trabalhos utilizam o PVP como um copolímero e/ou aditivo para o aumento de

porosidade, apresentando resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho, como o estudo de HO; SU (2022) e CHANG *et al.* (2022) que conseguiram aumentar a porosidade da membrana produzida com PES, incluindo o copolímero PVP.

Em relação às membranas produzidas, observa-se a influência da adição da MOF HKUST-1, apresentando um aumento do fluxo na M2F1 (25%PES +1%MOF) em relação à membrana M1F1 (25%PES), que pode ocorrer devido à natureza porosa do adsorvente, que confere à estrutura da membrana novas trajetórias de fluxo, devido a uma menor tortuosidade em seus canais, facilitando assim, que as moléculas de água penetrem a membrana aumentando o fluxo permeado (PASETA *et al.* 2019; MAKETHA; MOUTLOALI, 2018; SHUKLA *et al.* 2020).

Já em relação à diminuição do fluxo permeado na M4F1 (15%PES+10%PVP+1%MOF) em relação à M3F1 (15%PES+10%PVP), possivelmente ocorreu devido à diferença apresentada na estrutura porosa, conforme observado no item 5.3.1. Adicionalmente, pode ter ocorrido o preenchimento dos poros da membrana com a MOF - HKUST-1, o que leva a uma maior resistência à permeabilidade da água e a uma diminuição do fluxo permeado (JOHARI *et al.* 2021; LI *et al.* 2022).

5.3.3 Permeabilidade hidráulica, porosidade e diâmetro médio de poro

Após a compactação, avaliou-se o fluxo permeado com água destilada em quatro pressões, variando de 0,1 a 3,0 bar, por um período de 30 min, conforme item 4.7.

A Tabela 10 apresenta os resultados do fluxo permeado estabilizado em cada pressão avaliada e os valores calculados de permeabilidade hidráulica para cada membrana, além dos resultados calculados de porosidade e raio médio dos poros.

Todas as membranas apresentaram relação linear do fluxo permeado em função da pressão, com coeficiente de determinação médio de 0,9971 possibilitando assim a determinação da permeabilidade hidráulica.

Como pode ser observado, a M1F1 (25%PES) apresentou a menor permeabilidade hidráulica com $0,67 \pm 0,03 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, corroborando com sua menor porosidade e menor diâmetro médio de poro. Entretanto, a permeabilidade aumentou com a adição da MOF HKUST-1, apresentando na M2F1

(25%PES+5%MOF) um resultado de $3,00 \pm 0,05 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, uma porosidade e um tamanho médio de poro mais elevado que a M1F1 (25%PES).

Esse aumento de permeabilidade hidráulica pode ter ocorrido devido à presença da MOF HKUST-1 ocasionar a formação de canais na estrutura porosa da membrana, que podem favorecer o aumento do fluxo permeado. Além disso, a MOF HKUST-1 apresenta uma maior afinidade do óxido metálico e dos aglomerados metálicos com a água, aumentando a hidrofiliabilidade da membrana e, conseqüentemente, o fluxo permeado (HO; SU, 2022; ZHANG *et al.*, 2020; SOTTO *et al.*, 2015).

Em relação à adição de PVP como copolímero, nota-se que a M3F1(15%PES+10%PVP) apresentou uma permeabilidade hidráulica de $131,00 \pm 2,80 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, que em comparação com a M1F2 (25%PES) é um aumento significativo em valores de fluxo permeado. Assim, pode-se dizer que como a PES é um polímero hidrofóbico, ao adicionar o PVP na composição, o copolímero que possui elevada hidrofiliabilidade agiu como formador de poros, proporcionando o aumento da porosidade da membrana em 22%, bem como o aumento do tamanho do poro de 0,19 nm para 22 nm (JALALI *et al.*, 2016; MANO, 2019).

Tabela 10 - Resultados de permeabilidade hidráulica, porosidade e diâmetro médio de poros das membranas produzidas

| Membrana | Permeabilidade Hidráulica ($\text{kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$) | Porosidade (%) | Diâmetro Médio de Poros (nm) |
|-----------------------------|--|---------------------------|---|
| M1F1 (25%PES) | $0,67 \pm 0,03$ | 22 ± 2 | 0,19 |
| M2F1 (25%PES+1%MOF) | $3,00 \pm 0,05$ | 36 ± 2 | 1,30 |
| M3F1 (15%PES+10% PVP) | $131,00 \pm 2,80$ | 49 ± 2 | 22,0 |
| M4F1 (15%PES+10% PVP+1%MOF) | $29,00 \pm 0,09$ | 73 ± 1 | 4,90 |
| Membrana Comercial | $2210,00 \pm 19,50$ | 40 ± 3 | 200 |

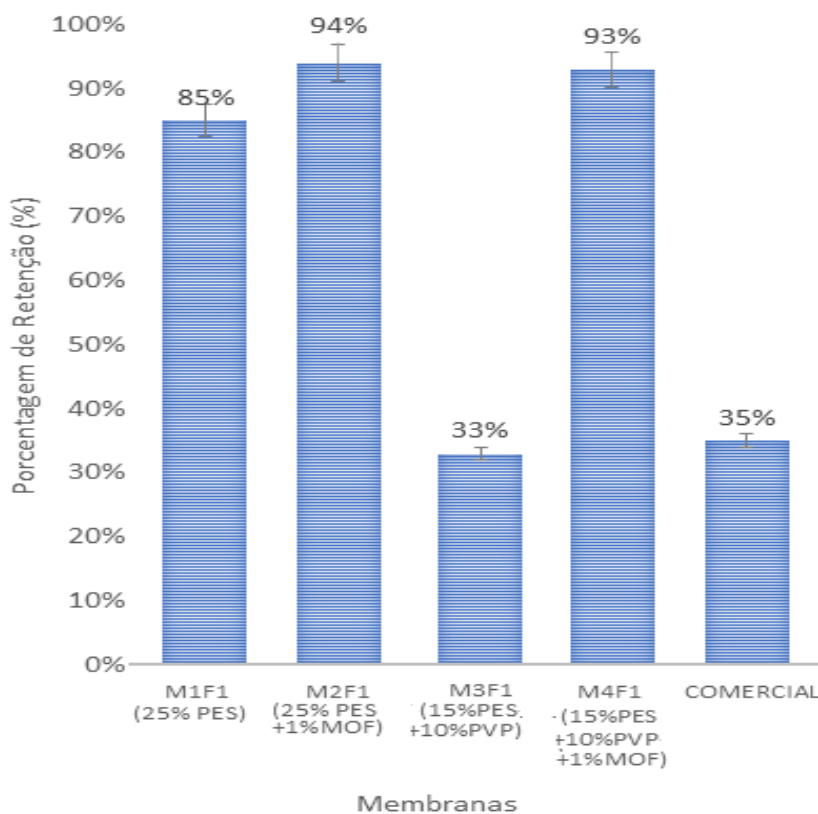
Fonte: Autoria própria (2022)

No entanto, a membrana M4F1 (15%PES+10%PVP+15%MOF) apresentou permeabilidade hidráulica de $29,00 \pm 0,09 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, que é menor do que a

permeabilidade hidráulica da M3F1 (15%PES+10%PVP). Este resultado sugere que a MOF HKUST-1 causou mudanças na estrutura da matriz polimérica da membrana, conforme mencionado anteriormente no item 5.3.1, preenchendo os poros da membrana criados pelo PVP ou, ainda, existe a possibilidade das MOFs com características hidrofóbicas, como a MOF HKUST-1, impedirem o transporte da água por meio da matriz polimérica, através das suas ligações orgânicas e inorgânicas na estrutura, já que possui estrutura anfifílica (LI *et al.*, 2022; JOHARI *et al.*, 2021).

5.3.4 Ensaio de filtração para a retenção de ibuprofeno

Esta etapa foi realizada para verificar a eficiência das membranas produzidas na remoção de ibuprofeno de soluções aquosas, avaliando se a adição de PVP como copolímero influenciou nas características de rejeição das membranas e se a adição de MOF HKUST-1 pode aumentar a retenção do ibuprofeno. Na Figura 37 são apresentados os resultados de retenção das membranas analisadas e na Figura 38 as curvas de fluxo permeado ao longo da filtração.

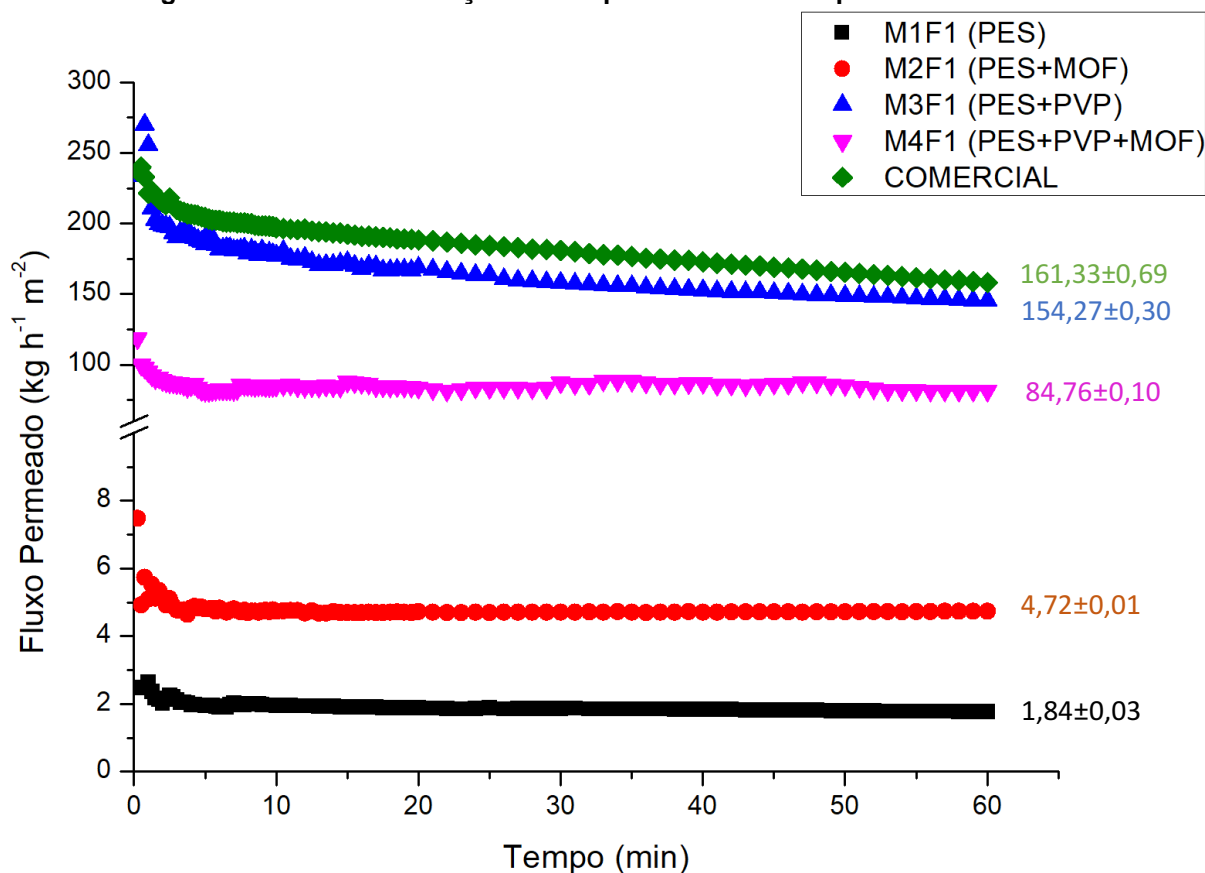
Figura 37 - Retenção de IBF pelas membranas produzidas e comercial- Fase 1*

*A retenção foi realizada na menor pressão, 1 bar para as membranas só com PES, 0,5 bar para as membranas com blends de PES+PVP e 0,11 bar para a membrana comercial.

Fonte: Autoria própria (2022)

Os resultados obtidos mostram que todas as membranas avaliadas apresentaram uma remoção de IBF, sendo que foram alcançadas remoções maiores que 90% com a utilização das membranas funcionalizadas com a MOF HKUST-1.

Figura 38 - Fluxo de retenção de IBF pelas membranas produzidas - Fase 1



Fonte: Autoria própria (2022)

Avaliando a influência da adição da MOF HKUST-1, é importante destacar que a membrana M2F1 (25%PES+1%MOF), além de apresentar um fluxo permeado mais elevado ($4,72 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) em comparação com a M1F1 (25%PES) ($1,84 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$), apresentou uma maior retenção de ibuprofeno (94%), indicando que a adição da MOF- HKUST-1 proporcionou características adsorptivas para a membrana.

Uma rejeição semelhante à obtida com a M2F2 (25%PES+1%MOF) foi observada na M4F1(15%PES+10%PVP+1%MOF), com 93%, confirmando assim, o efeito da adição da MOF HKUST-1 na retenção do IBF. PASETA *et al.*, (2019) apresentaram resultados condizentes com este trabalho, onde as membranas com a adição da MOF HKUST-1 apresentaram melhorias na retenção e hidrofobicidade da membrana, com retenções de 98% para diclofenaco e naproxeno.

Observou-se que a membrana M3F1 (PES+PVP), devido ao aumento da porosidade e, conseqüentemente, o aumento do fluxo permeado apresentou uma remoção inferior, 33%. Este valor de remoção é similar ao encontrado quando utilizada a membrana comercial de microfiltração, cuja remoção foi de 35%. Desta forma, os resultados sugerem que esta membrana produzida, pode ser considerada uma

membrana na faixa de microfiltração e que devido ao aumento de porosidade houve uma diminuição da retenção do IBF, quando comparada com a M1F1(PES).

Mesmo a membrana comercial possuindo um diâmetro de poro maior que a molécula do ibuprofeno, observa-se uma remoção de 35%, a qual possivelmente ocorreu devido à aglomeração de moléculas de ibuprofeno, permitindo que sejam retidas.

É possível que ocorra rejeição do ibuprofeno pelo princípio da exclusão de Donnan, em que a exclusão ocorre pela incapacidade de penetrar profundamente na estrutura do polímero (VONA *et al.*, 2015; MARYAM *et al.*, 2020; MANO, 2019). Levando em consideração que a solução de ibuprofeno está com pH ácido, a repulsão eletrostática entre o fármaco e a superfície da membrana é pouca ou nenhuma, o que permite que o ibuprofeno não carregado ou ligeiramente carregado adsorva na superfície da membrana, causando essa retenção do ibuprofeno (VONA *et al.*, 2015; MARYAM *et al.*, 2020).

Em relação à retenção de ibuprofeno utilizando filtração com membranas funcionalizadas, os resultados obtidos neste presente trabalho são superiores aos reportados na literatura, conforme apresentado na Tabela 11, indicando, então, o potencial da utilização destas membranas produzidas em processos de filtração para a remoção deste fármaco.

Tabela 11 - Comparativo de retenção obtidos por membranas funcionalizadas

| Tipo de Membrana/Funcionalização | Aplicação | Retenção (%) | Referência |
|---|---|---------------------|-----------------------------------|
| PA / ZIF-93 e PA /HKUST-1 | Diclofenaco e naproxeno | ≥98,00 | PASETA <i>et al.</i> (2019) |
| UF/MIL-100 (Fe) e MIL-101 (Cr) | Ibuprofeno, 17 α -etinilestradiol e matéria orgânica natural | 53,20-86,10 | KIM <i>et al.</i> (2020) |
| Polissulfona/carvão ativado | Diclofenaco, paracetamol e metronidazol | 41,57; 50,44;36,20 | NADOUR; BOUKRAA; BENABOURA (2019) |
| PVDF/Ag ₂ CO ₃ /Ag ₂ O | Remoção de Ibuprofeno com filtração fotocatalítica | 46,85 | ROSMAN <i>et al.</i> (2021) |
| PES/Ti ₃ C ₂ TX MXene | Amitriptilina e ibuprofeno | 50,00-90,00 | KIM <i>et al.</i> (2021) |
| PVP/óxido de grafeno | Ibuprofeno | 84,00 | AHMAD <i>et al.</i> (2021) |
| Polieterimida, Polimida /óxido de grafeno e zeólita | Ibuprofeno | 50,00-70,00 | BOURASSI <i>et al.</i> (2021) |
| PES+PVP/HKUST-1 | Ibuprofeno | 93,64±0,50 | Este Estudo |

Neste contexto, com os resultados apresentados até esta etapa, conclui-se que a adição do PVP confere características de maior hidrofiliabilidade e porosidade às membranas, conseqüentemente aumentando os valores de permeabilidade hidráulica, conforme já observado na Tabela 12.

Já a adição da MOF HKUST-1 influenciou na permeabilidade da membrana e, principalmente, na retenção do fármaco, obtendo assim um fluxo permeado satisfatório com uma elevada retenção do ibuprofeno. Baseado nestas informações, os ensaios posteriores foram realizados utilizando membranas de PES e PVP funcionalizadas com MOF HKUST-1.

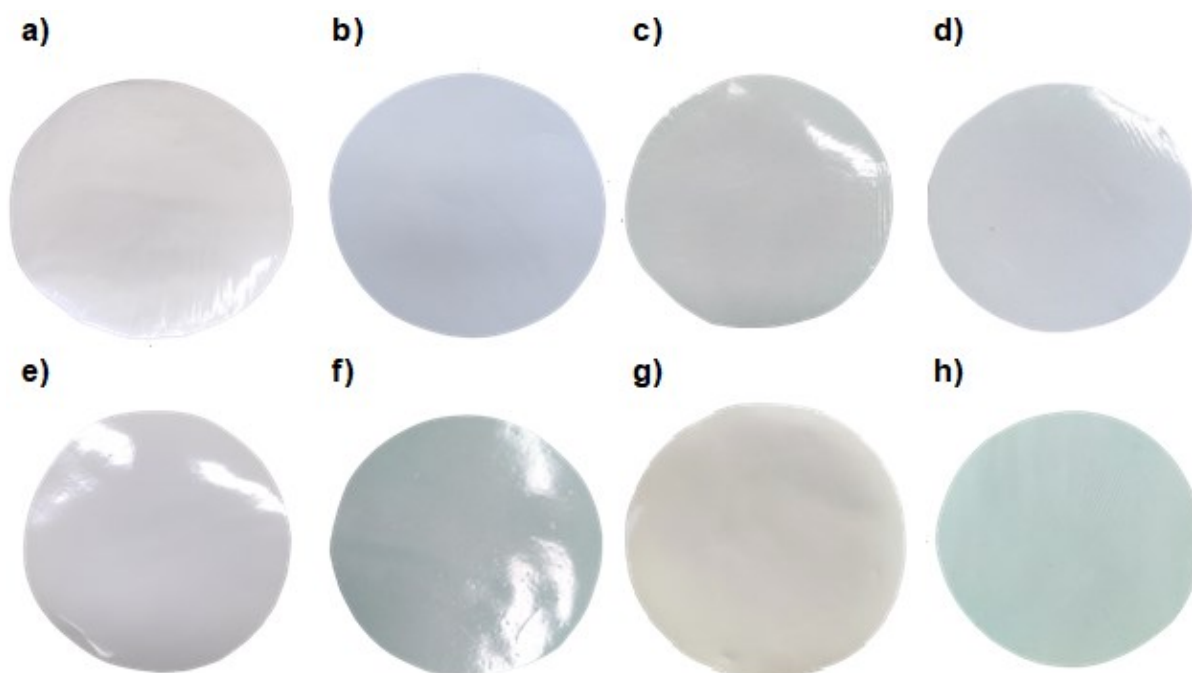
5.4 Avaliação da composição das membranas na eficiência de filtração do ibuprofeno

Nesta segunda fase, foram avaliadas a compactação, a retenção do fármaco e o *fouling* das membranas, com o intuito de definir a melhor composição de membrana para a retenção do IBF. Na Figura 39 são mostradas as membranas produzidas conforme as composições especificadas na Tabela 1.

As membranas funcionalizadas apresentaram diferenças físicas, devido à variação de suas composições, mas todas apresentaram uma camada superior brilhante e a parte inferior opaca. Além disso, notou-se uma variação de cor devido às quantidades de MOF HKUST-1 que possuem tonalidade azulada (característica de MOFs com cobre) e do PVP que possui coloração amarelada, apresentando assim tonalidades azuladas e esverdeadas dependendo da concentração da sua composição.

Em relação à resistência mecânica das diferentes composições, foi possível notar que as quantidades menores de polímeros nas membranas M1F2 (5% PVP), M2F2 (5% PVP + 0,5% MOF) e M3F2 (5% PVP+ 1,5% MOF) proporcionaram, aparentemente uma maior fragilidade em seu uso, interferindo na pressão máxima de operação. Na Tabela 3, é possível observar que as membranas com 5% de PVP alcançaram apenas 1,5 bar de pressão de operação e membranas com 15% de PVP, elevaram sua resistência mecânica para até 2,0 bar. Entretanto, a configuração polimérica das blendas com a melhor resistência à pressão (2,5 bar) foi obtida com a adição de 10% de PVP, com um total de 25% de polímero na solução.

Figura 39 - Aspecto visual das membranas

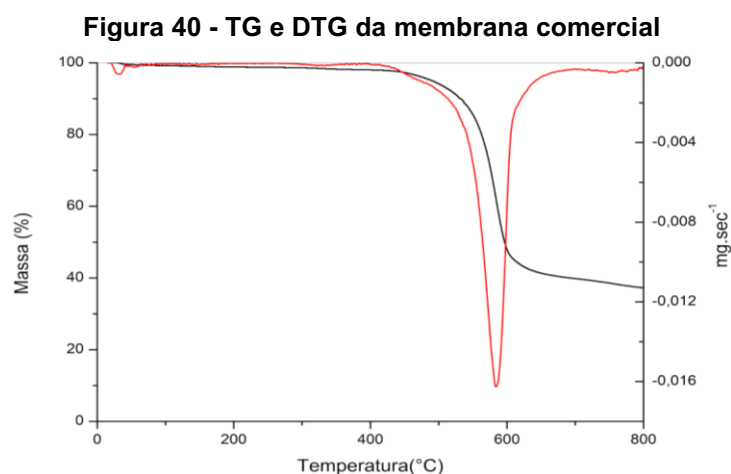


a) padrão M1F2 (5% PVP). b) funcionalizada M2F2 (5% PVP + 0,5% MOF). c) funcionalizada M3F2 (5% PVP+ 1,5% MOF). d) funcionalizada M4F2 (15% PVP+ 0,5% MOF). e) padrão M5F2 (15% PVP). f) funcionalizada M6F2 (15% PVP+ 1,5% MOF). g) padrão M8F2 (10% PVP). h) funcionalizada M7F2 (10% PVP+ 1% MOF).

Fonte: Autoria própria (2022)

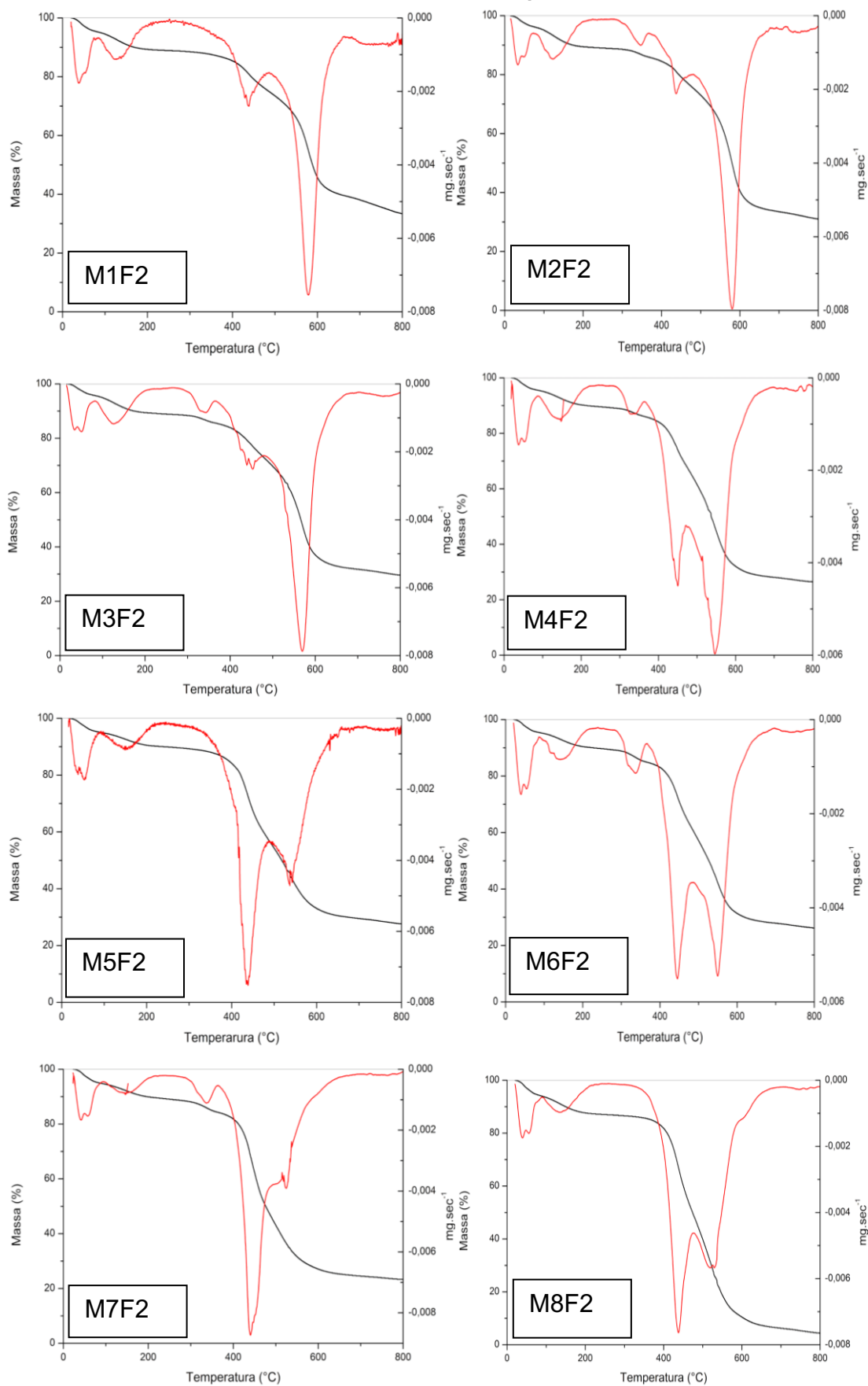
5.4.1 Análise termogravimétrica (TG)

As curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) da decomposição térmica da membrana comercial e das membranas produzidas foram obtidas em atmosfera de argônio e são apresentadas nas Figuras 40 e 41.



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 41 - TG e DTG das membranas produzidas



Fonte: Autoria própria (2022)

Conforme apresentado na Figura 40, a membrana comercial apresenta uma pequena perda de massa inicial devido à perda da água remanescente na membrana. Em aproximadamente 600°C, o evento térmico foi devido à clivagem da ligação C-O do polímero PES após a degradação do polímero (XU *et al.*, 2015; WAHIDUZZAMAN *et al.*, 2016; AL-GHAFRI *et al.*, 2022; YOUSEF *et al.*, 2022).

É evidente que as membranas produzidas (Figura 41) possuem algumas semelhanças com a membrana comercial, onde é possível observar perdas iniciais de massa devido à perda da água remanescente na membrana e do solvente residual. A segunda perda de massa ocorre de 180 à 360°C que está relacionada à decomposição da MOF HKUST-1, que não é possível observar nas membranas M1F2, M5F2 e M8F2 já que são membranas sem o aditivo (XU *et al.*, 2015; WAHIDUZZAMAN *et al.*, 2016; AL-GHAFRI *et al.*, 2022; YOUSEF *et al.*, 2022).

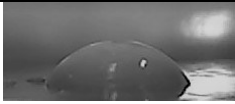






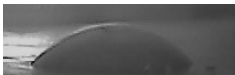
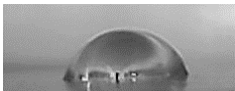
A terceira perda de massa, em aproximadamente 400°C, deveu-se à decomposição do PVP, seguida da clivagem da ligação C-O do polímero PES e da degradação do polímero em 500-600 °C (XU *et al.*, 2015; KHAN *et al.*, 2015; AL-GHAFRI *et al.*, 2022; YOUSEF *et al.*, 2022).

Considerando os resultados apresentados nos termogramas, verifica-se que as membranas funcionalizadas poderão operar em condições de temperatura em até aproximadamente 180°C, sem sofrer decomposição térmica de seus materiais. Estes resultados indicam que não há restrições de aplicação destas membranas funcionalizadas em processos de filtração que necessitem a utilização de temperaturas um mais elevadas.

5.4.2 Ângulo de contato, porosidade e diâmetro médio de poro

A hidroflicidade das membranas produzidas foi avaliada a partir das análises de porosidade e ângulo de contato, cujos resultados estão dispostos na Tabela 12.

Tabela 12 – Diâmetro médio de poro, porosidade e ângulo de contato

| Nomenclatura | Diâmetro Médio de Poros (nm) | Porosidade (%) | Ângulo de Contato (°) | |
|--------------------------|------------------------------|----------------|-----------------------|---|
| M1F2 (5% PVP) | 22 | 49±2 | 63±1 |  |
| M2F2 (5% PVP + 0,5% MOF) | 13 | 59±1 | 64±1 |  |
| M3F2 (5% PVP+ 1,5% MOF) | 5,3 | 88±1 | 59±1 |  |
| M4F2 (15% PVP+ 0,5% MOF) | 7,8 | 68±3 | 59±2 |  |
| M5F2 (15% PVP) | 10 | 53±2 | 45±1 |  |
| M6F2 (15% PVP+ 1,5% MOF) | 18 | 47±1 | 55±2 |  |
| M7F2 (10% PVP+ 1% MOF) | 4,9 | 73±1 | 48±1 |  |
| M8F2 (10% PVP) | 17 | 49±2 | 46±4 |  |
| COMERCIAL | 200 | 40±3 | 71±2 |  |

Fonte: Autoria Própria (2022)

De acordo com os resultados apresentados, foi possível notar que adição do copolímero PVP obteve efeito na diminuição do ângulo de contato e, assim, no aumento da hidroflicidade da membrana, melhorando o desempenho anti-incrustante e o fluxo permeado. A adição de MOF HKUST-1 apresentou o mesmo efeito nas membranas, ao se comparar membranas sem aditivo com membranas com o aditivo (GAO *et al.*, 2021; BAI *et al.*, 2021; FIORENTIN-FERRARI *et al.*, 2021; MOHAMMADNEZHAD *et al.*, 2019).

Entretanto, em relação a quantidade do aditivo, foi possível observar que com as concentrações de 0,5 e 1% de aditivo, nota-se este aumento da hidroflicidade.

Neste caso quanto maior a sua concentração na mistura, maior o aumento do ângulo de contato das membranas. Porém, apresentou o efeito inverso, em relação ao aumento da concentração de aditivo para 1,5%. Deste modo, é possível que o aumento excessivo da quantidade de MOF HKUST-1, devido a característica anfifílica da molécula, proporcione características hidrofóbicas à membrana, dificultando o transporte de água por meio da matriz polimérica (LI *et al.*, 2022; JOHARI *et al.*, 2021).

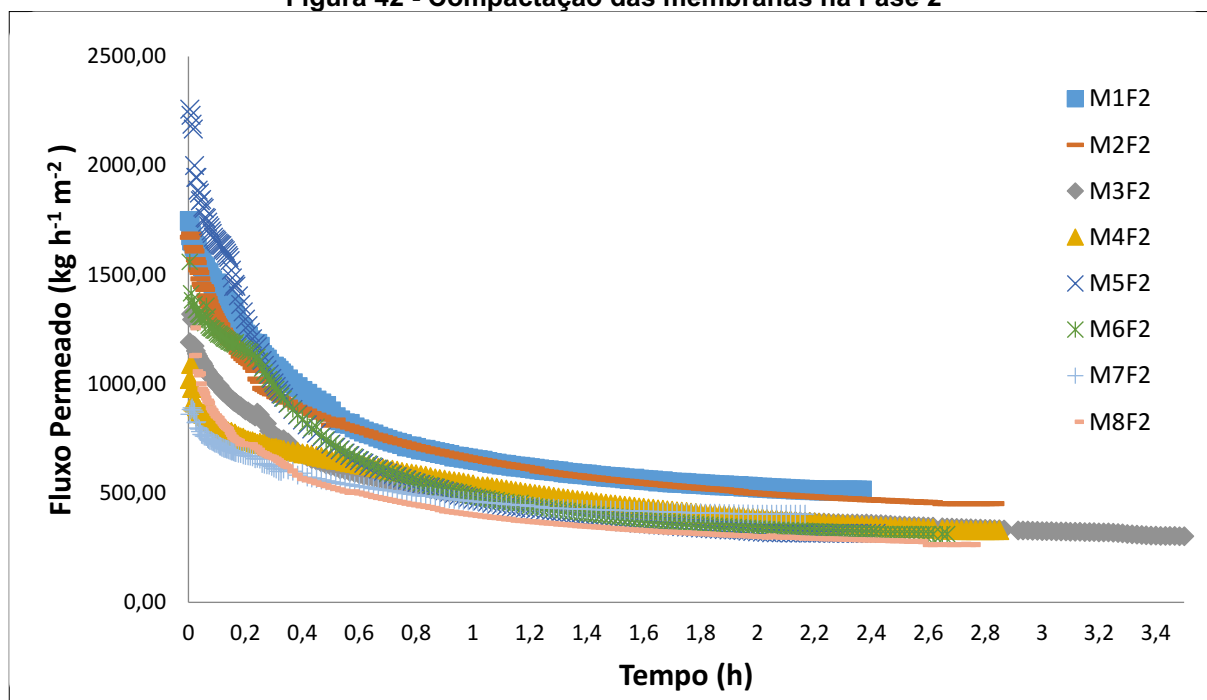
Ao comparar-se as membranas produzidas com a membrana comercial, foi possível notar uma melhora da propriedade hidrofílica das membranas. De modo geral, a adição do copolímero e o aditivo resultaram em membranas com uma maior hidrofiliabilidade, o que conseqüentemente melhora o desempenho anti-incrustante e de fluxo da membrana, reduzindo o efeito de acúmulo do produto filtrante na superfície da membrana (GAO *et al.*, 2021; BAI *et al.*, 2021; FIORENTIN-FERRARI *et al.*, 2021; MOHAMMADNEZHAD *et al.*, 2019).

Em relação à porosidade, verifica-se que as membranas produzidas resultaram em valores consideravelmente mais altos do que os apresentados pelas membranas sem o aditivo e comercial. Já em relação ao diâmetro médio de poros, notou-se que os diâmetros de poros das membranas produzidas são consideravelmente menores que da membrana comercial. Esses resultados evidenciam que a adição do copolímero e do aditivo favoreceu a formação de poros e porosidade, conforme também observado por Saranya; Beril e Mohan, (2017) e Chang *et al.* (2022).

5.4.3 Compactação

Inicialmente, as membranas produzidas foram submetidas à uma etapa de compactação, para que houvesse a compressão e, possivelmente, a deformação prévia da estrutura porosa. Para isso, os experimentos foram realizados com fluxo de água, sob pressão de 1,5 a 3,0 bar, conforme Tabela 2, até que fosse observado um fluxo permeado constante. Na Figura 42 são apresentadas as curvas de fluxo durante o período de compactação para as membranas produzidas.

Figura 42 - Compactação das membranas na Fase 2



Fonte: Autoria própria (2022)

Foi possível observar que os fluxos de compactação de todas as membranas produzidas possuem padrões similares, iniciando com um decaimento rápido até alcançar o fluxo permeado estabilizado, apresentando a estabilização com um tempo de 2 a 4 horas.

A membrana M3F2 (5%PVP+1,5%MOF) precisou de um tempo maior para estabilizar o fluxo permeado, o que pode ter ocorrido por possuir uma maior quantidade de MOF HKUST-1 (1,5%) e uma menor quantidade de polímero em sua composição (20%). Já as membranas que apresentaram um maior fluxo permeado estabilizado foram a M1F1 (5%PVP) e M2F2 (5%PVP+0,5%MOF), indicando que estas composições apresentam poros com diâmetros maiores, o que pode ser corroborado pelos resultados da Tabela 12. Vale ressaltar que, mesmo em concentrações menores, o PVP conseguiu proporcionar um aumento da porosidade, conforme observado na Tabela 12.

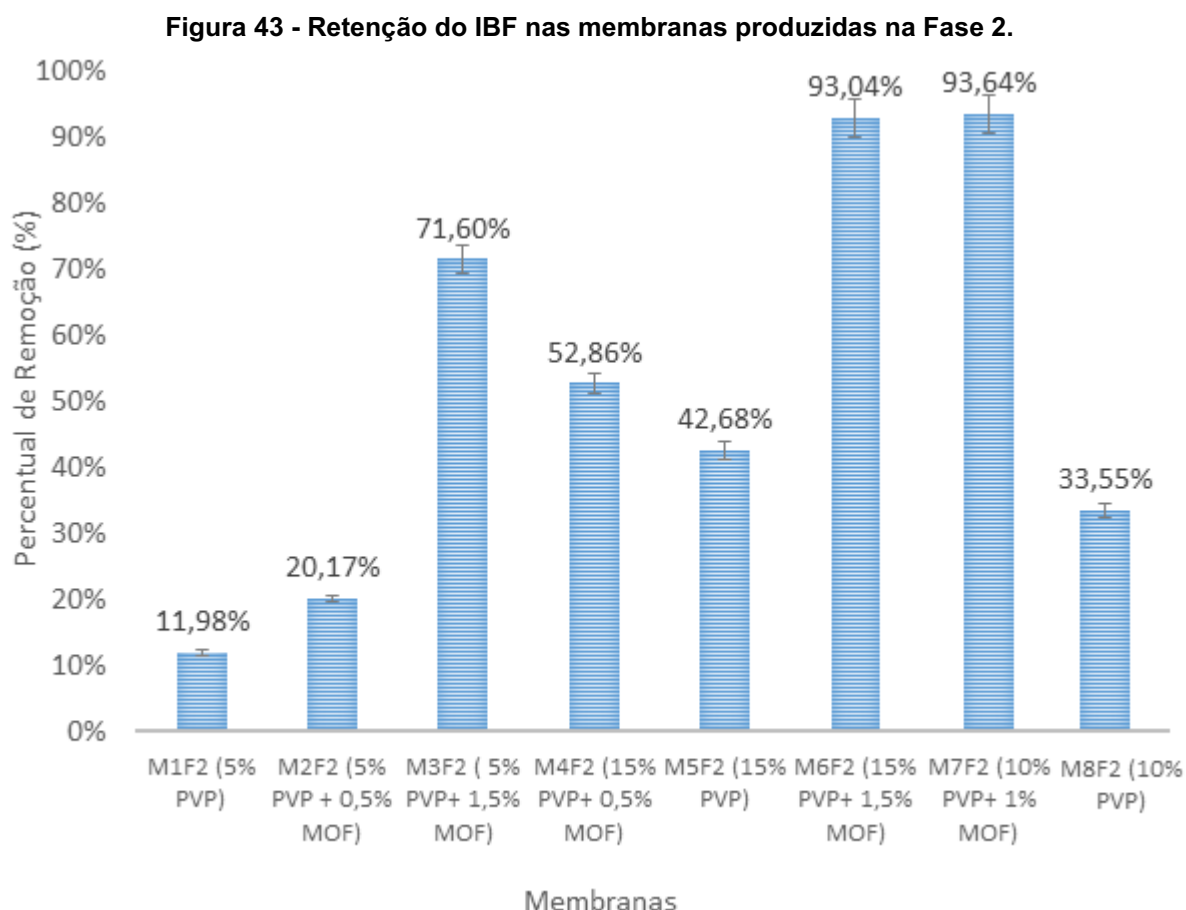
Foi possível notar que as membranas apresentaram uma diminuição de fluxo permeado, conforme adicionava-se maiores quantidades de MOF HKUST-1, mesmo padrão observado no item 5.3.1. Esse volume inferior de fluxo permeado, pode ter ocorrido devido à diminuição do tamanho dos poros e, ainda, devido ao preenchimento dos poros da membrana com a MOF HKUST-1, o que leva a uma maior resistência à permeabilidade da água e a uma diminuição do fluxo permeado.

Outra hipótese possível é que a estrutura da MOF HKUST-1 proporcionou características hidrofóbicas à membrana. Conforme discutido anteriormente, o ângulo de contato das membranas diminuiu com a adição de PVP, no entanto, aumentou com a adição da MOF HKUST-1, dificultando o transporte de água por meio da matriz polimérica (LI *et al.*, 2022; JOHARI *et al.*, 2021).

Após esta etapa de compactação, as membranas foram aplicadas na filtração de soluções contendo ibuprofeno.

5.4.4 Desempenho das membranas na retenção do ibuprofeno

Para avaliar a eficiência de retenção das membranas produzidas nas diferentes composições poliméricas, avaliou-se a retenção após 60 min de filtração. Na Figura 43, observa-se os resultados de retenção das membranas analisadas.



Fonte: Autoria própria (2022).

Foi possível observar que algumas membranas, mesmo com um diâmetro médio de poros maior que a molécula de ibuprofeno, apresentaram retenções. Estes

resultados sugerem que pode ter ocorrido adsorção dessas moléculas ou possivelmente a retenção ocorreu devido à aglomeração de moléculas de ibuprofeno, permitindo que sejam retidas (VONA *et al.*, 2015; MARYAM *et al.*, 2020; MANO, 2019).

Notou-se que conforme aumentava a quantidade de MOF HKUST-1 na composição da membrana, maior era a retenção do ibuprofeno. Deste modo, comparando a retenção das membranas sem a MOF HKUST-1, como por exemplo a M1F2 (5%PVP), com a M3F2 (5%PVP+1,5%MOF), fica evidente que além da separação pelo diâmetro de poros, o aditivo conferiu características adsorptivas às membranas, aumentando a retenção do IBF de 12% para 71%.

As membranas com maiores retenções foram a M6F2 (15%PVP+1,5% MOF) com 93,04% de retenção e a M7F2 (10%PVP+1% MOF) com 93,64% de retenção. Entretanto, tanto o PVP como a MOF HKUST-1 encontram-se em maiores concentrações na M6F2 (15%PVP+1,5% MOF), o que faz o custo da produção desta membrana superior em comparação com a M7F2 (10%PVP+1% MOF).

Comparando os resultados na retenção do IBF deste trabalho, com outros autores (Tabela 11), nota-se que a remoção do fármaco pelas membranas funcionalizadas com MOF HKUST-1 apresenta resultados superiores a outros materiais adsorventes. Nos trabalhos de Rosman *et al.*, (2021) e Ahmad, *et al.*, (2021) são reportadas elevadas capacidades de retenção do fármaco, porém neste trabalho foram apresentadas retenções mais elevadas, com valores superiores a 93%.

Com os resultados apresentados neste trabalho, foi observado que a adição do PVP confere características de maior hidrofiliabilidade e porosidade às membranas, consequentemente aumentando os valores de fluxo permeado. Estudos Kourde-Hanafi *et al.*, (2017), Ahmad *et al.*, (2019) e Ho; Su (2022) apresentaram os mesmos resultados positivos da adição de PVP na composição da mistura.

Assim, ao adicionar o copolímero PVP na matriz polimérica, foi observado um aumento da porosidade, entretanto, a adição da MOF HKUST-1 influenciou no volume de fluxo permeado das membranas, diminuindo com o aumento da sua concentração na matriz polimérica. Essa mesma influência da MOF HKUST-1 foi observada por Pasetta, *et al.* (2019), condizente com os resultados aqui obtidos.

Entretanto, foi possível observar que a presença de MOF HKUST-1 também pode aumentar o fluxo permeado como quando comparadas as membranas M5F2 (15%PVP) e M4F2 (15%PVP+0,5%MOF), em que foi observado um aumento de fluxo de $49,88 \pm 0,65$ para $87,54 \pm 0,88$ kg h⁻¹ m² e, também, um aumento de retenção de

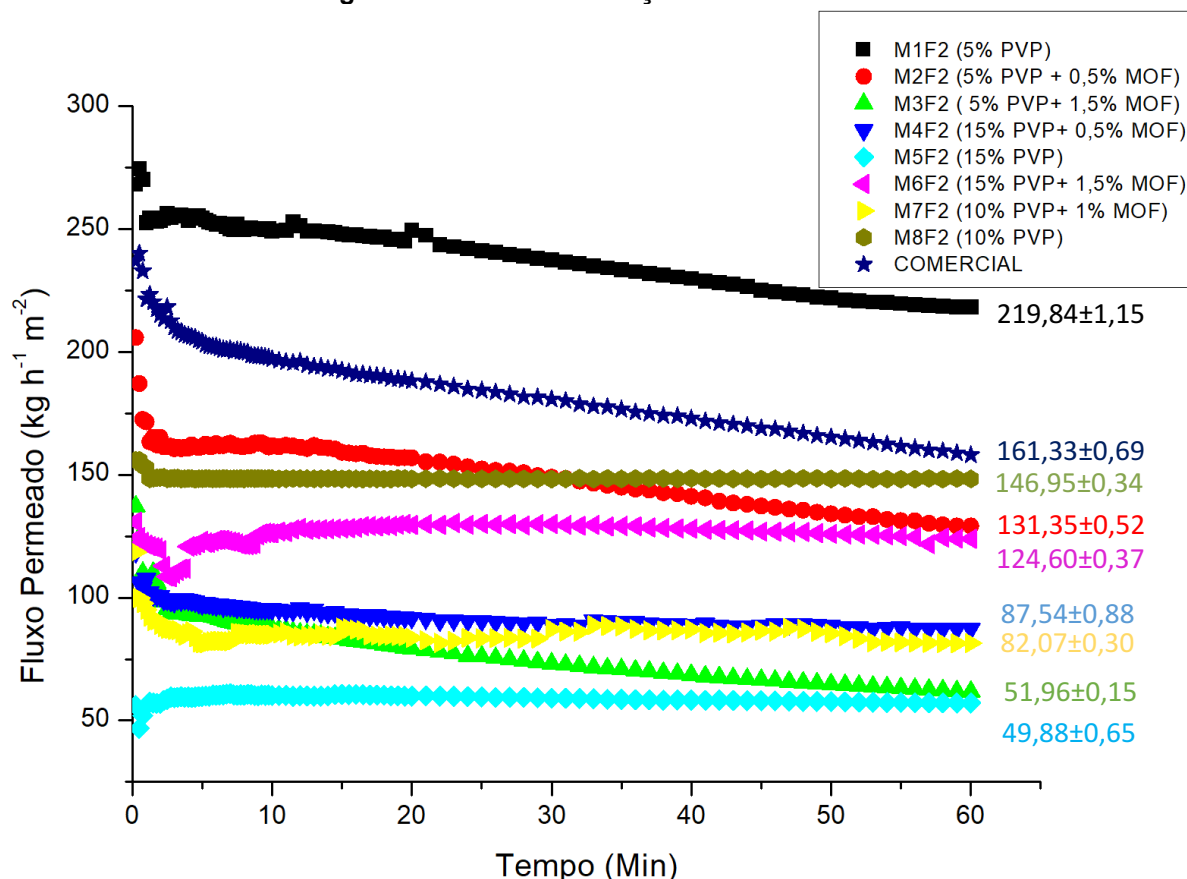
ibuprofeno, devido às características adsorptivas da membrana. Este aumento em seu fluxo permeado ao se comparar com a M5F2 (15% PVP), pode ter ocorrido devido à característica da MOF HKUST-1 proporcionar na inversão de fases uma camada mais densa e fina na parte superior da membrana e a formação de um grande número de microporos, que favorecem a passagem de água (ZHANG *et al.*, 2020). Este fato pode ser corroborado, com a maior porosidade da M4F2 (15%PVP+0,5%MOF), observado na Tabela 12.

Além disso, a concentração de polímero na solução também influenciou na formação dos poros da membrana. Notou-se que quanto maior a quantidade de polímero na mistura, existe uma tendência de formação de poros menores. Como pode ser observado, a membrana M1F2 (5%PVP) obteve um maior fluxo e diâmetro médio de poros, conseqüentemente, uma menor remoção de ibuprofeno. No entanto, nas membranas M5F2 (15%PVP) e M8F2 (10%PVP), o fluxo permeado diminuiu, assim como o tamanho do poro, e aumentou-se a retenção de ibuprofeno.

Foram obtidos resultados próximos de retenção com duas composições poliméricas distintas, a M6F2 (15%PVP+1,5% MOF) e a M7F2 (10%PVP+1% MOF), ficando evidente que para uma maior quantidade de PVP é necessária uma maior quantidade de MOF HKUST-1, para valores ideais de fluxo permeado e retenção.

As curvas de fluxo permeado ao longo do tempo para as membranas avaliadas na retenção do IBF são apresentadas na Figura 44. As membranas M1F2 (5%PVP), M2F2 (5%PVP+0,5% MOF), M3F2 (5%PVP+1,5%MOF) e comercial (Figura 37) apresentam similaridades nos fluxos de retenção. Os fluxos permeados iniciam com um decaimento inicial rápido, o que pode ocorrer devido à polarização da concentração, onde existe um acúmulo de concentração das moléculas de IBF próximo à membrana e esta diferença de concentração com a solução de alimentação causa um fluxo difusivo da maior para a menor concentração, dificultando assim, a passagem das moléculas do fármaco pela membrana (MAJUMDAR; MISHRA; BHUNIA, 2022). Após este primeiro momento, nota-se uma queda menos acentuada do fluxo que, provavelmente, acontece devido ao *fouling* (ZELISNKI, 2018; HABERT, *et al.*, 2006).

Figura 44 - Fluxo de retenção das membranas



Fonte: Autoria própria (2022).

Já as membranas M4F2 (15%PVP+0,5% MOF), M5F2 (15%PVP), M6F2 (15%PVP+1,5%MOF), M7F2 (10%PVP+1% MOF) e M8F2 (10%PVP) apresentaram em seu fluxo uma perturbação inicial, que pode ocorrer devido ao desenvolvimento da polarização de concentração e logo em seguida apresentam-se como retas lineares, características estas que levam a entender que existe formação de torta na camada da membrana, dificultando a passagem de moléculas do ibuprofeno (ZELISNKI, 2018; HABERT, *et al.*, 2006).

Para melhor avaliar as membranas produzidas, foi realizado um estudo do *fouling*. O *fouling* é um conjunto de entupimentos que podem ocorrer na membrana, causando uma redução do fluxo e limitando o processo de separação por membranas (MAJUMDAR; MISHRA; BHUNIA, 2022). Deste modo, é de extrema importância na escolha da melhor membrana, avaliar e entender o comportamento do *fouling* na retenção do fármaco.

5.4.5 Avaliação do *fouling*

Na seção anterior fica evidente a ação do *fouling* nas membranas e para melhor avaliá-lo foi calculada a taxa de recuperação de fluxo, realizado conforme item 4.7.3

Na Figura 45, pode-se observar todos os dados apresentados das membranas e que todas as membranas produzidas, após o processamento da solução contendo o fármaco, apresentaram uma diminuição do fluxo, que pode ocorrer devido ao entupimento dos poros da membrana pelo fármaco e pela formação de torta ocasionados pelo *fouling* (YANG *et al.*, 2017).

Nos processos de separação por membranas, o declínio do fluxo permeado possui uma influência negativa na filtração, onde essa deposição e adsorção de moléculas do poluente nos poros da membrana ou em sua superfície, obstrui parcial ou completamente estes poros (LIU *et al.*, 2018; MAJUMDAR; MISHRA; BHUNIA, 2022). Uma das principais razões para o *fouling* é a hidrofobicidade da membrana, onde a adição de compostos anfifílicos, como é o caso da MOF HKUST-1, podem causar tanto a melhoria como a diminuição da hidrofiliabilidade como foi observado nas diferentes composições dos blends (YANG *et al.*, 2017).

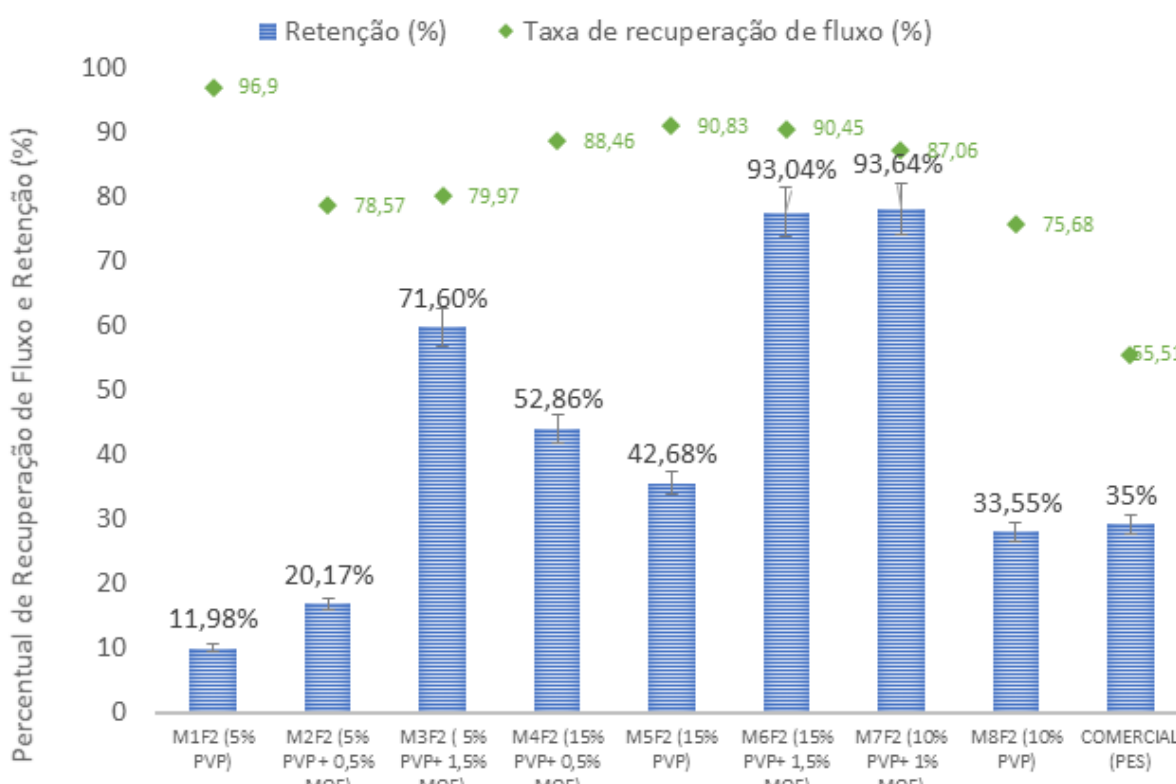
Entretanto, existe a possibilidade de que o PVP solúvel em água pode aumentar a hidrofiliabilidade da solução polimérica e acelerar a taxa de interdifusão do solvente e do não-solvente, durante a inversão de fases. Desta forma, o PVP proporciona uma camada superficial densa mais fina e forma canais de microporos, melhorando o fluxo da membrana (HO; SU, 2022; CHANG *et al.*, 2022).

Como a MOF HKUST-1 possui as mesmas características de formação de poros que o PVP, ao adicioná-la na solução polimérica é possível que ocorra o preenchimento dos microporos da membrana com a MOF HKUST-1, o que leva a uma maior resistência à permeabilidade da água e a uma diminuição do fluxo permeado (ZHANG *et al.*, 2020). Ou ainda, é possível que a estrutura da MOF HKUST-1 proporcionou características hidrofóbicas à membrana, dificultando assim, o transporte de água por meio da matriz polimérica (LI *et al.*, 2022; JOHARI *et al.*, 2021). Este fato pode ser corroborado pela avaliação do ângulo de contato das membranas, discutidos no item 5.4.2 e apresentados na Tabela 12.

Ao se comparar a taxa de recuperação de fluxo pelo percentual de remoção (Figura 45), nota-se que todas as membranas obtiveram uma taxa de recuperação de

fluxo maior do que a membrana comercial, onde a M6F2 (15%PVP+1,5%MOF) e a M7F2 (10%PVP+1% MOF) resultaram em maiores taxas de recuperação e um maior percentual de remoção. Sendo assim, nota-se que a hidroflicidade e a capacidade *antifouling* das membranas com a incorporação da MOF HKUST-01 apresenta-se como uma melhoria das membranas para a remoção do fármaco IBF (YANG *et al.*, 2017).

Figura 45 - Avaliação da taxa de recuperação de fluxo pelo percentual de retenção



Fonte: Autoria própria (2022)

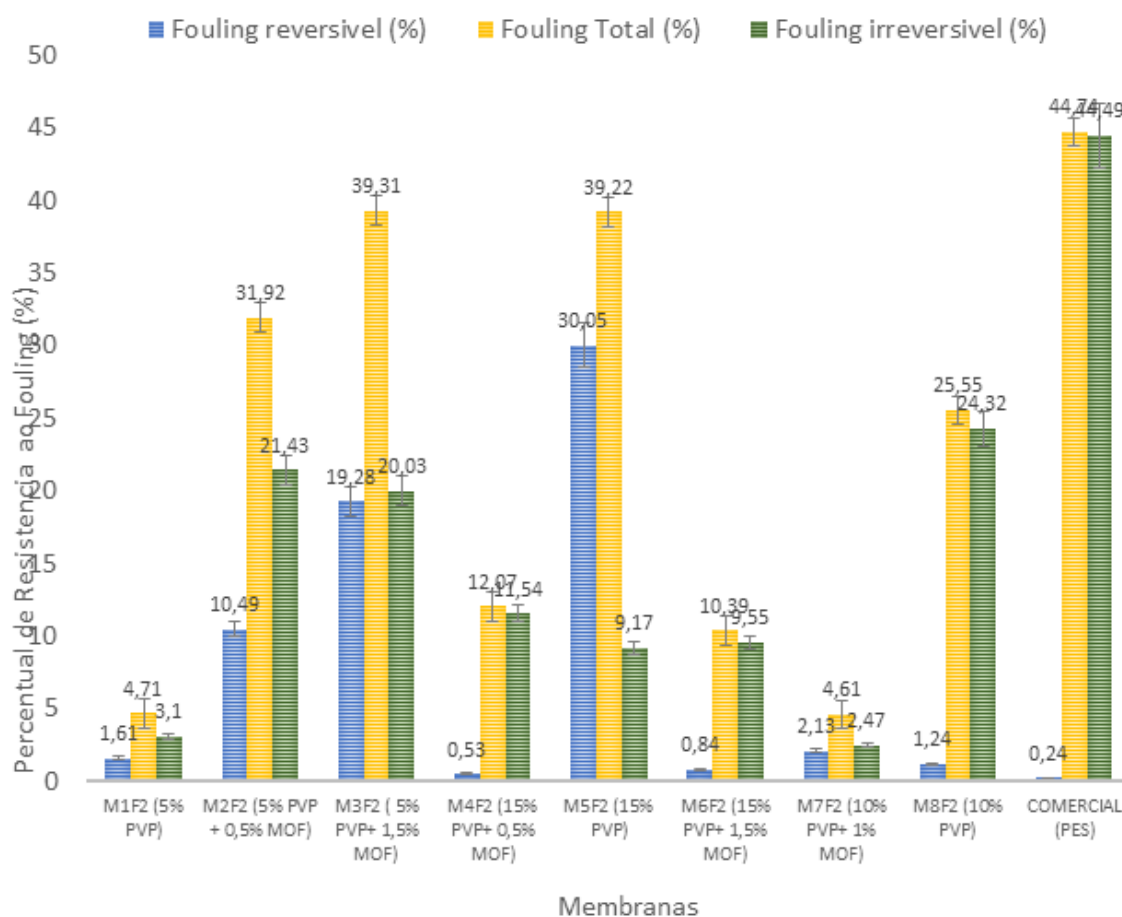
Para melhor avaliar o desempenho *antifouling* das membranas produzidas, foi analisado o *fouling* total (FT), que pode ocorrer de forma reversível ou irreversível. Desta forma, foi avaliado o *fouling* reversível (FR), que ocorre pela fraca adsorção do contaminante na superfície da membrana e o *fouling* irreversível (FI), que ocorre pela forte adsorção do contaminante pela superfície e através dos poros da membrana (BELUCI *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020).

Observa-se, na Figura 46, que para as membranas produzidas, ocorreu uma diminuição do *fouling* total e irreversível comparando-se com a membrana comercial, o que se pode ocorrer devido às características *antifouling* adquiridas pelas diferentes composições das membranas, conforme mencionado acima. Estes resultados indicam que possivelmente a MOF HKUST-1 proporcionou uma adsorção mais fraca com o

contaminante, que conseqüentemente, proporcionou um maior aumento do *fouling* reversível. Deste modo, este resultado implica, que além da filtração pela relação com o diâmetro dos poros da membrana, acontece também a adsorção na superfície e nos poros da membrana, o que melhora a taxa de remoção (BELUCI *et al.*, 2020).

Para a avaliação nesta etapa, foi realizado o procedimento de limpeza nas membranas conforme descrito no item 4.7.2, que possibilitou a recuperação do de 55 a 97% do fluxo permeado inicial com água nas membranas produzidas. Nas membranas com maior retenção (M6F2 e M7F2), foi possível recuperar aproximadamente 90% do fluxo após a limpeza.

Figura 46 - Fouling das membranas



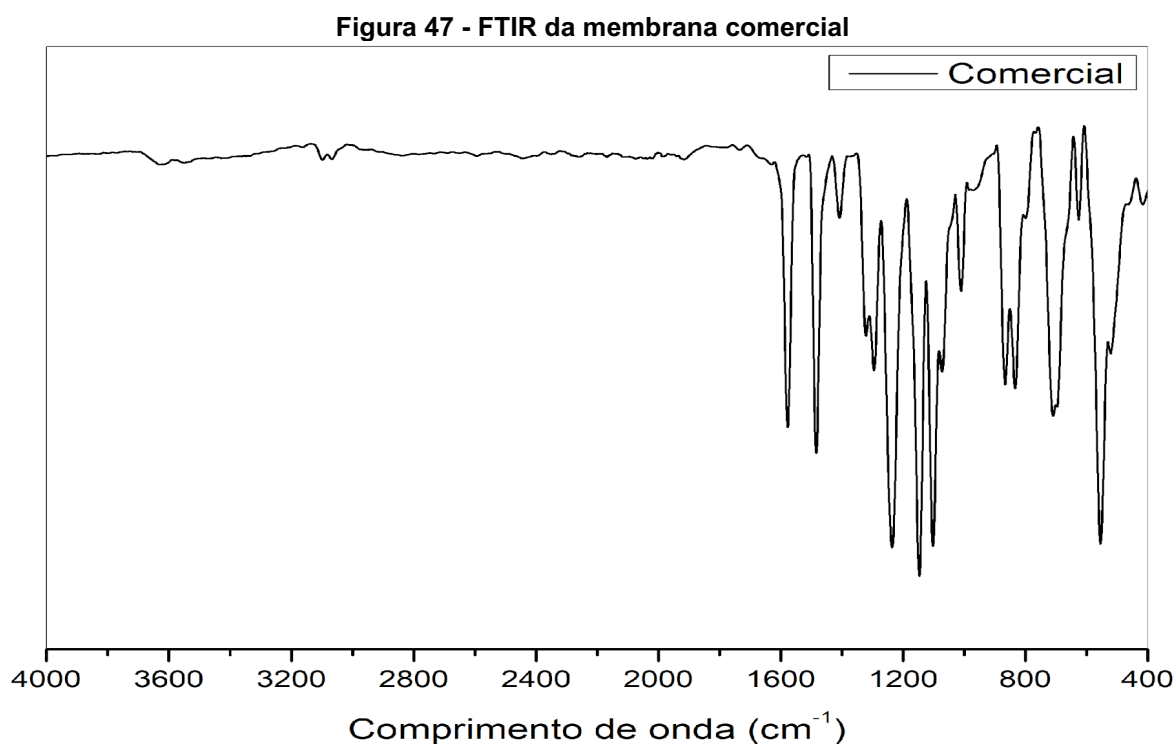
Fonte: Autoria própria (2022)

Após o estudo apresentado anteriormente, foi possível determinar duas membranas produzidas que apresentaram os melhores resultados em comparação com a membrana comercial e as demais membranas produzidas, destacando-se as membranas M6F2 (15%PVP+1,5% MOF) e M7F2 (10%PVP+1% MOF). Deste modo,

houve a necessidade de uma caracterização e avaliação mais detalhada destas membranas.

5.4.6 Análise FTIR

Os espectros de FTIR da membrana comercial e das membranas fabricadas foram obtidas em atmosfera de argônio e são apresentados nas Figuras 47 e 48.

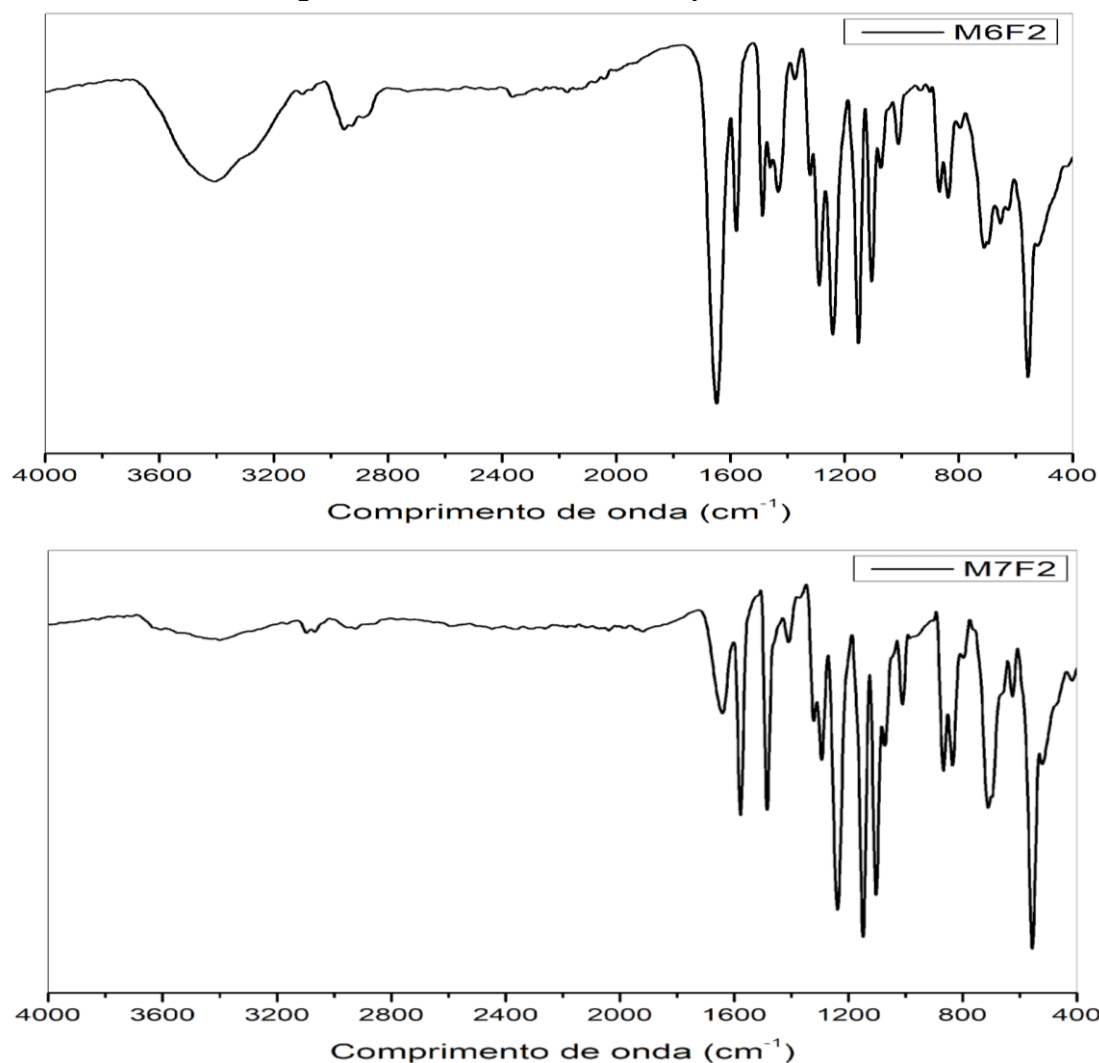


Fonte: Autoria própria (2022)

O FTIR da membrana comercial exibiu bandas em $\cong 500$ e 600 cm^{-1} indicando a vibração molecular da ligação C-H. No comprimento em aproximadamente 800 cm^{-1} , observa-se uma deformação em “tesoura” referente ao grupo sulfona (SO_2). Duas bandas em $1100\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$, indicam o estiramento simétrico SO_2 e em $\cong 1300 \text{ cm}^{-1}$ a banda é referente ao estiramento -O-C-O. Em $1300\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$ tem-se bandas referentes ao estiramento assimétrico SO_2 e em $\cong 1700 \text{ cm}^{-1}$ a banda do grupo carboxila (-C=O). A banda de $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ da C = C do anel aromático, em $\cong 1100 \text{ cm}^{-1}$ a banda referente à vibração de estiramento -C-O, em $\cong 3000 \text{ cm}^{-1}$ uma banda do estiramento do CH aromático e, por fim, em $\cong 3500$ a banda das vibrações de ligações simples do OH (CRAN *et al.*, 2022; KUSWORO *et al.*, 2020; RAFIEIAN *et al.*, 2020; YOUSELF *et al.*, 2022).

Já nos espectros de infravermelho das membranas produzidas, nota-se similaridades, apresentando bandas características da PES (grupos enxofre, éster e aromáticos) como na membrana comercial. No entanto, apresentam um alongamento da banda referente ao grupo OH, um aumento da intensidade da banda de 1500-1600 cm^{-1} da ligação C = C do anel aromático, e uma alteração das bandas do grupo sulfona que indica ligações de hidrogênio entre grupos de sulfonas e os polímeros. Por fim, em 400-500 cm^{-1} é indicada a ligação metal-oxigênio da PVP (grupos amida e carbonila) e da MOF HKUST-1 (CRAN *et al.*, 2022; KUSWORO *et al.*, 2020; RAFIEIAN *et al.*, 2020; YOUSELF *et al.*, 2022).

Figura 48 - FTIR das membranas produzidas

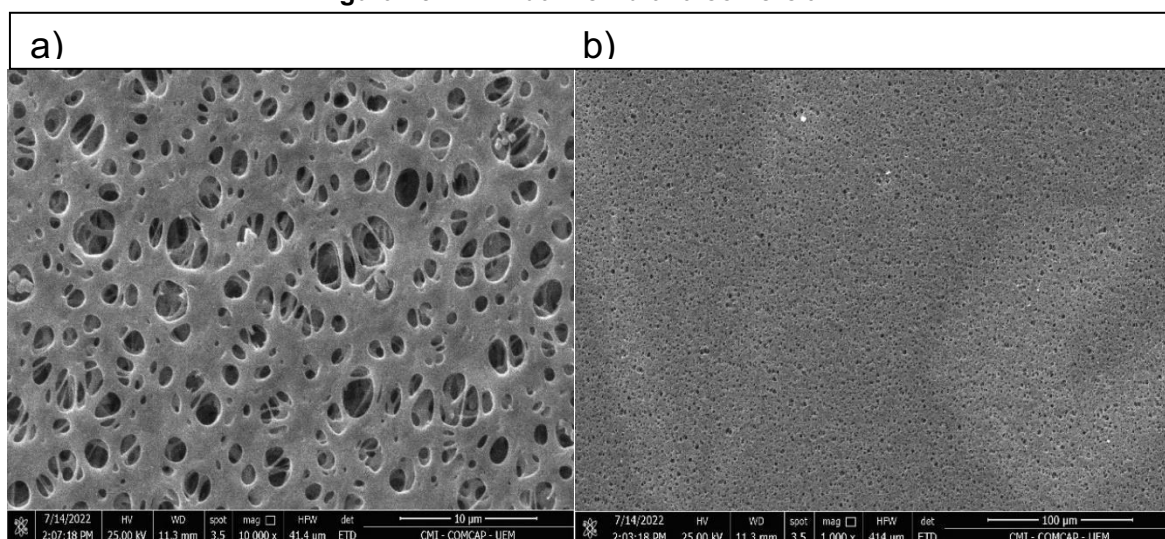


Fonte: Autoria própria (2022)

5.4.7 Análise MEV

Por meio das imagens de MEV, foi possível obter uma visão da microestrutura das membranas comercial, M6F2 e M7F2, conforme Figuras 49 e 50.

Figura 49 - MEV da membrana comercial



a)10000x, 10µm b) 1000x, 100 µm.

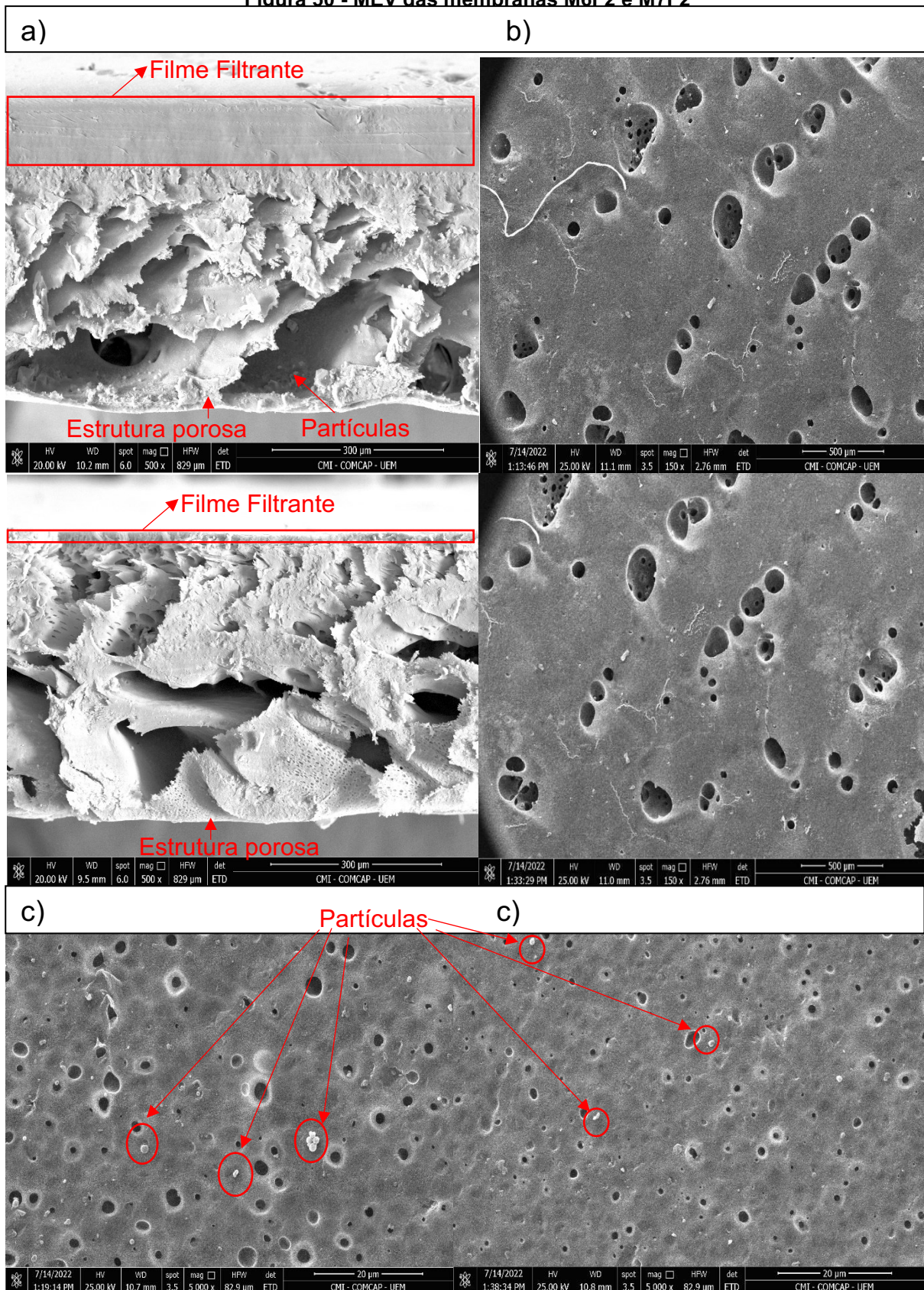
Fonte: Autoria própria (2022)

Na membrana comercial, foi observado que sua estrutura apresenta uma maior quantidade de poros, com tamanhos diferentes ao longo da sua estrutura e sua construção apresenta diversas camadas.

Já nas membranas produzidas, foi possível observar que a camada superior (parte brilhante) da membrana apresentou um filme fino sem a presença de poros. E no lado inferior, observou-se a presença de poros, o que confirma a produção de uma membrana composta, característica do método de inversão de fases.

Além disso, podem ser observadas algumas partículas na superfície das membranas (Figura 50), a qual pode ser atribuída a uma dissolução incompleta de polímero ou MOF HKUST-1, ou devido possivelmente a uma má adesão entre os componentes da membrana devido ao caráter hidrofóbico e hidrofílico dos componentes. Pode-se observar um exemplo dessas partículas que ocorrem na superfície e podem ocorrer dentro dos poros da membrana na Figura 51 (LIANG *et al.*,2012; WANG *et al.*, 2011).

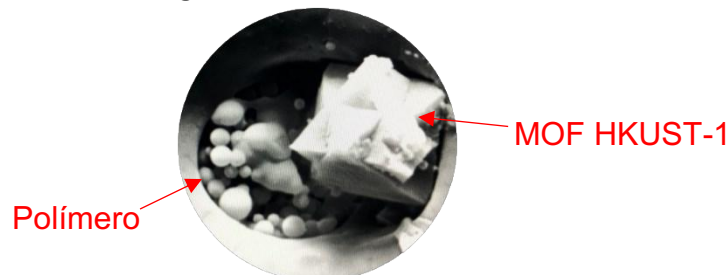
Figura 50 - MEV das membranas M6F2 e M7F2



a) Lado superior da membrana (brilhosa) em 20 µm M6F2 e M7F2 respectivamente. b) Lado inferior da membrana 500 µm M6F2 e M7F2 respectivamente. c) lado inferior da membrana em 20 µm M6F2 e M7F2 respectivamente.

Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 51 – Partículas



Fonte: Aatoria própria (2022)

As membranas M6F2 e M7F2 apresentaram características similares, como observado nas imagens e apresentam em sua camada superior um filme fino (Figura 50a), no qual é de espessura maior na M6F2, possivelmente devido a maior quantidade de polímero na mistura e uma camada porosa na parte inferior. Fica evidente a diferença da formação porosa em ambas as membranas, o que possivelmente foi um dos fatores que influenciou nos valores de fluxo permeado. Além disso os poros das membranas, aparentemente, são em menor quantidade do que a membrana comercial, confirmando o menor fluxo permeado estabilizado.

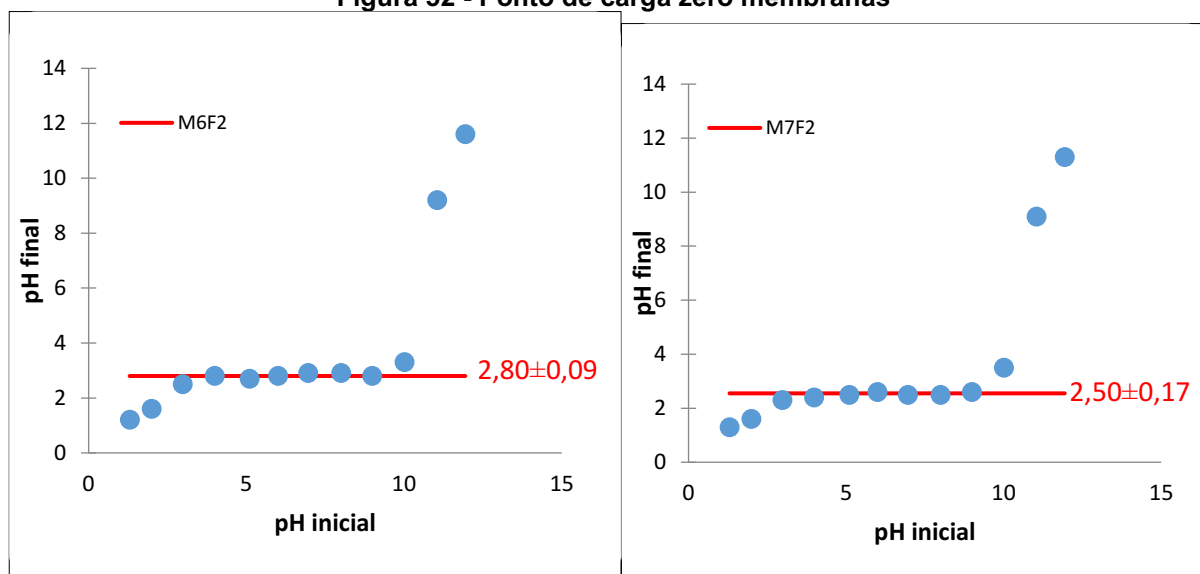
É possível notar a existência de cavidades dentro dos poros, indicando que ao longo de sua estrutura são encontrados canais possivelmente proporcionados pelo uso do copolímero PVP, melhorando o fluxo da membrana (HO; SU, 2022; CHANG *et al.*,2022). Além disso, nota-se a diferença de tamanhos dos poros entre as membranas, onde a M6F2 proporcionou poros visualmente maiores que a M7F2 (Figura 50c), a qual pode ser comprovada anteriormente pelo cálculo do diâmetro médio de poro.

5.4.8 Análise de ponto de carga zero e avaliação da influência do pH

Para a caracterização das membranas, foi realizado o pH_{pzc} e assim como nos materiais adsorventes, esta análise determinou em qual pH as cargas da superfície da membrana são nulas.

Na Figura 52, pode-se observar que o ponto de carga zero corresponde à variação de faixa de pH final que se mantém constante.

Figura 52 - Ponto de carga zero membranas



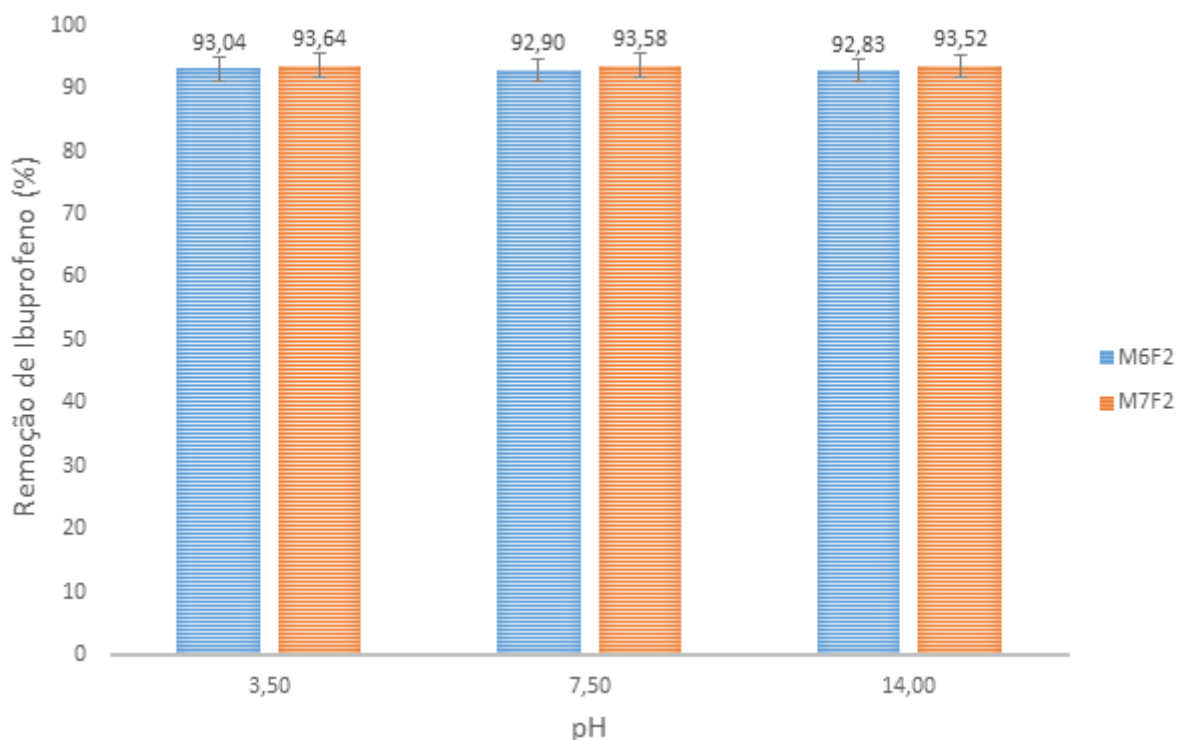
Fonte: Autoria própria (2022)

Conforme pode ser observado, o ponto de carga zero das membranas resultaram em $2,80 \pm 0,09$ e $2,50 \pm 0,17$ para as membranas M6F2 e M7F2 respectivamente. Assim, quando o pH do meio é superior a estes valores a carga superficial da membrana é negativa e abaixo desses valores de pH sua carga superficial tende a ser positiva. Estes resultados representam que quando os valores de pH forem mais altos do que o pH_{pzc} obtido, a carga superficial é negativa e a adsorção é favorável para cátions e para valores inferiores ao pH obtido é favorecida inversamente (NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

Como o ibuprofeno em pH ácido apresenta sua estrutura na forma molecular (neutra), a carga da membrana não possui grande efeito na sua remoção. Entretanto, em soluções com pH mais elevado é possível que o ibuprofeno aniônico apresente repulsão eletrostática da membrana, podendo influenciar no seu processo de remoção.

Na Figura 53 pode ser observada a avaliação da retenção do ibuprofeno nas membranas M6F2 e M7F2 em diferentes valores de pH em uma temperatura constante de 25 ± 2 °C.

Figura 53 –Remoção de ibuprofeno em função do pH para as membranas avaliadas



Fonte: Autoria própria (2022)

Conforme pode ser observado, o pH não apresentou influência significativa na retenção do ibuprofeno, corroborando com os estudos de adsorção que ocorrerem principalmente por interações de empilhamento π - π . Deste modo, não há necessidade da alteração do pH da solução de ibuprofeno, podendo manter valores de pH que se enquadram na Resolução CONAMA nº430 de 13/05/2011.

5.4.9 Permeabilidade hidráulica

Após a compactação, avaliou-se o fluxo permeado com água destilada em quatro pressões, variando de 0,5 a 2,0 bar, por um período de 30 min, conforme item 4.7.1.

A membrana M7F2 (25%PES+15%PVP+1% MOF) apresentou a menor permeabilidade hidráulica com $29 \pm 0,09 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, corroborando com sua menor porosidade e menor diâmetro médio de poro. Já a permeabilidade da M6F2 (25%PES+15%PVP+1,5%MOF) apresentou um resultado de $98,47 \pm 0,17 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, apresentando uma porosidade e um tamanho médio de poro mais elevados que a M7F2.

Comparando as membranas produzidas, com a membrana comercial, com uma permeabilidade hidráulica de $2210,00 \pm 19,50 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ e diâmetro médio de poros de 200 nm, é possível afirmar que as membranas produzidas proporcionaram uma menor permeabilidade hidráulica e diâmetro médio de poros, que conseqüentemente, influenciou na retenção do ibuprofeno, sendo mais elevadas para as membranas M6F2 e M7F2.

Deste modo, fica evidente a influência do tamanho dos poros da membrana na permeabilidade hidráulica e na retenção do fármaco, sendo que um menor tamanho de poro proporcionou uma menor permeabilidade e vice e versa.

5.4.10 Capacidade adsortiva das membranas

A capacidade adsortiva das membranas produzidas foi avaliada conforme item 4.6.6 e os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Remoção de ibuprofeno por adsorção nas membranas

| Membrana | Alimentação (ppm) | Remoção (%) |
|-------------------------------------|------------------------------|------------------------|
| M6F2 | 10 | 54,64±0,10 |
| (15%PES+15%PVP + 1,5% MOF) | 30 | 55,20±0,12 |
| | 50 | 56,22±0,10 |
| M7F2 (10%PES+10%PVP + 1% MOF) | 10 | 42,27±0,11 |
| | 30 | 43,23±0,16 |
| | 50 | 44,72±0,13 |
| M5F2 (15%PES+15%PVP) | 10 | 23,08±0,17 |
| | 30 | 24,39±0,12 |
| | 50 | 53,74±0,14 |
| M8F2 (10%PES+10%PVP) | 10 | 28,83±0,13 |
| | 30 | 33,04±0,18 |
| | 50 | 50,68±0,19 |

Fonte: Autoria própria (2022)

Como pode ser observado, com o aumento da adição da MOF HKUST-1, houve um aumento da capacidade adsortiva da membrana, onde para a M6F2 (15%PES+15%PVP + 1% MOF) mais de 54% da remoção do ibuprofeno ocorre devido à adsorção. Isto explica a elevada retenção da membrana, com um tamanho de poro maior em comparação com a M7F2 (10%PES+10%PVP + 1% MOF).

Para comparação, foi avaliada a capacidade de adsorção das membranas M5F2 (15%PES+15%PVP) e M8F2(10%PES+10%PVP), mostrando que mesmo em membranas sem o aditivo existe uma porcentagem de retenção devido à adsorção. Este efeito apresentou uma maior influência em relação à concentração da solução do meio do que em relação às membranas com o aditivo, confirmando assim, os resultados de retenção citados no item 5.4.4.

Já para a M7F2, fica claro que a retenção ocorre tanto por adsorção (representando aproximadamente 40% de sua retenção), como devido à exclusão por tamanho. Como observado nos dados apresentados anteriormente, é possível que exista uma formação de torta, o que pode favorecer a retenção das moléculas de ibuprofeno, já que o diâmetro médio de poro desta membrana é cerca de 4,9 nm, apresentando-se maior que a molécula de ibuprofeno que tem 1,3x0,6 nm e 1,03x0,34, conforme já apresentado no Quadro 1.

Baseado nos resultados apresentados das caracterizações das membranas é possível confirmar que a adição do copolímero proporcionou uma maior porosidade e hidrofiliabilidade às membranas produzidas e a influência da composição pode ser observada na sua variação e do aditivo. Além disso, é possível prever que a capacidade adsortiva terá menor influência na retenção do que a exclusão por tamanho, devido ao baixo tempo de contato. E por fim, constatou-se que o pH não exerce influência significativa na filtração, possivelmente devido ao baixo tempo de contato com a membrana funcionalizada, sendo que o efeito adsortivo é dependente do tempo de contato, que não é suficiente para proporcionar maiores diferença de retenção.

5.5 Avaliação do desempenho das membranas produzidas em diferentes concentrações de alimentação e pressões de operação

Os ensaios de filtração com solução de ibuprofeno foram realizados utilizando soluções de 10, 30 e 50 ppm, com pressões de 0,50; 1,25; e 2,00 bar, sem agitação e em pH $3,50 \pm 0,10$. Os resultados podem ser observados na Tabela 14 e os fluxos apresentados estão na Figura 54 e 55.

Ao avaliar o efeito da pressão no processo de retenção do ibuprofeno, foi possível observar que com a elevação deste parâmetro, houve um aumento significativo de fluxo permeado em ambas as membranas e em todas as concentrações avaliadas.

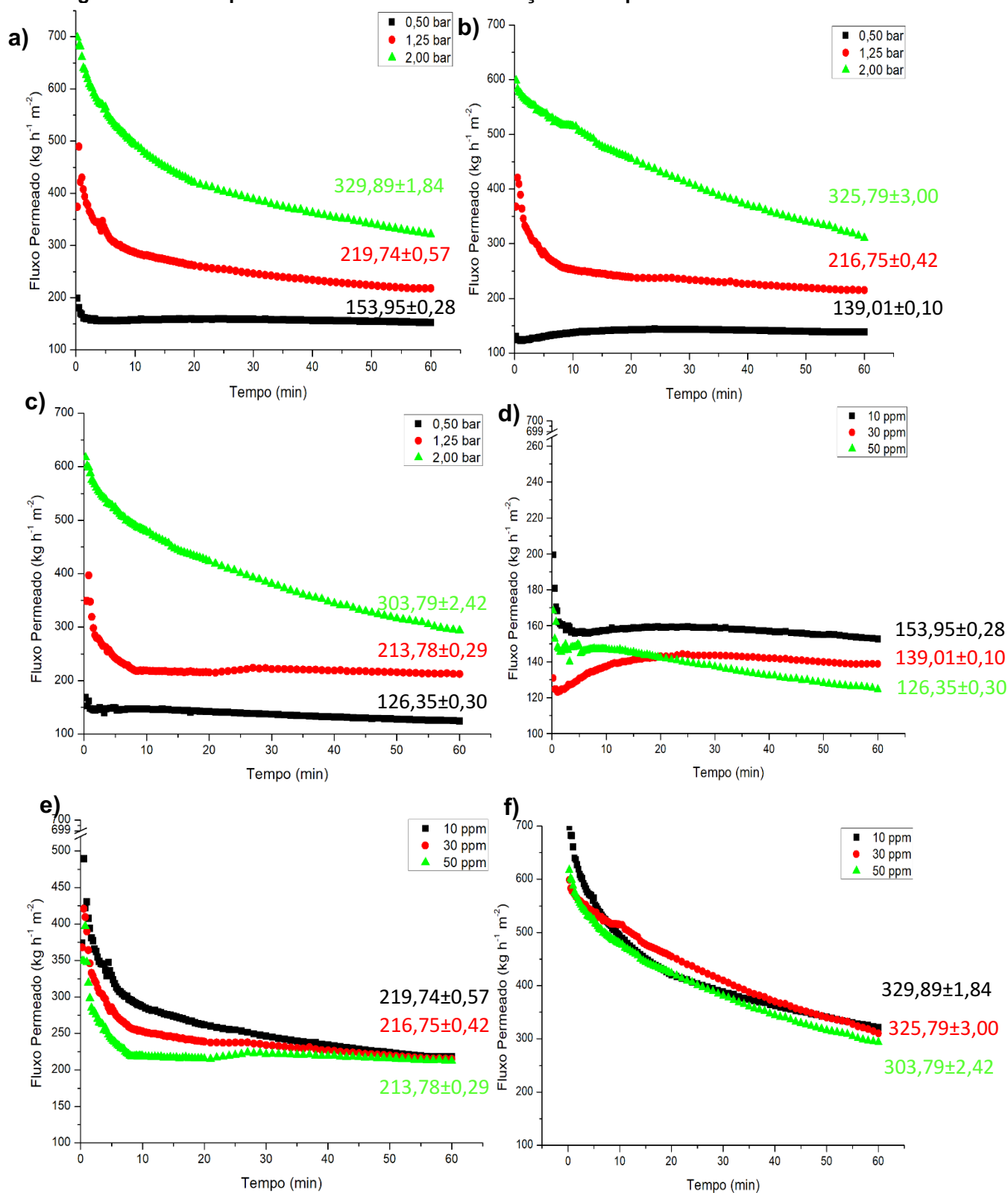
Para a membrana M6F2 (Figura 54), conforme aumentou-se a pressão houve uma diminuição na retenção do ibuprofeno. Esta diminuição pode estar relacionada ao aumento de pressão e ao tamanho dos poros da membrana. Deste modo, a pressão acaba forçando as moléculas de ibuprofeno a permear a membrana. Como mencionado anteriormente, esta membrana possui diâmetro médio de poros de 18 nm, os quais são de maior tamanho que a molécula do ibuprofeno e, possivelmente, maiores que os aglomerados formados. Consequentemente, ocorre a redução das incrustações na superfície e nos poros da membrana (*fouling*), reduzindo a retenção do fármaco (MAJUMDAR; MISHRA; BHUNIA, 2022; HESAMPOUR *et al.*, 2008).

Tabela 14 - Resultados de retenção do ibuprofeno em diferentes condições de operações

| Membrana | Pressão (bar) | Alimentação (ppm) | Fluxo Permeado | Retenção |
|----------|------------------|----------------------|---|------------|
| | | | Estabilizado (kg h ⁻¹ m ⁻²) | (%) |
| M6F2 | 0,50 | 10 | 153,95±0,28 | 93,04±0,30 |
| | 1,25 | 10 | 219,75±0,57 | 83,13±0,25 |
| | 2,00 | 10 | 329,89±1,84 | 59,54±0,27 |
| | 0,50 | 30 | 139,01±0,10 | 95,53±0,42 |
| | 1,25 | 30 | 216,75±0,42 | 84,14±0,32 |
| | 2,00 | 30 | 325,79±3,00 | 60,25±0,22 |
| | 0,50 | 50 | 126,35±29 | 96,01±0,51 |
| | 1,25 | 50 | 213,78±0,29 | 85,67±0,41 |
| | 2,00 | 50 | 303,79±2,42 | 60,34±0,26 |
| M7F2 | 0,50 | 10 | 78,58±0,10 | 93,64±0,50 |
| | 1,25 | 10 | 108,17±0,25 | 93,16±0,19 |
| | 2,00 | 10 | 127,38±0,42 | 81,90±0,13 |
| | 0,50 | 30 | 77,30±0,04 | 97,43±0,55 |
| | 1,25 | 30 | 107,64±0,15 | 96,32±0,10 |
| | 2,00 | 30 | 126,48±0,38 | 77,14±0,25 |
| | 0,50 | 50 | 80,33±0,19 | 98,45±0,47 |
| | 1,25 | 50 | 106,88±0,14 | 98,79±0,24 |
| | 2,00 | 50 | 125,55±0,32 | 78,41±0,31 |

Fonte: Autoria própria (2022)

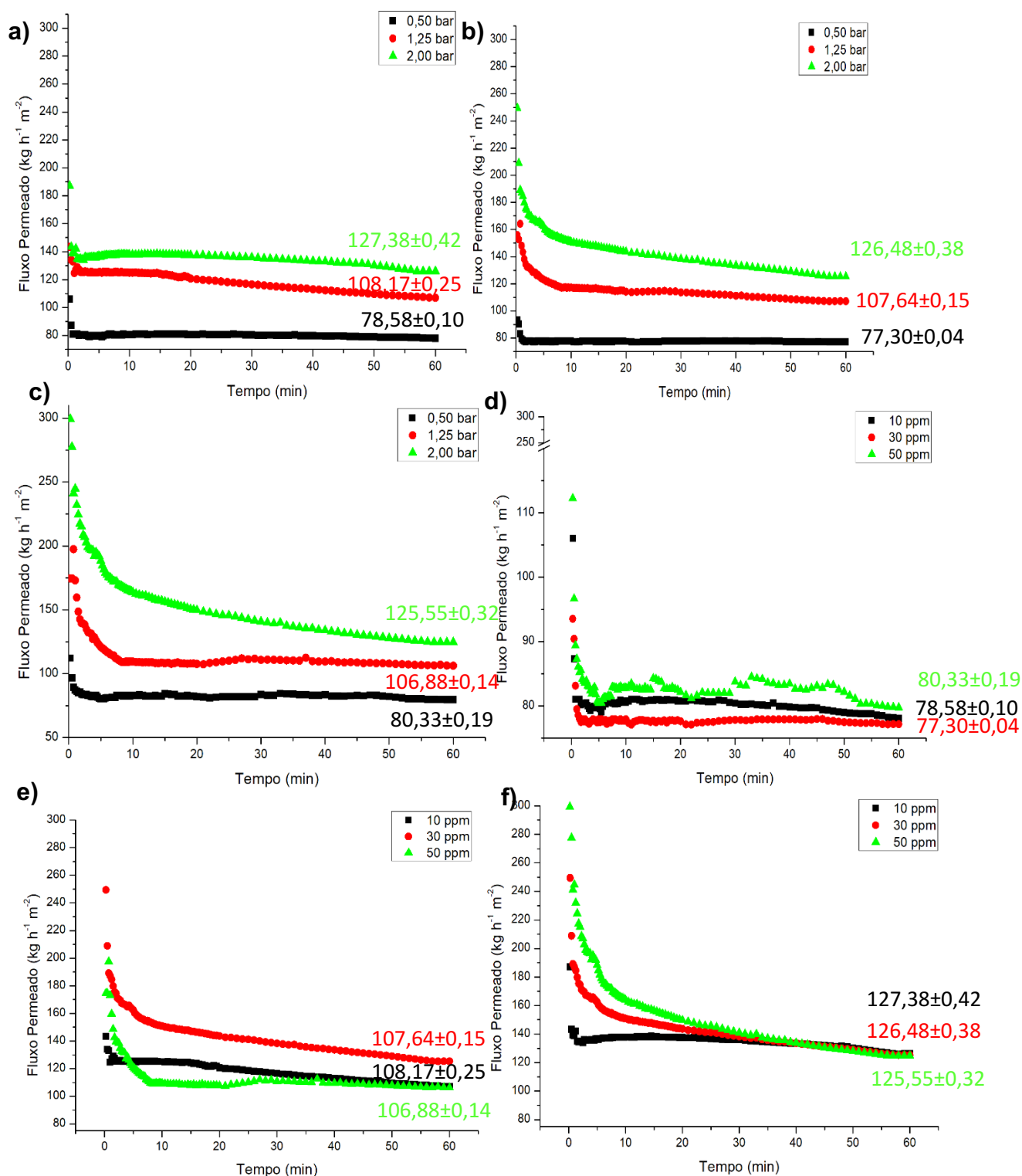
Figura 54 – Fluxo permeado estabilizado de retenção do ibuprofeno da membrana M6F2



a) 10 ppm b) 30 ppm c) 50 ppm d) 0,50 bar e) 1,25 bar f) 2,00 bar

Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 55 – Fluxo permeado estabilizado de retenção do ibuprofeno da membrana M7F2



a)10ppm b) 30 ppm c) 50ppm d)0,50 bar e) 1,25 bar f) 2,00 bar

Fonte: Autoria própria (2022)

Em relação ao aumento de concentração da solução do ibuprofeno, é possível perceber que a elevação da concentração não proporcionou uma diferença significativa na remoção. No entanto, houve uma redução no fluxo permeado com o

aumento da concentração (Figura 54 e 55), indicando que o IBF retido na superfície da membrana proporcionou uma resistência adicional ao fluxo permeado. Assim, quando se utiliza a maior pressão avaliada, estas moléculas que estavam retidas na superfície da membrana são forçadas à permeação. Este comportamento pode ser observado para ambas as membranas avaliadas.

Na membrana M7F2 (Figura 55), em relação ao aumento da concentração da solução de alimentação do processo, observou-se que em pressões mais baixas (0,5 e 1,25 bar) houve um aumento de retenção gradativa, conforme aumentou-se a concentração da solução de alimentação. Estes resultados sugerem que as moléculas de ibuprofeno retidas na superfície possivelmente formam uma torta, com características de porosidade diferentes da membrana, que auxilia na retenção.

Já em pressões mais elevadas (2 bar), a remoção foi mais relevante em uma menor concentração e a retenção diminuiu em comparação à menor pressão. Sendo possível que pressões elevadas forcem a permeação das moléculas de ibuprofeno através da membrana, diminuindo a retenção do fármaco (MAJUMDAR; MISHRA; BHUNIA, 2022; HESAMPOUR *et al.*, 2008). Desta forma, a retenção com a membrana M7F2, de menor tamanho de poros (4,9 nm) e menor permeabilidade hidráulica ($29,00 \pm 0,09 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$), possivelmente foi influenciada pela formação de torta na superfície da membrana, os quais podem ser observados na Figura 55.

Comparando as duas membranas, é possível notar que a M6F2 apresentou um fluxo permeado superior e uma menor resistência ao fluxo permeado, o qual corrobora com maior tamanho dos poros (18 nm), maior permeabilidade hidráulica ($98,47 \pm 0,17 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$) e menor taxa de retenção da membrana. É possível observar que a diferença de concentração de MOF HKUST-1 em ambas as membranas, não resultou em diferenças na remoção. Como o efeito adsorptivo é dependente do tempo de contato, que neste caso não é suficiente para proporcionar tal diferença, as duas membranas apresentaram o mesmo desempenho em termos de remoção de IBF por adsorção.

Deste modo, conforme a pressão aumenta o tempo de contato é ainda menor, conseqüentemente, diminuindo a retenção do fármaco (ZHANG *et al.*, 2020). No entanto, o efeito mais significativo entre as membranas foi o diâmetro médio de poros, sendo possível uma maior retenção com um poro menor, o que corrobora com os valores de permeabilidade hidráulica apresentados pelas membranas. Deste modo, os valores encontrados com a membrana M7F2, apresentam-se mais satisfatórios.

A maior eficiência de separação foi observada na membrana M7F2, a qual apresentou uma maior retenção com uma melhor condição de operação, com uma retenção máxima de $98,79\% \pm 0,24$ na pressão de 1,25 bar e alimentação de 50 ppm. No entanto, em menores concentrações (10 ppm) foi possível reter quantidades significativas de ibuprofeno ($93,16\% \pm 0,19$ em 1,25 bar e $93,64\% \pm 0,50$ em 0,5 bar).

Deste modo, pressupõem-se que a utilização das membranas funcionalizadas apresenta resultados favoráveis, possibilitando mudanças de suas propriedades, tais como melhoramento de hidroflicidade, diminuição do *fouling*, seletividade para o ibuprofeno e aumento das capacidades adsortivas da membrana.

6 CONCLUSÃO

Na etapa de avaliação da eficiência de adsorção de ibuprofeno pelos aditivos estudados, foi observado que o tempo de duas horas foi suficiente para que ocorresse o equilíbrio da adsorção do IBF, atingindo uma maior remoção, $95,76 \pm 0,11 \text{ mg g}^{-1}$, com a MOF HKUST-1, que é superior a 90% de remoção. Os estudos termodinâmicos sugeriram que o processo é espontâneo e exotérmico, onde o principal mecanismo ocorre por meio de interações $\pi-\pi$.

Em relação à produção das membranas, conclui-se que a adição do PVP confere características de maior hidrofiliabilidade às membranas, consequentemente aumentando o seu fluxo permeado. Já a adição da MOF HKUST-1 como aditivo conferiu uma possível configuração polimérica diferente à membrana, e/ou diminuiu o tamanho dos poros e aumentou a hidrofiliabilidade das membranas, também influenciando no fluxo permeado.

As membranas produzidas apresentaram tamanho médio de poros na classe de nanofiltração, resultando em percentuais elevados de retenção do ibuprofeno (>93%), que ocorreu tanto por exclusão de tamanho como por adsorção. Ao mesmo tempo, apresentou uma elevada taxa de recuperação de fluxo (>90%), mostrando que a membrana composta por PES/PVP/MOF HKUST-1 apresenta um grande potencial para o tratamento de efluentes contendo fármacos.

Com a variação da composição da solução polimérica, foram observadas características diferentes de hidrofiliabilidade, retenção e capacidade *antifouling*, de modo que as membranas produzidas apresentaram melhores resultados em comparação com a membrana comercial, destacando-se as membranas M6F2 (15%PVP+1,5% MOF) e M7F2 (10%PVP+1% MOF), que apresentaram o melhor desempenho neste trabalho.

Os resultados apresentados em diferentes condições operacionais das membranas M6F2 e M7F2, inferem que pressões elevadas (2 bar) forcem a permeação das moléculas de ibuprofeno e, consequentemente, diminuem a retenção. No entanto, a M7F2 apresentou melhores resultados em diferentes condições de operação, com uma retenção máxima de $98,79\% \pm 0,24$ na pressão de 1,25 bar e alimentação de 50 ppm. Porém, em menores concentrações (10 ppm) foi possível reter quantidades significativas de ibuprofeno com, $93,16\% \pm 0,19$ em 1,25 bar e $93,64\% \pm 0,50$ em 0,5 bar.

Em relação à capacidade adsortiva das membranas, foi possível comprovar que grande parte da retenção ocorre por meio do efeito adsortivo apresentado nas membranas produzidas, devido à adição da MOF HKUST-1. Os resultados apresentados neste trabalho indicam que, além da exclusão por tamanho, houve a retenção do fármaco via adsorção nas membranas, alcançando uma maior retenção em relação à membrana comercial avaliada. No entanto, o efeito mais significativo foi o tamanho dos poros das membranas.

A partir dos resultados alcançados neste estudo, pode-se determinar que a funcionalização das membranas com a adição de MOF HKUST-1 confere características hidrofílicas às membranas, diminuição no *fouling* e uma elevada estabilidade térmica, podendo operar em condições de filtração de até 180°C sem sofrer decomposição. Além disso, as membranas demonstraram uma seletividade elevada para o ibuprofeno, apresentando-se como uma alternativa promissora e eficiente para a aplicação nos processos de separação contendo fármacos.

REFERÊNCIAS

- ABAZARI, R.; MAHJOUN, A. R.; SHARIATI, J. Synthesis of a nanostructured pillar MOF with high adsorption capacity towards antibiotics pollutants from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 366, n. July 2018, p. 439–451, 2019.
- ABDI, G. *et al.* Removal of dye and heavy metal ion using a novel synthetic polyethersulfone nanofiltration membrane modified by magnetic graphene oxide/metformin hybrid. **Journal of Membrane Science**, v. 552, p. 326–335, 15 abr. 2018.
- ABRADIMEX. **Relatório IQVA**. Disponível em: <http://www.abradimex.com.br/a/>. Acesso em: 28 Jun. 2021.
- AGUILAR-PÉREZ, K. M.; AVILÉS-CASTRILLO, J. I.; RUIZ-PULIDO, G. Nano-sorbent materials for pharmaceutical-based wastewater effluents - An overview. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 2, n. July, p. 100028, 2020.
- AGUILAR-ROMERO, I. *et al.* Effluent decontamination by the ibuprofen-mineralizing strain, *Sphingopyxis granuli* RW412: Metabolic processes. **Environmental Pollution**, v. 274, p. 116536, 1 abr. 2021.
- AHMAD, A. L. *et al.* PES/PVP/TiO₂ mixed matrix hollow fiber membrane with antifouling properties for humic acid removal. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, p. 100827, 1 out. 2019.
- AHMAD, A. L. *et al.* Graphene oxide-doped polymer inclusion membrane for remediation of pharmaceutical contaminant of emerging concerns: Ibuprofen. **Membranes**, v. 12, n. 1, 2022.
- AKTAR, J. Batch adsorption process in water treatment. **Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management**, p. 1–24, 1 jan. 2021.
- AL-GHAFRI, B. *et al.* Performance study of novel PES membrane using electrospray deposition method for organic contaminants separation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 186, p. 73–81, 1 out. 2022
- ALI, I. *et al.* Graphene based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater. **Environment International**, v. 127, n. March, p. 160–180, 2019.
- ALKHOUZAAM, A.; QIBLAWEY, H. Functional GO-based membranes for water treatment and desalination: Fabrication methods, performance and advantages. A review. **Chemosphere**, v. 274, p. 129853, 2021.
- ALMEIDA, A. DA S. V. DE *et al.* Adsorption of 17 α -ethinylestradiol onto a novel nanocomposite based on graphene oxide, magnetic chitosan and organoclay (GO/mCS/OC): Kinetics, equilibrium, thermodynamics and selectivity studies. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102729, 1 jun. 2022.
- ALMEIDA, H. F. D.; MARRUCHO, I. M.; FREIRE, M. G. Removal of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs from Aqueous Environments with Reusable Ionic-Liquid-

Based Systems. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2428–2436, 6 mar. 2017.

ALMEIDA, R.P. **Desenvolvimento, de Membranas Poliméricas Baseadas em Materiais Híbridos de Óxido de Grafeno e Zeólita para tratamento de águas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2021.

ALVES, M. C. P. **Ocorrência e remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas de abastecimento de água na Região Metropolitana de Belo Horizonte**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Núcleo de Pesquisas e Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2020.

AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P. *et al.* Ocorrência de diclofenaco e naproxeno em água superficial no município de Três Lagoas (MS) e a influência da temperatura da água na detecção desses anti-inflamatórios. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 3, p. 429–435, 1 maio 2017.

AMIRI, S. *et al.* Fabrication and characterization of a novel polyvinyl alcohol-graphene oxide-sodium alginate nanocomposite hydrogel blended PES nanofiltration membrane for improved water purification. **Separation and Purification Technology**, v. 250, p. 117216, 1 nov. 2020.

ANDREW LIN, K. Y.; HSIEH, Y. T. Copper-based metal organic framework (MOF), HKUST-1, as an efficient adsorbent to remove p-nitrophenol from water. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 50, p. 223–228, 1 maio 2015.

APPEL, C. *et al.* Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, n. 1–2, p. 77–93, 1 abr. 2003.

AQUINO, S. F. DE; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. 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.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio. **Físico-Química - Fundamentos, 6ª ed.** Rio de Janeiro: LTC, 2017. *E-book*. Disponível em: [https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788521634577/epubcfi/6/2\[%3Bvnd.vst.idref%3Dx01_cover.html\]!/4/2/2%4051:1](https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788521634577/epubcfi/6/2[%3Bvnd.vst.idref%3Dx01_cover.html]!/4/2/2%4051:1). Acesso em: 17 Mai. 2022.

AUSTIN, T. *et al.* Ibuprofen exposure in Europe; ePiE as an alternative to costly environmental monitoring. **Environmental Research**, v. 209, p. 112777, 1 jun. 2022

AZIM, M. M. *et al.* Modeling the solubility of non-steroidal anti-inflammatory drugs (ibuprofen and ketoprofen) in supercritical CO₂ using PC-SAFT. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 186, p. 105626, 1 jul. 2022.

BAI, K. *et al.* Membrane adsorber with hierarchically porous HKUST-1 immobilized in membrane pores by flowing synthesis. 2021.

BANDURA, L. *et al.* Adsorptive performance of fly ash-derived zeolite modified by β -cyclodextrin for ibuprofen, bisphenol A and caffeine removal from aqueous solutions – equilibrium and kinetic study. **Applied Surface Science**, v. 562, p. 150160, 1 out. 2021.

BANERJEE, P. *et al.* Application of graphene oxide nanoplatelets for adsorption of Ibuprofen from aqueous solutions: Evaluation of process kinetics and thermodynamics. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 101, p. 45–53, 1 maio 2016.

BELUCI, N.C.L. **Modificação e caracterização de membranas de micro e ultrafiltração comerciais para remoção de contaminantes em soluções aquosas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2019.

BELUCI, N. DE C. L. *et al.* Biopolymer extracted from Moringa oleifera Lam. in conjunction with graphene oxide to modify membrane surfaces. **Environmental technology**, v. 41, n. 23, p. 3069–3080, 14 out. 2020.

BHATTACHARJEE, C.; SAXENA, V. K.; DUTTA, S. Fruit juice processing using membrane technology: A review. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 43, p. 136–153, 1 out. 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Alterada pelas resoluções CONAMA n° 393/2007, n° 397/2008, n° 410/2009 e n° 430/2011. Brasília: Casa Civil, 2005. Disponível em: Acesso em: 24 mar. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N° 393, de 08 de Agosto de 2007**. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Brasília: Casa Civil, 2011. Disponível em: http://conama.mma.gov.br/index.php?option=com_sisconama&view=processo&id=1835. Acesso em: 20 Mai. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N° 397, de 03 de Abril de 2008**. *Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA n° 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluente*. Brasília: Casa Civil, 2011. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=108783>. Acesso em: 20 Mai. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N° 410, de 04 de Maio de 2009**. *Prorroga o prazo para complementação das condições e padrões de lançamento de efluentes, previsto no art. 44 da Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, e no art. 3º da Resolução n° 397, de 3 de abril de 2008*. Brasília: Casa Civil, 2011. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=111073>. Acesso em: 20 Mai. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N° 430, de 13 de Maio de 2011**. *Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA*. Brasília: Casa Civil, 2011. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>. Acesso em: 6 Ago. 2022.

BINAEIAN, E. *et al.* Ibuprofen uptake through dimethyl ethylenediamine modified MOF: optimization of the adsorption process by response surface methodology technique. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 43, n. 1, p. 1–14, 2021.

BITTENCOURT, C; PAULA, M.A.S. **Tratamento de Água e Efluentes de Saneamento Ambiental e Gestão de Recursos Hídricos**. 1ªEd. São Paulo: Érica, 2014.

BOER, L.C. *et al.* **Appellants, v. Borg-warner Corporation; Richard G. Sholley and Helen S. Sholley, His Wife, Appellants, 364 F.2d 907 (3d Cir. 1966) :: Justia**. Disponível em: <https://law.justia.com/cases/federal/appellate-courts/F2/364/907/316991/>. Acesso em: 14 ago. 2022.

BOOR, L.S. *et al.* Fabrication and characterization of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) electrospun membranes for direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 428, p. 104–115, 1 fev. 2013.

BORGES, B.R. DOVAL, J.C.L. POMPEO, M. Capítulo 4 - Contaminantes emergentes em reservatórios: Fármacos, desreguladores endócrinos e drogas ilícitas. Aspectos da ecotoxicidade em ambientes aquáticos. São Paulo: Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, 2022.

BOURASSI, M. *et al.* Removal of Ibuprofen from Water by Different Types Membranes. **Polymers 2021, Vol. 13, Page 4082**, v. 13, n. 23, p. 4082, 24 nov. 2021.

BRUCH, L. W.; COLE, M. W.; ZAREMBA, E. **Physical adsorption : forces and phenomena**. [s.l.] Clarendon Press, 1997.

CHABA, J. M.; NOMNGONGO, P. N. Effective adsorptive removal of amoxicillin from aqueous solutions and wastewater samples using zinc oxide coated carbon nanofiber composite. **Emerging Contaminants**, v. 5, p. 143–149, 2019.

CHANG, C. C. *et al.* Asymmetric and bi-continuously structured polyethersulfone (PES) membranes with superior water flux for ultrafiltration application. **Journal of Polymer Research**, v. 29, n. 1, p. 1–10, 1 jan. 2022a.

CHANG, F. *et al.* Selective adsorption of emerging contaminants from aqueous solution using Cu-based composite by solvothermal. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1–8, 5 jan. 2022b.

CHIANG, T. C. *et al.* The effect of C60 on the ZnO-nanorod surface in organic–inorganic hybrid photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 2, p. 740–744, 1 fev. 2011.

GAO, P. X.; WANG, Z. L. Substrate Atomic-Termination-Induced Anisotropic Growth of ZnO Nanowires/Nanorods by the VLS Process. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 23, p. 7534–7537, 10 jun. 2004.

Chemicalize - Instant Cheminformatics Solutions. Disponível em: <https://chemicalize.com/app/calculation/>>. Acesso em: 14 ago. 2022.

CHRISTENSEN, P. *et al.* A retrospective quantification study of benzoic acid, ibuprofen, and mecoprop in Danish groundwater samples. **Environmental Advances**, v. 7, p. 100180, 1 abr. 2022.

CHUFA, B. M.; GONFA, B. A.; ANSHEBO, T. Y. Graphene Oxide Nanoadsorbent for the Removal of Fluoride Ion from Groundwater: Adsorbent Performance and Adsorption Mechanism. **Journal of Nanotechnology**, v. 2022, p. 1–12, 27 abr. 2022.

COSTA, E. P.; STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C. Simultaneous removal of emerging contaminants and disinfection for municipal wastewater treatment plant effluent quality improvement: a systemic analysis of the literature. **Environmental Science and Pollution Research** 2021 **28:19**, v. 28, n. 19, p. 24092–24111, 14 jan. 2021.

CNN BRASIL. Cable News Network Brasil. ANDRÉ, Natália. 2021. “Venda de ivermectina cresce 857% no último ano”. Disponível em: <https://www.cnnbrasil.com.br/saude/venda-de-ivermectina-cresce-857-no-ultimo-ano/>. Acesso em: 25 Out. 2022.

CRAN, M. *et al.* Root cause analysis for membrane system validation failure at a full-scale recycled water treatment plant. **Desalination**, v. 523, p. 115405, 1 fev. 2022.

DAMIRI, F. *et al.* Waste sludge from shipping docks as a catalyst to remove amoxicillin in water with hydrogen peroxide and ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 68, n. May, 2020.

DE CASTRO, L. V. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em filtros de polimento para tratamento de esgoto doméstico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

DE ASSIS, L. K. *et al.* Adsorption capacity comparison between graphene oxide and graphene nanoplatelets for the removal of coloured textile dyes from wastewater. **Environmental Technology**. 41, n. 18, p. 2360–2371, 10 ago. 2019.

DMITRIEVA, E. S. *et al.* Polymeric Membranes for Oil-Water Separation: A Review. **Polymers**, v. 14, n. 5, p. 1–25, 2022.

ESSAWY, A. A.; ALI, A. E. H.; ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. Application of novel copolymer-TiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2–3, p. 547–552, 15 set. 2008.

FARAH, A.; NAJAFPOUR, G. D.; GHOREYSHI, A. Enhanced Ethanol Separation by Corona-Modified Surface MWCNT Composite PDMS/PES.PVP Membrane. **JOM**, v. 71, n. 1, p. 285–293, 1 jan. 2019.

FILHO, A. N. D. **Avaliação do potencial adsorptivo de mesocarpo de coco na remoção de corante vermelho reativo 195 em efluentes aquosos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2018.

FIORENTIN-FERRARI, L. D. *et al.* Fabrication and characterization of polysulfone and polyethersulfone membranes applied in the treatment of fish skin tanning effluent. **Journal of Cleaner Production**, v. 294, 20 abr. 2021.

FRAGA, T. J. M. *et al.* FUNCTIONALIZED GRAPHENE-BASED MATERIALS AS INNOVATIVE ADSORBENTS OF ORGANIC POLLUTANTS: A CONCISE OVERVIEW. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 1, p. 1–31, 15 jul. 2019.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, 1906.

GAO, C. M. *et al.* Development of hydrophilic PES membranes using F127 and HKUST-1 based on the RTIPS method: Mitigate the permeability-selectivity trade-off. **Environmental Research**, v. 196, 1 maio 2021.

GINTER, D. M.; BELL, A. T.; RADKE, C. J. The effects of gel aging on the synthesis of NaY zeolite from colloidal silica. **Zeolites**, v. 12, n. 6, p. 742–749, 1 jul. 1992.

GOEDERT, B. C. **Biossorção do corante têxtil reativo azul 5g comparando resíduos industriais casca de soja e serragem**. 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2017.

GHOLAMI, F. *et al.* TMU-5 metal-organic frameworks (MOFs) as a novel nanofiller for flux increment and fouling mitigation in PES ultrafiltration membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 194, p. 272–280, 3 abr. 2018.

GOMES, M. L. P. C. SOUZA, S.V.C. Validação de método para determinação de resíduos de amoxicilina aplicado à validação de limpeza em indústria farmacêutica de penicilínicos. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 972–977, 2010.

GONZALEZ, G.; SAGARZAZU, A.; ZOLTAN, T. Influence of Microstructure in Drug Release Behavior of Silica Nanocapsules. **Journal of Drug Delivery**, v. 2013, p. 1–8, 6 ago. 2013.

GOSSET, A. *et al.* Ecotoxicological risk assessment of contaminants of emerging concern identified by “suspect screening” from urban wastewater treatment plant effluents at a territorial scale. **Science of The Total Environment**, v. 778, p. 146275, 15 jul. 2021.

GOU, Y. *et al.* Incorporation of open-pore MFI zeolite nanosheets in polydimethylsiloxane (PDMS) to isomer-selective mixed matrix membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 315, p. 110930, 1 fev. 2021.

GUERRA, A.C.S.; ANDRADE, M.B.A.; SANTOS, T.R.T.; BERGAMASCO, R. **Estudo da adsorção de ibuprofeno em meio aquoso utilizando óxido de grafeno como adsorvente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2019.

GRACIN, S.; RASMUSON, Å. C. Solubility of phenylacetic acid, p-hydroxyphenylacetic acid, p-aminophenylacetic acid, p-hydroxybenzoic acid, and ibuprofen in pure solvents. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 47, n. 6, p. 1379–1383, nov. 2002.

HABERT, A.C; BORGES, C.P; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. E-book. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=en&lr=&id=P-7kje1EincC&oi=fnd&pg=PA5&dq=membrana+polim%C3%A9rica+para+processes+d e+micro+e+ultra+ filtração & ots = 0HI5k6BaD5 & sig = 033fykjPuAPniKisTqjJ # v = onepage & q & f = false>. Acesso em: 20 mai. 2021.

HENDON, C. H.; WALSH, A. Chemical principles underpinning the performance of the metal–organic framework HKUST-1. **Chemical Science**, v. 6, n. 7, p. 3674–3683, 15 jun. 2015.

HESAMPOUR, M.; KRZYZANIAK, A.; NYSTROM, M. The influence of different factors on the stability and ultrafiltration of emulsified oil in water. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 199-208, 2008.

HICHINGS, A.; LONSDALE, D.; BURRAGE, D.; BACKER, E. **Top 100 medicamentos: Farmacologia Clínica e Prescrição Prática**. Tradução de Aldacilene Souza Silva, Danuza Pinheiro Bastos Garcia de Mattos, Ione Araújo Ferreira. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2017.

HO, C. C.; SU, J. F. Boosting permeation and separation characteristics of polyethersulfone ultrafiltration membranes by structure modification via dual-PVP pore formers. **Polymer**, v. 241, p. 124560, 15 fev. 2022.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1 jul. 1999.

HO, W; SIRKAR, K. **Membrane handbook**. New York: Springer Science & Business Media, 2012.

HOMEM, N. C. *et al.* Surface modification of a polyethersulfone microfiltration membrane with graphene oxide for reactive dyes removal. **Applied Surface Science**, v. 486, p. 499–507, 30 ago. 2019.

HOWE, K.J *et al.* **Princípios de Tratamento de Água**. São Paulo: Cengage Learning Brasil, 2017. E-book. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788522124084/cfi/293!/4/2@100:0.00>. Acesso em: 20 abr. 2021.

HOSTERT, L. **CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Cu-K2O/MXOY-Nb2O5 (M=Ce, La e Al)**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Curso de Bacharelado e Licenciatura em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

IMANIPOOR, J. *et al.* Adsorption and Desorption of Amoxicillin Antibiotic from Water Matrices Using an Effective and Recyclable MIL-53(Al) Metal-Organic Framework Adsorbent. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 66, n. 1, p. 389–403, 2021.

IOVINO, P. *et al.* Degradation of Ibuprofen in Aqueous Solution with UV Light: the Effect of Reactor Volume and pH. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 6, p. 1–9, 1 jun. 2016.

ISINKARALAR, K.; GULLU, G.; TURKYILMAZ, A. Experimental study of formaldehyde and BTEX adsorption onto activated carbon from lignocellulosic biomass. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1–11, 11 jan. 2022.

JAFARI, K.; HEIDARI, M.; RAHMANIAN, O. Wastewater treatment for Amoxicillin removal using magnetic adsorbent synthesized by ultrasound process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 45, n. March, p. 248–256, 2018.

JALALI, A. *et al.* Preparation and characterization of novel microporous ultrafiltration PES membranes using synthesized hydrophilic polysulfide-amide copolymer as an additive in the casting solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 228, p. 1–13, 1 jul. 2016.

JIANG, G. *et al.* TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants. **Carbon**, v. 49, n. 8, p. 2693–2701, 1 jul. 2011.

JOHARI, N. A. *et al.* Polyethersulfone ultrafiltration membrane incorporated with ferric-based metal-organic framework for textile wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 270, p. 118819, 1 set. 2021.

JORGENSEN, M. K. *et al.* High performance ultra- and nanofiltration removal of micropollutants by cyclodextrin complexation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 188, p. 694–703, 1 dez. 2022.

JUNAIDI, N. F. D. *et al.* Effect of graphene oxide (GO) and polyvinylpyrrolidone (PVP) additives on the hydrophilicity of composite polyethersulfone (PES) membrane. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 15, n. 3, p. 361–366, 25 jun. 2019.

KANNO, M. *et al.* Synthesis of a metal–organic framework by plasma in liquid to increase reduced metal ions and enhance water stability. **RSC Advances**, v. 11, n. 37, p. 22756–22760, 28 jun. 2021.

KAR, P. *et al.* Semiconductor based photocatalysts for detoxification of emerging pharmaceutical pollutants from aquatic systems: A critical review. **Nano Materials Science**, v. 3, n. 1, p. 25–46, 2021.

KHALID, K. *et al.* Comparative Adsorption of Methylene Blue Dye on Hexane-Washed and Xanthated Spent Grated Coconut (*Cocos nucifera* L.): Isotherms, Thermodynamics, and Mechanisms. **Journal of Ecological Engineering**, v. 23, n. 3, p. 1–11, 2022.

KHALIL, A. M. E. *et al.* Nanostructured porous graphene for efficient removal of emerging contaminants (pharmaceuticals) from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 398, p. 125440, 15 out. 2020.

KHALIL, K. M. S. *et al.* Nanostructured P-doped activated carbon with improved mesoporous texture derived from biomass for enhanced adsorption of industrial cationic dye contaminants. **Materials Chemistry and Physics**, v. 282, p. 125881, 15 abr. 2022.

KIM, S. *et al.* Application of a Ti₃C₂TX MXene-Coated Membrane for Removal of Selected Natural Organic Matter and Pharmaceuticals. **ACS ES&T Water**, v. 1, n. 9, p. 2164–2173, 10 set. 2021.

KIM, Sewoon *et al.* A metal organic framework-ultrafiltration hybrid system for removing selected pharmaceuticals and natural organic matter. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 382, p. 122920, 2020. Disponível em: Acesso at: 23 Apr. 2022.

KILIKIAN; B.V.; PESSOA, A. **Purificação de produtos biotecnológicos : operações e processos com aplicação** 2. ed. – São Paulo: Blucher, 2020.

KOURDE-HANAFI, Y. *et al.* Influence of PVP content on degradation of PES/PVP membranes: Insights from characterization of membranes with controlled composition. **Journal of Membrane Science**, v. 533, p. 261–269, 1 jul. 2017.

KUSWORO, T. D. *et al.* Performance evaluation of modified nanohybrid membrane polyethersulfone-nano ZnO (PES-nano ZnO) using three combination effect of PVP, irradiation of ultraviolet and thermal for biodiesel purification. **Renewable Energy**, v. 148, p. 935–945, 1 abr. 2020.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, v. 24, p. 1-39, 1898.

LAHNAFI, A. *et al.* Hydrothermal synthesis of zeolite A and Y membrane layers on clay flat disc support and their potential use in the decontamination of water polluted with toxic heavy metals. **Desalination and Water Treatment**, v. 182, p. 175–186, 1 abr. 2020.

LI, Y. *et al.* Mass transfer enhancement for rapid, selective extraction of pharmaceuticals by enlarging the microporous on isostructural zeolitic imidazolate Framework-8. **Separation and Purification Technology**, v. 293, p. 121102, 15 jul. 2022.

LIANG, C. Y. *et al.* A comparison on gas separation between PES (polyethersulfone)/MMT (Na-montmorillonite) and PES/TiO₂ mixed matrix membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 92, p. 57–63, 18 maio 2012.

LIMA, D. R. S. *et al.* Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1043–1054, 1 nov. 2017.

LIN, Y. *et al.* Development of an HKUST-1 Nanofiller-Templated Poly(ether sulfone) Mixed Matrix Membrane for a Highly Efficient Ultrafiltration Process. **ACS Applied**

Materials & Interfaces, v. 11, n. 20, p. 18782–18796, 22 maio 2019.

LIU, H. *et al.* Decontamination of ibuprofen micropollutants from water based on visible-light-responsive hybrid photocatalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 2, p. 107154, 1 abr. 2022.

LIU, L. *et al.* Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water. **Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization**, p. 83–147, 1 jan. 2019.

LIU, S. H.; TANG, W. T.; CHOU, P. H. Microwave-assisted synthesis of triple 2D g-C₃N₄/Bi₂WO₆/rGO composites for ibuprofen photodegradation: Kinetics, mechanism and toxicity evaluation of degradation products. **Chemical Engineering Journal**, v. 387, p. 124098, 1 maio 2020.

LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of antibiotics in brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, n. 3, p. 385–393, 10 abr. 2011.

LOPES, F. L. G. *et al.* Avaliação de fenômenos redutores do fluxo de permeado em microfiltrações do suco do abacaxi (*Ananas comosus* L. Merrill). **Exacta**, v. 5, n. 2, p. 329–334, 2007.

LOVINO, P. *et al.* Degradation of Ibuprofen in Aqueous Solution with UV Light: the Effect of Reactor Volume and pH. **Water, Air, & Soil Pollution** 2016 227:6, v. 227, n. 6, p. 1–9, 25 maio 2016.

MAJUMDAR, Ria; MISHRA, Umesh; BHUNIA, Biswanath. Advanced Functional Membranes for Microfiltration and Ultrafiltration. **Materials Research Foundations**, [s. l.], v. 120, p. 43–71, 2022.

MOHAMMADNEZHAD, F.; FEYZI, M.; ZINADINI, S. A novel Ce-MOF/PES mixed matrix membrane; synthesis, characterization and antifouling evaluation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 99–111, 25 mar. 2019.

MAHMOODI, N. M.; ABDI, J. Nanoporous metal-organic framework (MOF-199): Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of Basic Blue 41. **Microchemical Journal**, v. 144, p. 436–442, 2019.

MAKHETHA, T. A.; MOUTLOALI, R. M. Stable zeolitic imidazolate framework-8 supported onto graphene oxide hybrid ultrafiltration membranes with improved fouling resistance and water flux. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 1, p. 100005, 15 set. 2020.

MANO, E.B. **Polímeros como materiais de engenharia**. 8ªed: Edgard Blücher, 2019.

MAROOFI, S. M.; MAHMOODI, N. M. Zeolitic imidazolate framework-polyvinylpyrrolidone-polyethersulfone composites membranes: From synthesis to the detailed pollutant removal from wastewater using cross flow system. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 572, p. 211–220, 5 jul. 2019.

- MARYAM, B. *et al.* A study on behavior, interaction and rejection of Paracetamol, Diclofenac and Ibuprofen (PhACs) from wastewater by nanofiltration membranes. **Environmental Technology and Innovation**, v. 18, 1 maio 2020.
- MELO, D. *et al.* **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. 2 ed. Fortaleza: Imprensa universitária: Fortaleza, 2020.
- MESTRE, A. S. *et al.* Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. **Carbon**, v. 45, n. 10, p. 1979–1988, set. 2007.
- METCALF, Eddy. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.
- MISRAN, E. *et al.* Banana stem based activated carbon as a low-cost adsorbent for methylene blue removal: Isotherm, kinetics, and reusability. **Alexandria Engineering Journal**, v. 61, n. 3, p. 1946–1955, 1 mar. 2022.
- MONDAL, M.; DE, S. Characterization and antifouling properties of polyethylene glycol doped PAN-CAP blend membrane. **RSC Advances**, v. 5, n. 49, p. 38948–38963, 2015.
- MODI, A.; BELLARE, J. Amoxicillin removal using polyethersulfone hollow fiber membranes blended with ZIF-L nanoflakes and cGO nanosheets: Improved flux and fouling-resistance. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103973, 1 ago. 2020.
- MOHAMMADNEZHAD, F.; FEYZI, M.; ZINADINI, S. A novel Ce-MOF/PES mixed matrix membrane; synthesis, characterization and antifouling evaluation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 99–111, 25 mar. 2019.
- MONDAL, N.K.; PLATOS, J.; SNASEL, V.; KROMER, P. (ed.). *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*. Academic Press, 2020. 1 ed, cap. 1, p. 1-24. DOI: 10.1016/B978-0-12-819671-7.00001-4.
- MONTGOMERY, D. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 7ª ed, LTC, 2021. *E-book*. Disponível em: [https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788521637448/epubcfi/6/16\[%3Bvnd.vst.idref%3Dcontents\]!/4/516/2](https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788521637448/epubcfi/6/16[%3Bvnd.vst.idref%3Dcontents]!/4/516/2). Acesso em: 7 Dez. 2021.
- MOREIRA, Michel. Poluição ambiental causada por fármacos para usos humanos e veterinários. **Revista Acadêmica Oswaldo Cruz**, 2016.
- MOSHE, S. BEN; FURMAN, A. Real-time monitoring of organic contaminant adsorption in activated carbon filters using spectral induced polarization. **Water Research**, v. 212, p. 118103, 1 abr. 2022.
- MULDER, M. *Basic Principles of membrane technology*. Londres: Kluwer academic publishers, 1996.
- NADDEO, V. *et al.* Removal of contaminants of emerging concern from real wastewater by an innovative hybrid membrane process – UltraSound, Adsorption, and Membrane ultrafiltration (USAMe®). **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 68, n. June, p. 105237, 2020.

NADOUR, M.; BOUKRAA, F.; BENABOURA, A. Removal of Diclofenac, Paracetamol and Metronidazole using a carbon-polymeric membrane. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103080, 1 jun. 2019.

NADY, N. *et al.* Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification. **Desalination**, v. 275, n. 1–3, p. 1–9, 15 jul. 2011.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C. A.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

OLIVEIRA, F. F. DE *et al.* Reactive Adsorption of Parabens on Synthesized Micro-And Mesoporous Silica from Coal Fly Ash: PH Effect on the Modification Process. **ACS Omega**, v. 5, n. 7, p. 3346–3357, 25 fev. 2020.

PACHECO, I.S. **Remoção dos contaminantes emergentes diclofenaco e ibuprofeno por adsorção em argilas aniônicas**: processo em batelada. Trabalho de Conclusão de Curso (Gradação em Engenharia Ambiental) – Programa de Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

PAROLINI, M. Toxicity of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) acetylsalicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: A review. **The Science of the total environment**, v. 740, 20 out. 2020.

PASETA, L. *et al.* 110th Anniversary: Polyamide/Metal-Organic Framework Bilayered Thin Film Composite Membranes for the Removal of Pharmaceutical Compounds from Water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 10, p. 4222–4230, 2019.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning Brasil, 2016.

PEÑA-VELASCO, G. *et al.* Iron metal-organic framework supported in a polymeric membrane for solid-phase extraction of anti-inflammatory drugs. **Analytica Chimica Acta**, v. 1136, p. 157–167, 1 nov. 2020.

POLETTI, P. **CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIAMIDA 66 PREPARADAS PELO MÉTODO DE INVERSÃO DE FASES**. Dissertação (Mestrado em Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade de Caixias do Sul, Caixias do sul, 2010.

POPOOLA, L. T. *et al.* Adsorptive removal of heavy metals from oil well produced water using citrullus lanatus peel: Characterization and optimization. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 39, p. 19–27, 1 jan. 2022.

PRINCE, J. A. *et al.* Ultra-wetting graphene-based PES ultrafiltration membrane – A novel approach for successful oil-water separation. **Water Research**, v. 103, p. 311–318, 15 out. 2016.

PROPEQ. **Como tratar resíduos e efluentes industriais de forma adequada**. Disponível em: https://propeq.com/residuos-industriais/?gclid=CjwKCAjwieuGBhAsEiwA1Ly_ncOJbINjFwS5EKDJnZBNh3F6bMwJz_40suTVkB0KErSUFy280K24AhoCF5EQAvD_BwE. Acesso em: 28 Jun. 2021.

PUBCHEM. **Ibuprofen**. Disponível em:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3672#section=Odor>. Acesso em: 25 Abr. 2022.

PUCCA, P.T.P. **Produção e caracterização de membranas de microfiltração e ultrafiltração pelo método de inversão de fases, utilizando polisulfona como matéria-prima**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

QALYOUBI, L.; AL-OTHMAN, A.; AL-ASHEH, S. Recent progress and challenges of adsorptive membranes for the removal of pollutants from wastewater. Part II: Environmental applications. Case Studies in **Chemical and Environmental Engineering**, v. 3, p. 100102, 1 jun. 2021.

QIU, Y. W. *et al.* Bioaccumulation of trace metals in farmed fish from South China and potential risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 3, p. 284–293, 1 mar. 2011.

QUINTELAS, C. *et al.* Degradation of widespread pharmaceuticals by activated sludge: Kinetic study, toxicity assessment, and comparison with adsorption processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, p. 101061, 1 fev. 2020.

RAFIEIAN, F. *et al.* Polyethersulfone membrane embedded with amine functionalized microcrystalline cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 4444–4454, 1 dez. 2020.

RAMÍREZ, A. A. C. *et al.* Selective adsorption of aqueous diclofenac sodium, naproxen sodium, and ibuprofen using a stable Fe₃O₄-FeBTC metal-organic framework. **Materials**, v. 14, n. 9, p. 2293–2293, 1 maio 2021.

RAY, S. S.; GUSAIN, R.; KUMAR, N. Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics. **Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification**, p. 101–118, 2020.

REVATHI, S.; JEYANTHI, J.; SUGANYA, R. Phosphating process effluent treatment using activated carbon made from coco pod husk and custard apple seed. **Materials Today: Proceedings**, 7 maio 2022.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. **The engineering of Pt/carbon catalyst preparation**. Disponível em: https://amrel.bioe.uic.edu/NSFREU2004/Reports2004/Jaime%20Robles_Final%20Report.pdf. Acesso at: 26 Apr. 2022.

REYNOLDS, T.; RICHARDS, P. **Unit Operations and Processes in Environmental Engineering**. Boston: PWS Publishing Company, 1995.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Experimental design and process optimization**. Oakville, MO, USA: Apple Academic Press, 2014.

ROGINSKY, S. Z., ZELDOVICH, J. **An equation for the kinetics of activated adsorption**. USSR: **Acta Physicochim**, 1984.

ROSMAN, N. *et al.* Ibuprofen removal through photocatalytic filtration using antifouling PVDF- ZnO/Ag₂CO₃/Ag₂O nanocomposite membrane. **Materials Today**:

Proceedings, v. 42, p. 69–74, 1 jan. 2021.

RUTHVEN, M.D. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAMARI, M. *et al.* Designing of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration (UF) membrane with thermal stability and high fouling resistance using melamine-modified zirconium-based metal-organic framework (UiO-66-NH₂/MOF). **Separation and Purification Technology**, v. 251, p. 117010, 15 nov. 2020.

SAMUEL, M. S. *et al.* Removal of environmental contaminants of emerging concern using metal-organic framework composite. **Environmental Technology & Innovation**, v. 25, p. 102216, 1 fev. 2022.

SARANYA, R.; BERIL, J. S.; MOHAN, D. Effects of polymer blend composition on membrane properties and separation performance of PEES/PEI blend membrane. **High Performance Polymers**, v. 29, n. 4, p. 467–475, 2017.

SELLAOUI, L. *et al.* Trapping of Ag⁺, Cu²⁺, and Co²⁺ by faujasite zeolite Y: New interpretations of the adsorption mechanism via DFT and statistical modeling investigation. **Chemical Engineering Journal**, v. 420, p. 127712, 15 set. 2021.

SHAKAK, M. *et al.* Synthesis and characterization of nanocomposite ultrafiltration membrane (PSF/PVP/SiO₂) and performance evaluation for the removal of amoxicillin from aqueous solutions. **Environmental Technology & Innovation**, v. 17, p. 100529, 1 fev. 2020.

SCHMOELLER, M.P. **Avaliação da retenção de microcistinas em solução aquosa através da aplicação de membranas de ultrafiltração**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

SHUKLA, A. K. *et al.* A highly permeable zinc-based MOF/polyphenylsulfone composite membrane with elevated antifouling properties. **Chemical Communications**, v. 56, n. 39, p. 5231–5234, 14 maio 2020.

SIARA, S. *et al.* ZnAl₂O₄ supported on lychee-biochar applied to ibuprofen photodegradation. **Materials Research Bulletin**, v. 145, p. 111530, 1 jan. 2022.

SILVA, L.J.S. **Modelagem matemática do processo de adsorção em carvão ativado de compostos orgânicos solúveis presentes em água produzida**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2022.

SMILJANIĆ, D. *et al.* Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from water by zeolite-rich composites: The interference of inorganic anions on the ibuprofen and naproxen adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 286, p. 112168, 15 maio 2021.

SONG, Y. *et al.* Quaternized carbon-based nanoparticles embedded positively charged composite membranes towards efficient removal of cationic small-sized contaminants. **Journal of Membrane Science**, v. 630, p. 119332, 15 jul. 2021.

- SOTTO, A. *et al.* Preparation and characterization of MOF-PES ultrafiltration membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 21, 5 jun. 2015.
- SOUZA, J. E. S. DE *et al.* Zinc oxide polymeric nanocomposite membranes for wastewater treatment: Literature review. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 8, p. e46510817402–e46510817402, 16 jul. 2021.
- SRUTHI, L.; JANANI, B.; SUDHEER KHAN, S. Ibuprofen removal from aqueous solution via light-harvesting photocatalysis by nano-heterojunctions: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 279, p. 119709, 15 dez. 2021.
- STRATHMANN, H. **Ion-exchange membrane separation processes**. Elsevier, 2004.
- STRATHMANN, H. Membrane separation processes: Current relevance and future opportunities. **AIChE Journal**, v. 47, n. 5, p. 1077–1087, 1 maio 2001.
- SU, S., GUO, W., YI, C., *et al.* "Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation", **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 3, p. 469–474, 2012.
- SUN, W. *et al.* Adsorption mechanisms of ibuprofen and naproxen to UiO-66 and UiO-66-NH₂: Batch experiment and DFT calculation. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 645–653, 15 mar. 2019.
- TADINI, *et al.* **Operações unitárias na indústria de alimentos**. 1^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2019.
- TIEN, C. **Introduction to Adsorption: Basics, Analysis and Application**. Elsevier Science, 2019.
- TCHOBANOGLIOUS, G. *et al.* **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**, 5^a ed. Porto ALEGRE: AMGH, 2016. E-book Disponível em: <<https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788580555240/cfi/1159!/4/2@100:0.00>> Acesso em: 20 de abril de 2021.
- THY, L. T. M. *et al.* Preparation of magnetic manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites as efficient adsorbents towards ibuprofen. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, n. 1, p. 015012, 10 mar. 2021.
- TRAN, Thuan van *et al.* Optimization, equilibrium, adsorption behavior and role of surface functional groups on graphene oxide-based nanocomposite towards diclofenac drug. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 93, p. 137–150, 2020. Disponível em: Acesso at: 15 Apr. 2022.
- TUYEN, N. T. K. *et al.* Removal of copper (II) ion from aqueous solution using zeolite synthesized from rice husk ash: Equilibrium and kinetic study. **AIP Conference Proceedings**, v. 1878, n. li, 2017.
- ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. **Polymer**, v. 47, n. 7, p. 2217–2262, 2006.
- URSINO, C., CASTRO-MUÑOZ, R., DRIOLI, E., *et al.* "Progress of nanocomposite

membranes for water treatment", **Membranes**, v. 8, n. 2, p. 1–40, 2018.

VASCONCELOS, S. O. M. R. **Degradação do antibiótico amoxicilina em efluente de indústria farmacêutica**, Dissertação (Mestrado em Saneamento) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

VIEIRA, O., RIBEIRO, R. S., PEDROSA, M., *et al.* "Nitrogen-doped reduced graphene oxide – PVDF nanocomposite membrane for persulfate activation and degradation of water organic micropollutants", **Chemical Engineering Journal**, v. 402, n. July, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126117.

VIOTTI, P. V. *et al.* Diclofenac removal from water by adsorption on Moringa oleifera pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study. **Journal of cleaner production**, v. 219, p. 809–817, 2019.

WAHIDUZZAMAN *et al.* Fabrication of Polyacrylonitrile Nanofiber Membranes Functionalized With Metal Organic Framework for CO₂ Capturing. **ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings (IMECE)**, v. 9–2015, 7 mar. 2016.

WAN, J. J. *et al.* Preparation and characterisation of graphene oxide-enhanced poly(m-phenylene isophthalamide) ultrafiltration membrane with excellent alkali resistance. **Polymer Testing**, v. 95, 2021.

WANG, M. *et al.* Barium alginate as a skeleton coating graphene oxide and bentonite-derived composites: Excellent adsorbent based on predictive design for the enhanced adsorption of methylene blue. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 611, p. 629–643, 1 abr. 2022.

WANG, Y., ZHANG, B., YE, J., "Microstructures and toughening mechanisms of organo clay/polyethersulphone/epoxy hybrid nanocomposites", **Materials Science and Engineering**, v.528, n. 1, pp.7999– 8005, Set. 2011.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. **Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions**. Journal of the Sanitary Engineering Division. American Society of Civil Engineers, 1963.

WORRALL, S. D. *et al.* Metal-organic framework templated electrodeposition of functional gold nanostructures. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 361–369, 20 dez. 2016.

WU, T.; PRASETYA, N.; LI, K. Re-generable and re-synthesisable micro-structured MIL-53 Rachig Rings for ibuprofen removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107432, 1 jun. 2022.

WU, Z. *et al.* Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. **Water Research**, v. 67, p. 330–344, 15 dez. 2014.

XU, X. *et al.* A novel phosphoric acid doped poly(ethersulphone)-poly(vinyl pyrrolidone) blend membrane for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 286, p. 458–463, 15 jul. 2015.

ZAGHO, M. M. *et al.* A review on recent advances in CO₂ separation using zeolite

and zeolite-like materials as adsorbents and fillers in mixed matrix membranes (MMMs). **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 6, n. January, p. 100091, 2021.

YANG, Mei *et al.* Preparation of graphene oxide modified poly(m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane with improved water flux and antifouling property. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 394, p. 149–159, 2017.

YAZDNIAN, M.; Briggs, K.; JANKOVSKY, C.; HAWI, A. **Pharm. Res.** 2004, 21, 293-299.

YOU, M. *et al.* Adsorption of antibiotics onto graphene oxide imparts their antagonistic effects on *Synechocystis* sp.: model development and proteomic analysis. **Environmental Science: Nano**, v. 9, n. 1, p. 243–253, 21 jan. 2022.

YOUSEF, S. *et al.* Pyrolysis kinetic behavior and TG-FTIR-GC-MS analysis of end-life ultrafiltration polymer nanocomposite membranes. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, p. 131181, 15 jan. 2022.

YUSUEF, A. *et al.* Monitoring of emerging contaminants of concern in the aquatic environment: a review of studies showing the application of effect-based measures. **Analytical methods: advancing methods and applications**, v. 13, n. 43, p. 5120–5143, 21 nov. 2021.

ZAHOOR, M. *et al.* Removal of Doxycycline from Water using Dalbergia sissoo Waste Biomass Based Activated Carbon and Magnetic Oxide/Activated Bioinorganic Nanocomposite in Batch Adsorption and Adsorption/Membrane Hybrid Processes. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2022, p. 1–17, 17 mar. 2022.

ZHANG, R. *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of organic dyes by ultrasonic-assisted electrospray TiO₂/graphene oxide on polyacrylonitrile/ β -cyclodextrin nanofibrous membranes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 70, n. September 2020, p. 105343, 2021.

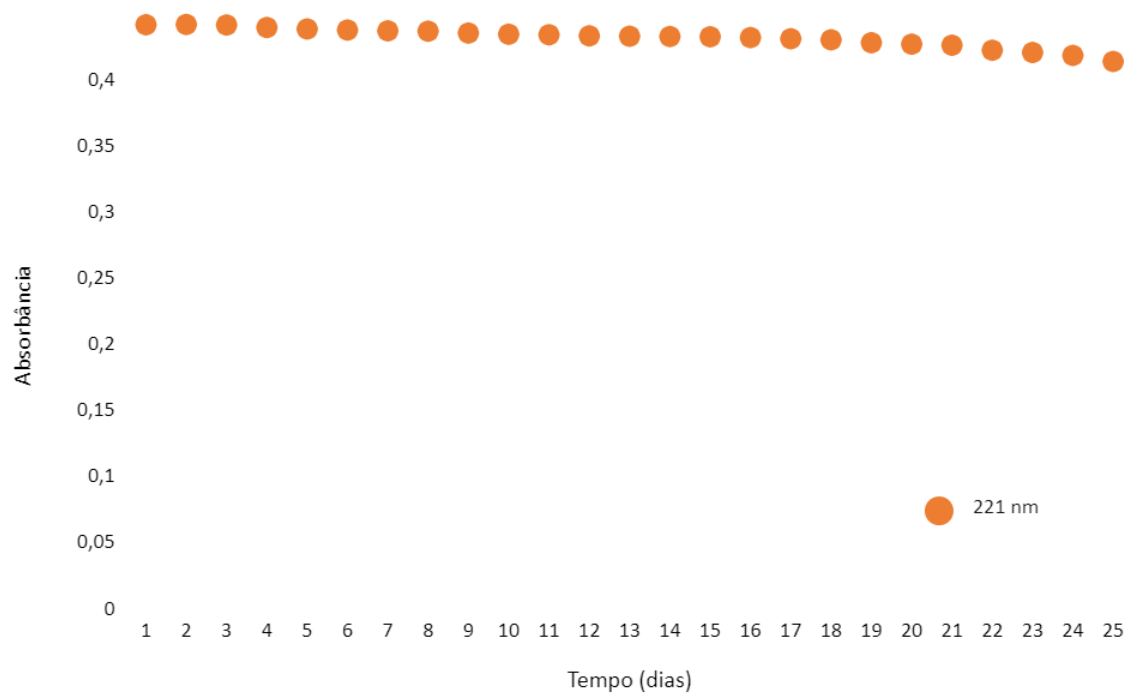
ZHANG, S. *et al.* Water-soluble MOF nanoparticles modified polyethersulfone membrane for improving flux and molecular retention. **Applied Surface Science**, v. 505, p. 144553, 1 mar. 2020.

ZHAO, S. *et al.* Improving permeability and antifouling performance of polyethersulfone ultrafiltration membrane by incorporation of ZnO-DMF dispersion containing nano-ZnO and polyvinylpyrrolidone. **Journal of Membrane Science**, v. 478, p. 105–116, 15 mar. 2015.

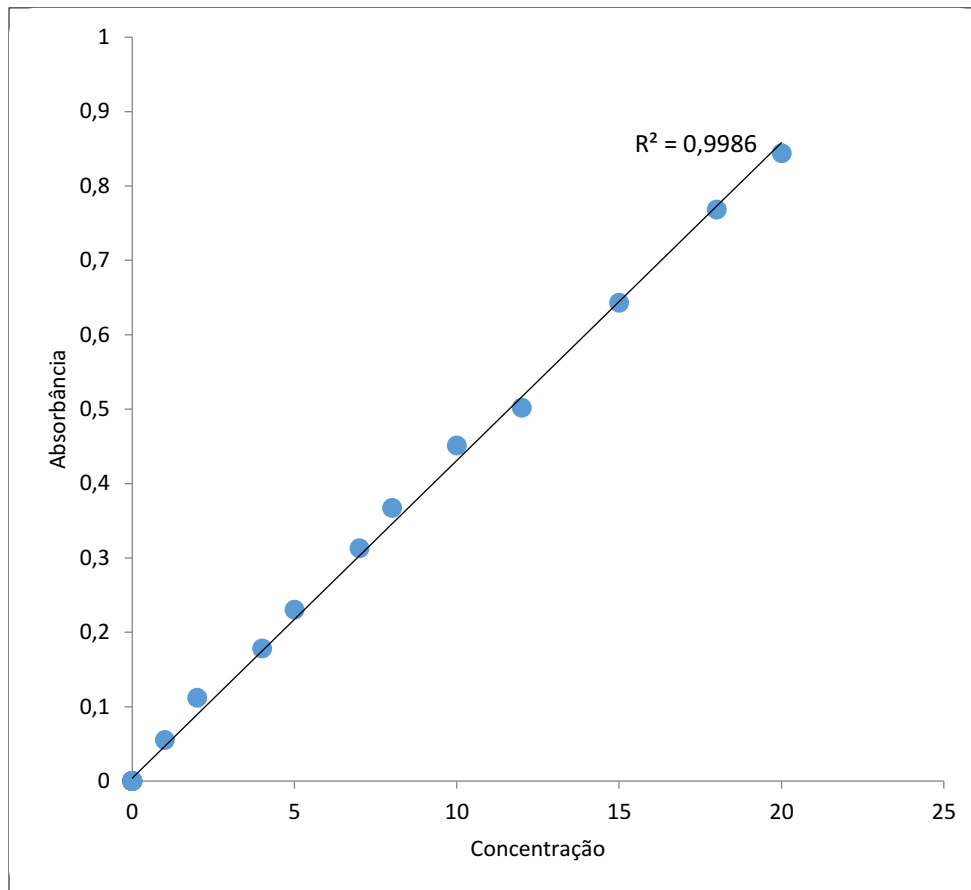
ZELINSKI, R. **Avaliação do emprego de processos de separação por membranas em uma central de tratamento de efluentes galvânicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caixias do Sul, Caixias do Sul, 2018.

ZU, D. D. *et al.* Improving hydrothermal stability and catalytic activity of metal-organic frameworks by graphite oxide incorporation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 34, p. 19910–19917, 2014.

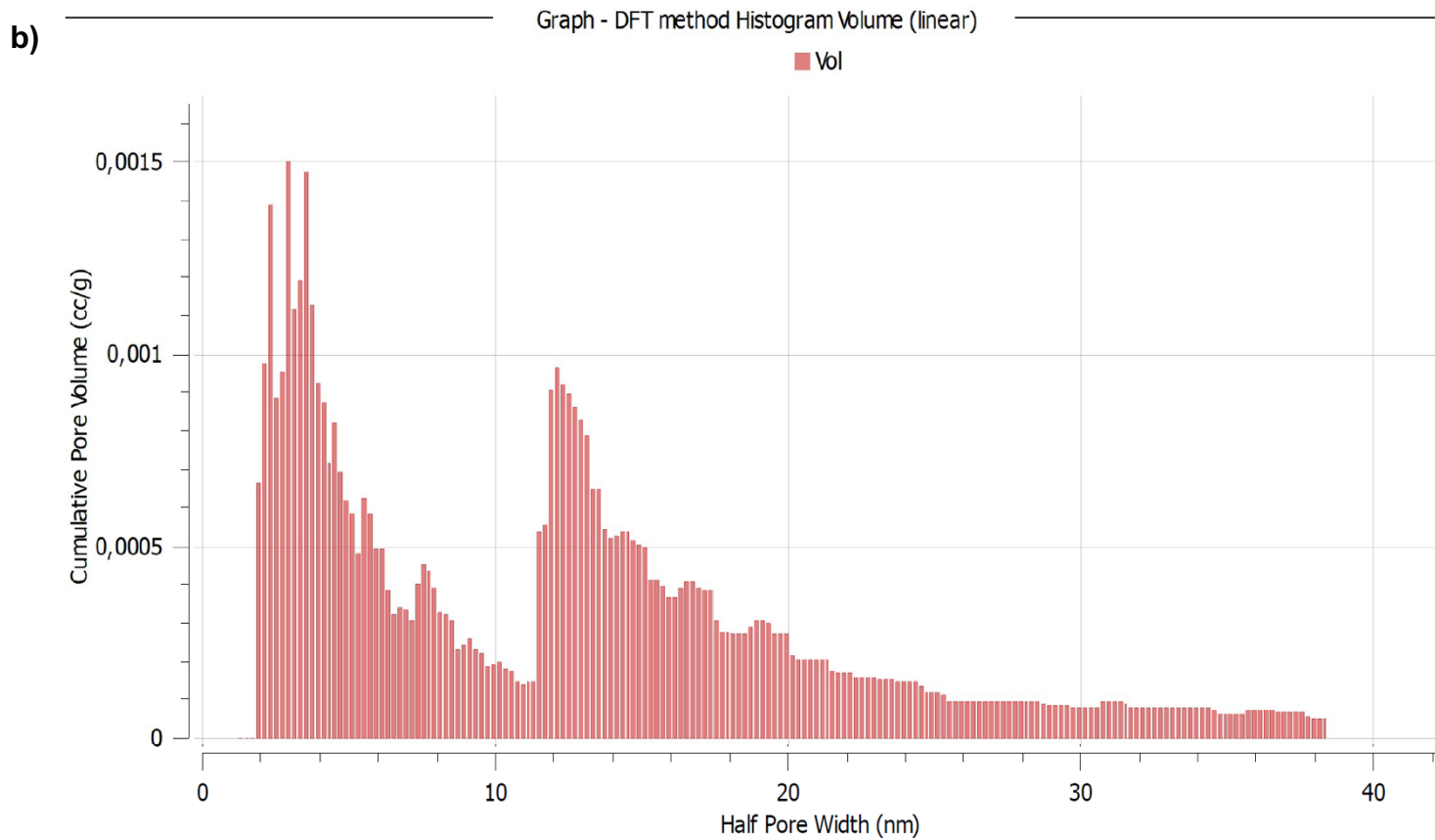
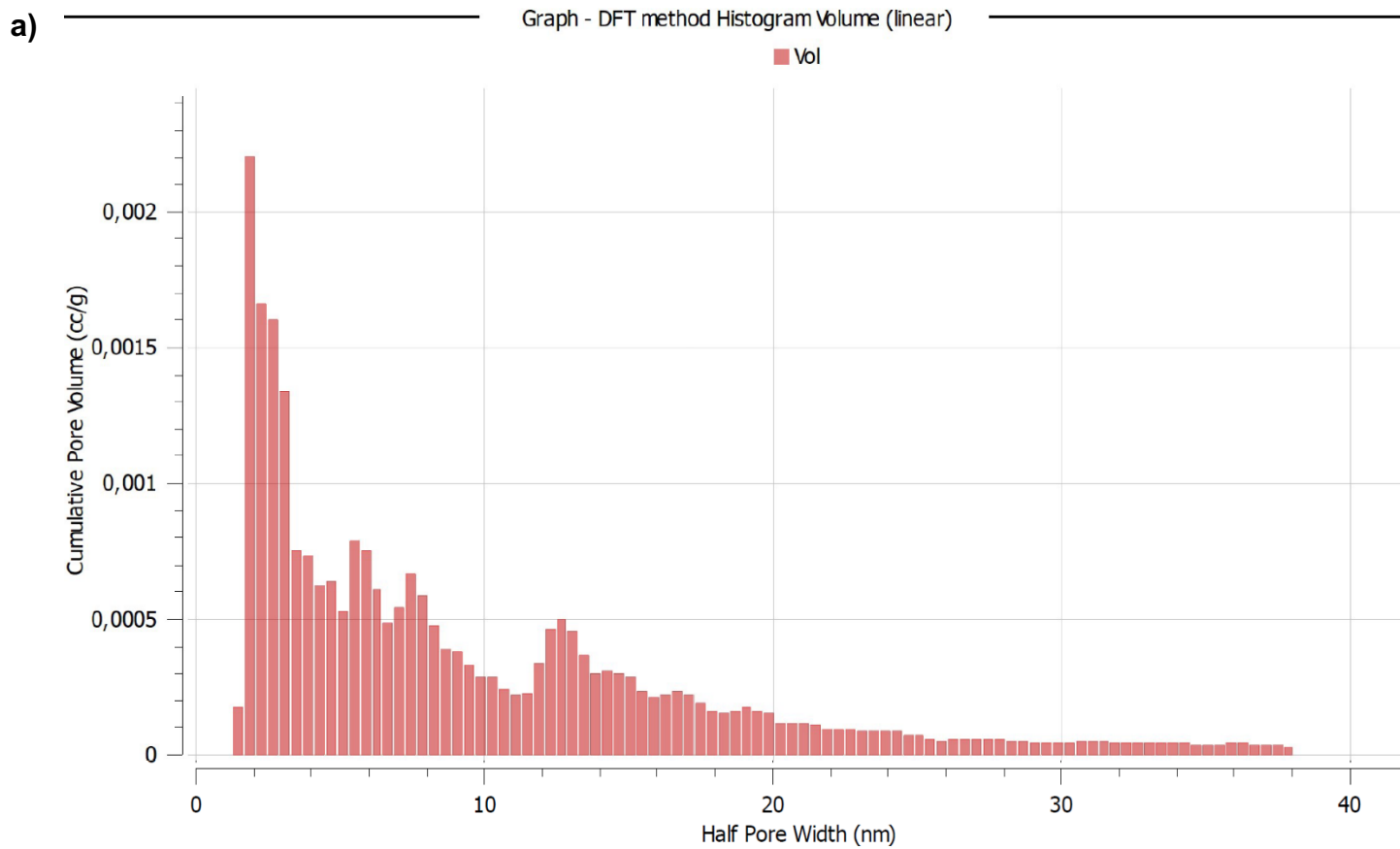
APÊNDICE A - Estudo da Estabilidade do Ibuprofeno



APÊNDICE B - Curva de Calibração



**APÊNDICE C - Histograma de Distribuição de Tamanhos de Poros a) MOF
HKUST-1 b) Zeólita Y e c) óxido de Grafeno**



c)

Graph - DFT method Histogram Volume (linear)

