

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

LARISSA CASTALDELLI GRIGOLETO

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS FUNCIONALIZADAS APLICADAS AO
TRATAMENTO DE SOLUÇÕES CONTENDO AMOXICILINA**

**APUCARANA
2022**

LARISSA CASTALDELLI GRIGOLETO

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS FUNCIONALIZADAS APLICADAS AO
TRATAMENTO DE SOLUÇÕES CONTENDO AMOXICILINA**

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

Orientador(a): Prof.^a Dra. Fernanda Lini Seixas

Coorientador(a): Prof.^a Dra. Maria Carolina Sérgio Gomes

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.



LARISSA CASTALDELLI GRIGOLETO

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS FUNCIONALIZADAS APLICADAS AO
TRATAMENTO DE SOLUÇÕES CONTENDO AMOXICILINA**

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

Data de aprovação: 20 de Dezembro de 2022

Dra. Fernanda Lini Seixas, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Maraisa Lopes De Menezes, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

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

Dr. Wardleison Martins Moreira, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

AGRADECIMENTOS

Há tantos a agradecer, portanto desejo expressar meus agradecimentos a todos que se dedicaram a mim, que participaram de forma direta ou indiretamente e contribuíram para à concretização e desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a todos os professores pelos conhecimentos transmitidos e pela contribuição, enriquecendo todo o meu processo de aprendizado.

Agradeço as minhas queridas orientadoras Fernanda e Maria Carolina, pela disponibilidade, os valiosos ensinamentos científicos e a oportunidade de trabalharmos juntas. Manifesto minha gratidão pela confiança depositada durante todo o trabalho, pela paciência e dedicação.

Agradeço a minha querida família, pelo apoio, carinho e paciência, principalmente nos momentos de minha ausência dedicada ao estudo. Em especial, agradeço a meu esposo Luiz, que sempre acreditou que iria conseguir e pelo incentivo nas horas que mais precisei.

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 a minha colega de trabalho Ana Carolina, pela sua amizade e cumplicidade neste projeto, e ao Willian por todas as suas sugestões.

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

E por fim agradeço, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) 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

Os fármacos são poluentes frequentemente encontrados em efluentes devido à sua ampla utilização para o tratamento de doenças, sendo que a maioria é adquirida facilmente em farmácias. Esses fármacos chegam aos efluentes por meio do esgoto doméstico causando o fortalecimento da resistência das bactérias e intoxicando os organismos aquáticos. Com isso, percebe-se a necessidade de pesquisas e metodologias alternativas para a remoção desses contaminantes emergentes, tal como a amoxicilina, um antibiótico de ampla utilização pela população. Neste estudo foram analisadas as capacidades de adsorção de três diferentes materiais, avaliando-se a influência do pH e temperatura na cinética e isotermas de adsorção, destaca-se entre eles a MOF HKUST-1 que apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 79 mg g^{-1} , além de atingir o equilíbrio em apenas 30 minutos. Na sequência, funcionalizou-se membranas comerciais de PES por meio da técnica de automontagem camada por camada com MOF HKUST-1, óxido de grafeno e zeólita Y e PEI, as membranas foram analisadas pelo aspecto visual, compactação, remoção da amoxicilina, *fouling*, taxa do fluxo de recuperação, MEV, FTIR, TG, pH_{pCZ} e ângulo de contato. O maior destaque foram as membranas funcionalizadas com MOF-HKUST, principalmente a membrana MP3 (membrana PES com 4 g L^{-1} MOF-HKUST 1 e $1,5 \text{ g L}^{-1}$ PEI), com retenção de amoxicilina de 91% e taxa de recuperação de fluxo de 92%. Logo, a utilização de MOF-HKUST 1 possibilitou alteração na superfície da membrana, promovendo o aumento da hidrofiliabilidade, e melhoramento das propriedades *antifouling* da membrana. A utilização de ciclos de filtração com a membrana MP3, apresentou resultados promissores, alcançando uma perda de eficiência de apenas 9% por ciclo de filtração de contaminante, sendo possível sua utilização por 4 ciclos, com uma perda total de eficiência menor que 30%. Logo, os resultados sugerem que a membrana de PES funcionalizada com MOF-HKUST-1/PEI, apresentam um grande potencial para serem aplicadas no tratamento de efluentes contendo amoxicilina.

Palavras-chave: filtração por membrana, matérias adsorventes, medicamentos.

ABSTRACT

The drugs are pollutants frequently found in effluents due to their widespread use for treating diseases or symptoms, most of them can be easily purchased in pharmacies. These drugs reach the effluents through domestic sewage causing the strengthening of bacterial resistance and intoxicating aquatic organisms. Thus, the need for research and alternative methodologies for the removal of these emerging contaminants, such as amoxicillin, an antibiotic widely used by the population becomes evident. In this study the adsorption capacities of three different composites were analyzed evaluating the influence of pH and temperature on the kinetics and isotherms of adsorption, highlighting among them the MOF HKUST-1 that showed a maximum adsorption capacity of 79 mg g⁻¹, and reached equilibrium in only 30 minutes. Next, membranes were functionalized the commercial PES membranes by layer-by-layer self-assembly technique with MOF HKUST-1, graphene oxide and zeolite Y and PEI, the membranes were analyzed for visual appearance, compaction, amoxicillin removal, fouling, recovery flux rate, SEM, FTIR, TG, pH_{pzc} and contact angle. The most outstanding were the membranes functionalized with MOF-HKUST, especially the MP3 membrane, with 91% amoxicillin retention, as well as, the highest flux recovery rate of 92%. Thus, the use of MOF-HKUST 1 allowed changes in the membrane surface, promoting increased hydrophilicity, and improved antifouling properties of the membrane. The use of filtration cycles with MP3 membrane showed promising results, reaching a loss of efficiency of only 9% per cycle of contaminant filtration, being possible its use for 4 cycles, with a total loss of efficiency less than 30%. Thus, the results suggest that the PES membrane functionalized with MOF-HKUST-1/PEI, present a great potential to be applied in the treatment of effluents containing amoxicillin.

Keywords: Membrane separation; adsorptive materials; drugs.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação do anel beta-lactâmico presente em todo o grupo	18
Figura 2 - Estrutura Geral das Penicilinas ¹⁸	
Figura 3 - Estrutura da amoxicilina	19
Figura 4 - Formas possíveis de isotermas de adsorção	24
Figura 5 - Isotermas segundo IUPAC	26
Figura 6 - Etapas da Cinética de Adsorção	28
Figura 7 - Representação esquemática e fotomicrografias ilustrativas das principais morfologias encontradas nas seções transversais de membranas	32
Figura 8 - Tamanho dos poros nos diferentes tipos de filtração	35
Figura 9 - Tipos de filtração	36
Figura 10 - Tipos de <i>fouling</i>	39
Figura 11 - Processo de automontagem por vácuo	40
Figura 12 - Processo de automontagem camada por camada	41
Figura 13 - Hidrofilização de membrana por polimerização de enxerto	42
Figura 14 - Representação da técnica de revestimento por imersão (dip coating)	42
Figura 15 - Estrutura do grafeno e do grafite	44
Figura 16 - Estruturas de grafeno (G), óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGr)	45
Figura 17- Alguns tipos de estruturas zeolíticas	46
Figura 18 - Estrutura da MOF HKUST-1	48
Figura 19 - Esquema para a realização do pHpcz	53
Figura 20 - Esquema do processo de adsorção	55
Figura 21 - Diagrama esquemático do sistema de pressurização	58
Figura 22 - Ilustração do processo de funcionalização camada por camada	59
Figura 23 - Módulo experimental de filtração	60
Figura 24 - Ponto de carga zero para os diferentes adsorventes: a) Óxido de Grafeno, b) Zeólita Y e c) MOF HKUST-1	66
Figura 25 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da Zeólita Y	71
Figura 26 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do óxido de grafeno	72
Figura 27 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da MOF HKUST-1	72
Figura 28 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da MOF-HKUST 1, Zeólita Y e Óxido de grafeno	74
Figura 29 - Estabilidade da solução de amoxicilina	76
Figura 30 - Influência do pH na adsorção da amoxicilina com zeólita Y à 25°C	78
Figura 31 - Influência do pH na adsorção da amoxicilina com óxido de grafeno à 25°C	79
Figura 32 - Influência do pH na adsorção da amoxicilina com MOF HKUST 1 à 25°C	80
Figura 33 - Estado de dissociação da amoxicilina em diferentes pH	81
Figura 34 - Cinética de Adsorção da amoxicilina: a) MOF HKUST-1, b) óxido de grafeno e c) zeólita Y	83
Figura 35 - Isotermas de adsorção da amoxicilina para as amostras de a) OG, b) zeólita Y e c) MOF HKUST-1, em diferentes temperaturas	87
Figura 36 - Isotermas de adsorção da amoxicilina para o a) óxido de grafeno e para a b) zeólita y e c) MOF HKUST-1	90
Figura 37 - Possíveis mecanismo de adsorção da amoxicilina pela MOF HKUST 1	94

Figura 38 - Possíveis mecanismo de adsorção da amoxicilina pelo óxido de grafeno	96
Figura 39 - Possíveis mecanismo de adsorção da amoxicilina pela Zeólita Y	97
Figura 40 - Membrana comercial de PES	98
Figura 41 - Membrana de PES funcionalizada com Zeólita Y	99
Figura 42 - Membrana de PES funcionalizada com MOF-HKUST 1	100
Figura 43 - Membrana de PES funcionalizadas com Óxido de Grafeno	101
Figura 44 - Membrana comercial análise TG e DTG.....	102
Figura 45 - Análise TG e DTG das membranas funcionalizadas com óxido de grafeno	102
Figura 46 - Análise TG e DTG das membranas funcionalizadas com MOF-HKUST 1	103
Figura 47 - Fluxo permeado na compactação das membranas funcionalizadas com Zeólita Y a 0,026 bar	105
Figura 48 - Fluxo permeado na compactação das membranas funcionalizadas com MOF-HKUST 1 a 0,026 bar	107
Figura 49 - Fluxo permeado na compactação das membranas funcionalizadas com óxido de grafeno a 0,026 bar.....	108
Figura 50 - Comparativo de permeabilidade hidráulica das membranas	109
Figura 51 - % de retenção da amoxicilina	110
Figura 52 - Avaliação da retenção de amoxicilina e taxa de recuperação do fluxo .	112
Figura 53 - Membrana de PES funcionalizada com MOF-HKUST 1	115
Figura 54 - Análise TG e DTG das membranas funcionalizadas com MOF-HKUST 1	116
Figura 55 - MEV membrana comercial de PES	117
Figura 56 - MEV membrana funcionalizada com MOF-HKUST 1	118
Figura 57 - Membrana funcionalizada com óxido de grafeno.....	119
Figura 58 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da membrana comercial.....	120
Figura 59 - pH _{pzc} das membranas funcionalizadas.....	121
Figura 60 - Fluxo permeado na compactação das membranas funcionalizadas com MOF-HKUST 1 a 0,026 bar	122
Figura 61 - Comparativo de permeabilidade hidráulica das membranas	123
Figura 62 - % de retenção da amoxicilina nas membranas com MOF-HKUST 1	124
Figura 63 – Avaliação da TRF nas membranas com MOF-HKUST 1	125
Figura 64 - Comparação dos ciclos.....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações de micro contaminantes encontradas em efluentes de estações de tratamento de esgoto no Brasil	17
Tabela 2 - Propriedades físico químicas da amoxicilina.....	19
Tabela 3 - Características da membrana de polietersulfona	52
Tabela 4 - Composição das soluções para modificação de membrana	58
Tabela 5 - Comparação do ponto de carga zero de outros autores com o presente trabalho	68
Tabela 6 - Resultados de volume de poros e a superfície específica, usando o método de BET, BJH e t.....	69
Tabela 7 - Resultados da Influência do pH e Temperatura para a Zeólita Y	77
Tabela 8 - Resultados da Influência do pH e Temperatura para o OG	78
Tabela 9 - Resultados da Influência do pH e Temperatura para a MOF-HKUST 1... ..	80
Tabela 10 - Tempo de equilíbrio e capacidade máxima adsorção para os diferentes adsorventes.....	82
Tabela 11 - Parâmetros dos modelos cinéticos de Pseudoprimeira ordem, Pseudosegunda ordem, Weber Morris e Elovich, para o óxido de grafeno, zeólita Y e MOF HKUST-1	84
Tabela 12 - Parâmetros dos modelos de isotermas ajustados na adsorção da Amoxicilina	88
Tabela 13 - Comparação de adsorventes na adsorção da amoxicilina	91
Tabela 14 - Parâmetros termodinâmicos	92
Tabela 15 - Análise de ângulo de contato das membranas	104
Tabela 16 - Média de fluxo permeado na compactação.....	105
Tabela 17 - Comparativo de resultados obtidos por membranas	110
Tabela 18 - Desempenho das membranas	114
Tabela 19 - Análise de ângulo de contato das membranas com MOF-HKUST 1....	116
Tabela 20 - Análise de <i>fouling</i>	126
Tabela 21 - Ciclos de filtração com a membrana MP3.....	127

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Comparação entre processos de fisissorção e quimissorção	22
Quadro 2 - Modelos de isothermas de adsorção.....	25
Quadro 3 – Modelos cinéticos	29
Quadro 4 - Propriedades físico-químicas importantes para a produção de membranas	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AINEs - Anti-inflamatórios não esteróides
AMX – Amoxicilina
BET – Analisador de área superficial
ETE - Estações de tratamento de esgoto
FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
OG - Óxido de grafeno
IQVIA - Empresa Quintiles
MEV - Microscópio eletrônico de varredura
MF - Microfiltração
MSP - Processos de separação da membrana
NF - Nanofiltração
OR - Osmose reversa
PEI - Polietilenimina
PEM - Eletrolisador com membrana de troca de prótons
PES - Polietersulfona
pHpcz – pH do ponto de carga zero
PNUMA - Programa das Nações Unidas pelo Meio Ambiente
TGA - Análise termogravimétrica
TiO₂ – Dióxido de titânio
UF – Ultrafiltração
UV/VIS - Ultravioleta visível
MOF - Estrutura Orgânica Metálica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	Contaminantes Emergentes	16
2.1.1	Amoxicilina	17
2.2	Tratamento de efluentes contendo contaminantes emergentes	19
2.3	Adsorção	21
2.3.1	Isoterma de adsorção	22
2.3.2	Isotermas de fisissorção de nitrogênio	25
2.3.3	Cinética de Adsorção	27
2.3.4	Termodinâmica de adsorção	29
2.4	Membranas poliméricas	31
2.4.1	Processo de Filtração Por Membranas	34
2.4.2	Fluxo Permeado e Permeabilidade Hidráulica	36
2.4.3	<i>Fouling</i> na membrana	38
2.5	Funcionalização de membranas	39
2.5.1	Materiais utilizados na funcionalização de membranas	44
2.6	Conclusões da revisão bibliográfica	48
3	OBJETIVO	51
3.1	Objetivo Geral	51
3.2	Objetivos Específicos	51
4	METODOLOGIA	52
4.1	Materiais	52
4.2	Caracterização dos materiais adsorventes	52
4.2.1	Ponto de carga zero dos materiais adsorventes (pH_{pcz})	52
4.2.2	Fisissorção de nitrogênio	53
4.2.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	54
4.3	Estabilidade da solução contaminante	54
4.4	Estudo de Adsorção	54
4.4.1	Avaliação da influência do pH e da temperatura na adsorção	55
4.4.2	Cinética de adsorção	55
4.4.3	Isotermas de adsorção	56
4.3.4	Termodinâmica de adsorção	57
4.5	Funcionalização da membrana	57

4.6	Ensaio de filtração	59
4.6.2	Compactação e Permeabilidade Hidráulica.....	61
4.6.2	Limpeza da membrana.....	61
4.7	Avaliação do <i>Fouling</i>	62
4.8	Determinação da retenção da amoxicilina	63
4.9	Caracterização das membranas	63
4.9.1	Análise termogravimétrica (TGA)	63
4.9.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
4.9.3	Ângulo de contato.....	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1	Caracterização do Adsorvente	65
5.1.1	Análise do ponto de carga zero (pH _{pcz})	65
5.1.2	Análise de fisissorção de nitrogênio	68
5.1.3	Análise de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	73
5.2	Estudo de estabilidade da solução de amoxicilina	75
5.3	Estudos de adsorção	76
5.3.1	Influência do pH e temperatura na adsorção de amoxicilina	76
5.3.2	Cinética de Adsorção	81
5.3.3	Isotermas de Adsorção.....	86
5.3.4	Termodinâmica de adsorção	92
5.3.5	Considerações do processo de adsorção	93
5.4	Funcionalização das membranas	98
5.5	Caracterização das membranas	101
5.5.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	101
5.5.3	Avaliação da hidroflicidade das membranas	103
5.5.4	Compactação	104
5.5.5	Permeabilidade Hidráulica da membrana.....	108
5.6	Avaliação da retenção de Amoxicilina	109
5.7	Avaliação do <i>Fouling</i>	112
5.7.2	Recuperação de fluxo das membranas	112
5.8	Alteração na funcionalização das membranas contendo MOF-HKUST 1 – segunda fase	115
5.8.1	Caracterização membranas segunda fase	115
<u>5.8.1.1</u>	<u>Análise Termogravimétrica (TGA)</u>	<u>115</u>
<u>5.8.1.2</u>	<u>Avaliação da hidroflicidade das membranas com MOF-HKUST 1</u>	<u>116</u>

5.8.1.3	<u>Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u>	117
5.8.1.4	<u>Análise de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</u>	119
5.8.1.5	<u>Análise do ponto de carga zero (pH_{pcz})</u>	121
5.8.2	Compactação e permeabilidade hidráulica.....	122
5.8.3	Avaliação da retenção de Amoxicilina nas membranas com MOF-HKUST 1	123
5.8.4	Avaliação do <i>Fouling</i> nas membranas com MOF-HKUST 1.....	124
5.8.4.1	<u>Avaliação do <i>fouling</i> total</u>	125
5.8.4.2	<u>Avaliação de ciclos</u>	127
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	129
	REFERÊNCIAS	131
	APÊNDICE A -CURVA DE CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO CONTENDO AMOXICILINA.....	146
	APÊNDICE B - HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS DOS MATERIAIS ADSORVENTES A) ÓXIDO DE GRAFENO B) MOF HKUST-1 C) ZEÓLITA Y.....	148

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, o crescimento populacional e a industrialização causaram uma diminuição nos recursos hídricos, que são essenciais para a vida, de modo que diante deste cenário, as pesquisas por formas de tratamento da água vêm crescendo consideravelmente (ALMEIDA; MARRUCHO; FREIRE, 2017; SELATILE *et al.*, 2018).

De acordo com o relatório realizado pela empresa IQVIA para a Associação Brasileira dos Distribuidores de Medicamentos Especiais e Excepcionais (ABRADIMEX), o Brasil ocupa a décima colocação entre os maiores consumidores de medicamentos do mundo, e a demanda desse mercado continua crescente. A previsão é que o crescimento desse mercado esteja relacionado com o aumento do percentual de idosos, juntamente com automedicação, possibilitada pela enorme gama de medicamentos que podem ser vendidos sem receita médica (ABRADIMEX, 2021).

Mesmo com a existência de alertas e diversos pontos de coleta, muitos medicamentos são descartados de maneira irregular, acarretando a poluição da água, pois foram desenvolvidos para combater bactérias/vírus persistentes no organismo (JAFARI; HEIDARI; RAHMANIAN, 2018; TANNUS, 2016).

Esse descarte pode ocasionar a contaminação do solo e lençóis freáticos, podendo atingir a fauna e a flora e, assim, interferir nos organismos vivos de modo negativo, ocasionando um desequilíbrio ambiental (CARVALHO, E. A. R. *et al.*, 2021).

Grupos de compostos que causam muita preocupação aos ambientalistas são os dos antibióticos e anti-inflamatórios, sendo estas as maiores categorias de fármacos fornecidas tanto pela medicina humana quanto veterinária (TANNUS, 2016).

Para o tratamento de efluentes contendo tais compostos, podem ser utilizados diversos métodos de tratamento, que são classificados em três grupos: químicos, biológicos e físicos. Entre os tratamentos químicos, os processos de oxidação avançada, radiação ultravioleta, ozônio e peróxido de hidrogênio, podem ser utilizados e combinados (HIDALGO *et al.*, 2022), para a eliminação de contaminantes emergentes, mediante a quebra dos compostos, transformando-os em moléculas menores, o que pode representar um problema secundário. No caso

dos tratamentos biológicos, a utilização de bactérias pode realizar a degradação dos compostos (HIDALGO *et al.*, 2022), embora tenha uma baixa remoção. E por fim, os tratamentos físicos, destacando entre eles, o método de adsorção, que são divididos em fisissorção e quimissorção, e realizados com diversos materiais adsorventes. E pode ser considerado como um método prático, no qual, pode gerar produtos secundários menos tóxicos e de baixo custo, além de serem flexíveis, ou seja, são altamente adaptáveis (HOMEM, NATÁLIA CÂNDIDO *et al.*, 2019; JAFARI; HEIDARI; RAHMANIAN, 2018). E finalmente, a utilização de membranas (DENG *et al.*, 2021; HOMEM, NATÁLIA CÂNDIDO *et al.*, 2019), que apresentam diversas vantagens, tais como, o custo energético, condições simples de funcionamento, elevada eficiência e baixo potencial de poluição ambiental (HIDALGO *et al.*, 2022; PAIXÃO *et al.*, 2019)

Os processos de separação por membrana (PSM), baseiam-se principalmente na membrana, que atua como uma barreira de contato que permite o transporte preferencial de uma determinada espécie sob um gradiente de pressão, podendo ser natural ou imposto externamente. Além disso, o processo é realizado, na maioria das vezes, à temperatura ambiente (KAVITHA *et al.*, 2022).

Como todos os processos possuem alguma desvantagem, o *fouling* é o principal problema relacionado às membranas. O *fouling* nada mais é que o entupimento da membrana no decorrer de sua utilização, o que gera uma obstrução na membrana durante a filtração e reduz o fluxo de permeado (PAIXÃO *et al.*, 2019) e, devido à essa obstrução, é necessário realizar frequentemente a limpeza das mesmas. Sendo assim, surgem os processos de modificação de membranas a fim de aumentar a eficiência do tratamento. O processo de modificação da membrana pode ser durante o preparo da solução polimérica ou pela alteração da sua superfície após a formação da membrana (PAIXÃO *et al.*, 2019). A modificação da superfície age diretamente em fatores relacionados ao *fouling*, tais como, a hidrofiliabilidade, a rugosidade e as cargas da membrana (LUO *et al.*, 2022). Diversos materiais podem ser utilizados para a modificação das membranas, entre eles, o grafeno (GN), óxido de grafeno (OG), óxido de grafeno reduzido (OGr), zeólitas, estruturas metal-orgânicas (MOFs), entre outros.

A utilização do adsorvente GN, por exemplo, é de extrema versatilidade, devido às suas propriedades elétricas, mecânicas, óticas e químicas (PAIXÃO *et al.*, 2019). Já o OG pode ser comparado com o GN com a adição de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como, os grupos hidroxil, carboxil, carbonil e epoxi, o que o

torna hidrofílico (LUO *et al.*, 2022). Assim, como o OG, o OGr apresentam propriedades físicas e químicas semelhantes ao GN, e são promissores na utilização para a separação de óleo-água com uma boa molhabilidade (LUO *et al.*, 2022), sendo esta, a habilidade de um líquido formar interfaces com superfícies sólidas.

As zeólitas são utilizadas principalmente devido às suas características ajustáveis e canais de poros uniformes, que afetam as propriedades finais da membrana e sua eficiência de separação (LAHNAFI *et al.*, 2022).

As MOFs são materiais porosos de componentes inorgânicos, como íons metálicos aglomerados, e componentes orgânicos, como os ligantes. Entre suas características ressalta-se sua alta porosidade, elevada superfície específica, presença de sítios coordenadamente insaturados, existência de forte interação metal-ligante orgânico, flexibilidade e capacidade de incorporar funcionalidades específicas. Devido aos sítios insaturados, estruturas variáveis e composição de poros, possuem uma abundância de aplicações (KIM *et al.*, 2020).

Assim, esse trabalho tem como objetivo geral a funcionalização de membranas poliméricas comerciais empregando diferentes aditivos adsorventes, tais como, o OG, zeólitas e MOFs, para a utilização no tratamento de soluções sintéticas contendo amoxicilina.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção, apresentam-se conceitos sobre os contaminantes emergentes, tais como a amoxicilina, que é o fármaco objeto de estudo deste trabalho, assim como conceitos sobre adsorção e filtração por membranas.

2.1 Contaminantes Emergentes

Segundo Cundy *et al.* (2022), os contaminantes emergentes são provenientes de várias fontes, tais como: águas residuais, reciclagem de resíduos eletrônicos, instalações farmacêuticas e industriais e, também, por fontes não pontuais, como, por exemplo, os efluentes fluviais de cidades e da agricultura.

Os contaminantes mais encontrados nos corpos d'água são os endócrinos e os fármacos (LIMA, DIEGO ROBERTO SOUSA *et al.*, 2017). Embora alguns sejam biodegradáveis, a presença de tais compostos nos efluentes resulta em uma reação semelhante ao de substâncias persistentes, o que pode causar uma diversidade de impactos na vida aquática e na saúde humana (ANDRADE ARAGÃO *et al.*, 2020).

Os fármacos são constituídos de substâncias químicas sintetizadas e biologicamente ativas, que têm como intuito produzir respostas fisiológicas em humanos, animais e plantas, sendo que os mais utilizados são os antibióticos, anti-inflamatórios e contraceptivos (CHIAVELLI *et al.*, 2019).

O elevado uso dos compostos farmacêuticos vem aumentando a preocupação pública do tema e, diante desse cenário percebe-se a necessidade de eliminar os compostos antes que cheguem aos corpos receptores (FISCHER *et al.*, 2015). No Tabela 1 apresentam-se os valores de concentrações de diversos fármacos em afluentes e efluentes de estações de tratamento de esgoto no Brasil. Observa-se que, mesmo após passar por tratamentos convencionais, ainda há a presença de tais compostos no efluente tratado. Destaca-se a presença da amoxicilina em concentrações que variam de 0,00013 a 0,744 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 1 - Concentrações de micro contaminantes encontradas em efluentes de estações de tratamento de esgoto no Brasil

Subclasse	Composto	Efluente (µg/L)	Referência
Anti-inflamatórios	Diclofenaco	*LND- 0,300	[1]
	Ibuprofeno	0,007-4,84	[1]
	Naproxeno	0,07-0,600	[1]
Analgésicos	Ácido Acetilsalicílico	<0,50	[1]
	Paracetamol	*LND - 59	[1]
Antibiótico	Sulfametoxazol	*LND - 0,02	[1]
	Trimetoprima	*LND - 0,075	[1]
	Amoxicilina	0,00013- 0,744	[2], [3]
Estrógenos	Estrona	*LND-4,13	[1]
	Estradiol	<0,001-5,56	[1]
	Etinilestradiol	*LND-5,04	[1]
Surfactantes	Nonilfenol	1,39	[1]

- LND = Limite não detectável

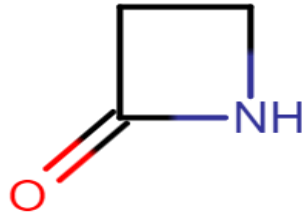
Fontes:[1] (VASSALLE DE CASTRO; HORIZONTE, 2017)), [2] (LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011), [3] (LIMA, D R S, 2017).

2.1.1 Amoxicilina

Na década de 70, inseriu-se no mercado a amoxicilina, um antibiótico de amplo espectro utilizado para infecções bacterianas que possui uma estrutura básica de penicilina. Esta estrutura pode ter diferentes substituições pelo anel β -lactâmico que está ligado ao anel tiazolidinico, sendo que tal mudança pode resultar em diferentes antibióticos (VASCONCELOS, 2011).

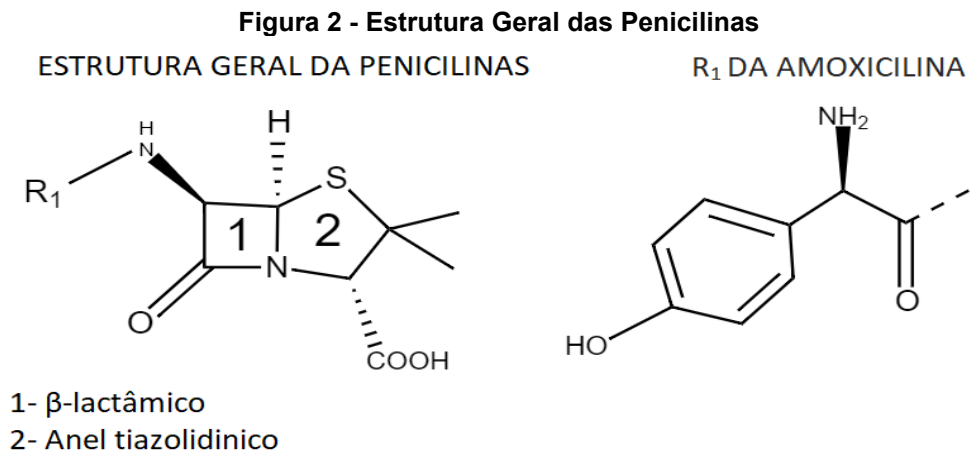
Os β -lactâmicos são um grupo de antibióticos de elevada importância pela sua excelente eficácia terapêutica e baixa toxicidade (SUÁREZ; GUDIOL, 2009). O anel β -lactâmico, representado na Figura 1, determina não só o mecanismo de ação, sendo este a inibição da síntese do peptidoglicano como, também, a baixa toxicidade direta, visto que atuam na parede celular bacteriana, estrutura que não está presente nas células eucariotas do homem. A presença deste anel é fundamental para garantir o combate contra as bactérias promovendo, assim, uma resistência contra as infecções (SUÁREZ; GUDIOL, 2009).

Figura 1 - Representação do anel beta-lactâmico presente em todo o grupo



Fonte: autoria própria (2022)

A Figura 2 mostra a estrutura geral das penicilinas e a cadeia lateral R1 específica da amoxicilina (SU *et al.*, 2012).



Fonte: Adaptado de VASCONCELOS (2011)

Os antibióticos possuem em sua estrutura química um número elevado de grupos funcionais, como ilustra a Figura 2, o que favorece as interações por processos de adsorção ou complexação podendo, assim, permear o solo e serem carregados para as fontes de água potável, tais como, rios, lagos e águas subterrâneas, acarretando prejuízos para o meio ambiente como bioacumulação, persistência e mecanismos de biotransformação (VASCONCELOS, 2011).

A Tabela 2 descreve algumas propriedades físico-químicas da amoxicilina. É possível observar que a mesma apresenta três constantes de dissociação, possibilitando duas formas de ionização, pelo ácido carboxílico e amino, sendo o H_2A^+ (forma catiônica) em pKa 2,68, H^+A (forma zwitteriônica) em pKa 7,49 e H^- (forma aniônica) no pka de 9,63, outra possibilidade seria pela estrutura fenólica (VICENTIN, 2019).

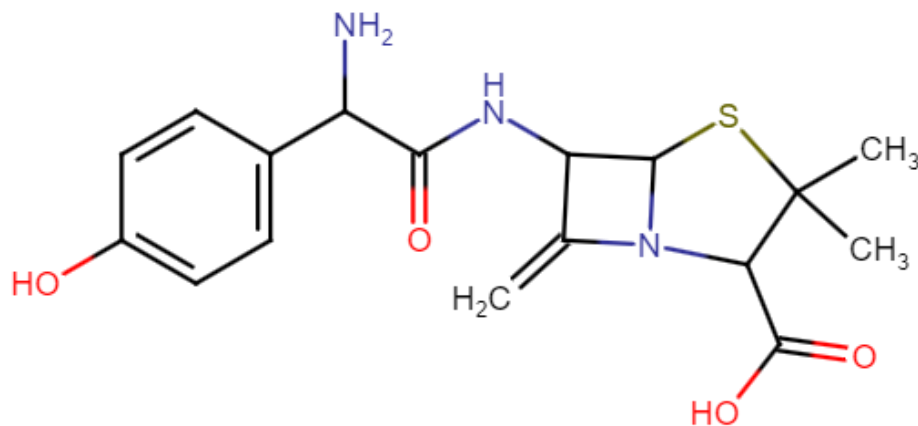
Assim, pode-se prever o estado de ionização da amoxicilina de acordo com o seu pH, além disso, seu tamanho faz com que ela possa ser considerada uma molécula pequena de 0,957 nm.

Peso molecular (g/mol)	365,40
Superfície específica (Å ²)	158
Carga formal	0
Ponto de fusão (°C)	194
Ponto de Ebulição (°C)	743,2
pKa1	2,68
pKa2	7,49
pKa3	9,63
log P	0,87
log D	-2,67
Solubilidade em água pH 7,4 (µg/mL)	10.7

Fonte:(PUBCHEM, 2022)

A Figura 3 apresenta a estrutura da molécula de amoxicilina, que é um composto sólido cristalino de cor branca, composta por anéis aromáticos e grupamento amina, e sua estrutura possui carga formal neutra.

Figura 3 - Estrutura da amoxicilina



Fonte: Autoria própria (2022)

2.2 Tratamento de efluentes contendo contaminantes emergentes

Usualmente, as estações de tratamento de esgoto (ETE) utilizam processos biológicos, químicos e físicos no tratamento, mas dificilmente utilizam outras técnicas

complementares, que possibilitem a remoção total dos fármacos dos efluentes (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013)

Nos processos biológicos, é removida a matéria orgânica dissolvida e em suspensão. Isso se dá pelo emprego de microrganismos que transformam essa matéria em compostos mais simples como água, gás carbônico e sais minerais. O tratamento pode ser dividido em processos aeróbios, em que os microrganismos utilizam oxigênio do ar, e os anaeróbios, em que há uso do oxigênio presente nos compostos que serão degradados (PROPEQ, 2020).

Os processos químicos, realizados por meio de reações químicas, promovem a remoção de poluentes ou modificam os efluentes, adequando-os aos processos de tratamento posteriores. Nesse sentido, são utilizados produtos químicos como agentes de neutralização de pH, de coagulação, floculação, oxidação e desinfecção dos resíduos (PROPEQ, 2020).

Já os processos físicos removem sólidos flutuantes relativamente grandes, sólidos em suspensão, areias, óleos e gorduras. Os métodos físicos abrangem o uso de grades, caixas de areia, decantadores, peneiras e tanques de remoção de graxas e óleos (PROPEQ, 2020).

Geralmente, os níveis de fármacos permanecem praticamente inalterados com o tratamento de esgoto convencional e pesquisas realizadas em diversos países expressam a presença de fármacos em efluentes de ETE, corpos d'água e, menos frequentemente, em água de consumo humano (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013)

Ainda não existem legislações ambientais específicas que regulam a presença de poluentes emergentes nos recursos hídricos no Brasil. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nas Resoluções de nº 357/2005 e nº430/2011, prevê as concentrações permitidas para várias substâncias químicas que representam risco à saúde, como as de agrotóxicos e pesticidas, mas não há previsão para os fármacos, e a mesma situação é observada em esfera mundial (BRASIL, 2005, 2011).

Em 2010, o Programa das Nações Unidas pelo Meio Ambiente (PNUMA), enviou um apelo à comunidade mundial, pedindo foco em pesquisas no desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias de remoção de compostos emergentes (CHIAVELLI *et al.*, 2019).

Percebe-se que os contaminantes emergentes são desprezados pelas leis, que consideram apenas os contaminantes orgânicos, negligenciando os fármacos que vêm sendo cada vez mais utilizados no cotidiano mundial devido à pandemia e ao envelhecimento da população. Assim, é de grande importância a pesquisa por métodos de remoção de fármacos que sejam eficazes e economicamente viáveis, dentre eles, os processos de adsorção e filtração por membranas.

2.3 Adsorção

A adsorção é uma técnica utilizada no tratamento de efluentes que possui alta eficiência na remoção de contaminantes, consistindo em um processo em que as moléculas de uma fase fluida denominada adsorvato, se aderem à superfície sólida de um adsorvente. Para que este processo seja eficiente é necessário levar em consideração a temperatura, pressão, pH do meio, a superfície específica do adsorvente, entre outras propriedades (MIMURA; SALES; PINHEIRO, 2010).

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o estérico, o de equilíbrio e os cinéticos. No mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características que permitem que determinada molécula entre, excluindo as demais. Já os mecanismos de equilíbrio, possuem habilidades de acomodar diferentes espécies de adsorbatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. O mecanismo cinético se refere à difusividade das diversas espécies nos poros dos adsorventes (NASCIMENTO *et al.*, 2014; MELO *et al.*, 2020).

Existem dois tipos de interação entre adsorvato e adsorvente, que são de ordem física conhecida como fisissorção e o de ordem química chamado de quimissorção. No caso da fisissorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waalls, que são similares às forças de coesão molecular. Já a quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Neste caso, a nova ligação química é bem mais forte do que no caso da fisissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O Quadro 1 evidencia as características específicas das duas interações.

Quadro 1 - Comparação entre processos de fisissorção e quimissorção

Fisissorção	Quimissorção
Forças de Van der Waalls	Forças eletrostáticas e ligação covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção inferior a 20 KJ mol ⁻¹	Calor de adsorção superior a 20 KJ mol ⁻¹
Espécie adsorvida conversa com sua natureza	A espécie adsorvida sofre transformação e origina-se outra espécie
A quantidade adsorvida depende mais do adsorbato do que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende do adsorbato e do adsorvente
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Formação de multicamadas abaixo da temperatura critica	Formação de monocamadas
Lenta ou rápida	Instantânea
Acontece somente abaixo da temperatura critica	Acontece também em altas temperaturas
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: Adaptado de (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001)

São diversos fatores que podem influenciar a adsorção, tais como a superfície específica, as propriedades do adsorvente e do adsorbato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio e, também, os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química (MELO *et al.*, 2020).

Além destes fatores, outras características podem ser determinantes para o processo de adsorção e escolha do adsorvente correto, como a superfície específica do adsorvente, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Esses fatores podem favorecer ou prejudicar o processo de adsorção e são selecionados para atender as características do adsorbato, favorecendo a remoção. São levados em conta nessa escolha as características do adsorbato, como a sua polaridade, tamanho da molécula e solubilidade (NASCIMENTO *et al.*, 2014; MELO *et al.*, 2020).

2.3.1 Isoterma de adsorção

Um requisito essencial para a análise são as informações sobre o equilíbrio de adsorção. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, obtêm-se a concentração

final do soluto na solução em equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os valores de capacidade de adsorção podem ser obtidos por meio da Equação 1, que representa um balanço de massa no qual a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Em que:

q - capacidade de adsorção (mg g^{-1});

C_0 - concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1});

C_e - concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

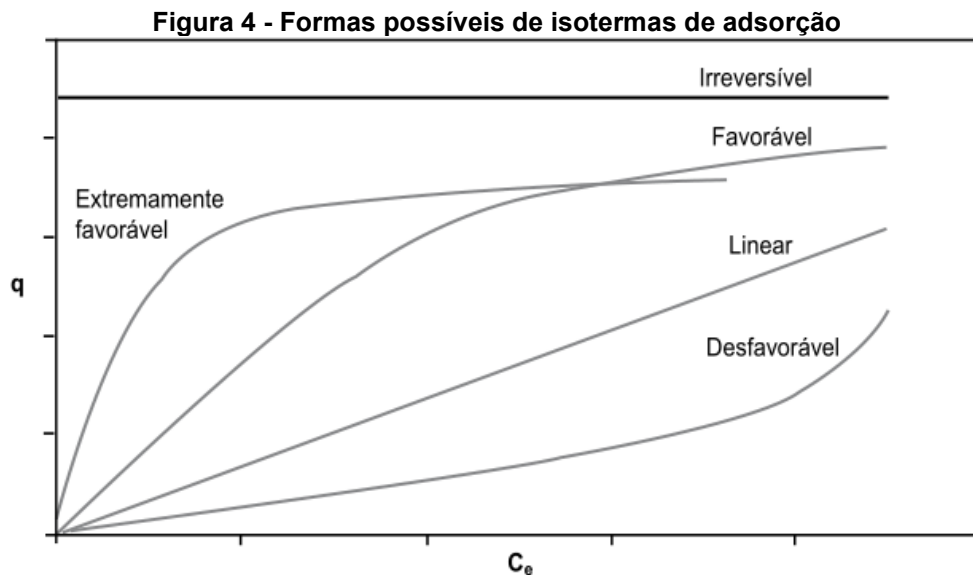
V - volume da solução (L);

m - massa do adsorvente (g)

Com isso, pode-se construir um gráfico dos valores de q versus C_e , que resulta na isoterma de adsorção. Assim, os gráficos obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. As curvas podem representar processos de adsorção: linear, desfavorável, favorável, extremamente favorável e irreversível (NASCIMENTO *et al.*, 2014; MELO *et al.*, 2020). A Figura 4 apresenta os tipos de isotermas, segundo Kinniburgh (1986) apud Nascimento *et al.* (2014).

- Isoterma linear, quando a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida;
- Isoterma favorável, mostra que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida;
- Isoterma irreversível mostra que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida;

- Isoterma desfavorável evidencia que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente.



Fonte: NASCIMENTO *et al.* (2014).

Muitas equações de isotermas foram propostas com a finalidade de elucidar a relação entre adsorvato e adsorvente com base no ajuste dos modelos sobre os valores de q versus C_e . As mais comumente utilizadas são as equações de Langmuir e Freundlich, devido ao fato de preverem a capacidade máxima de adsorção do material (MELO, D. *et al.*, 2020; VITORETTE, 2019; WESTRUP, 2020).

O modelo de Langmuir considera que o processo de adsorção contém um número definido de sítios ativos com energias equivalentes, e que a adsorção ocorre em monocamadas, as moléculas adsorvidas não tendem a interagir umas com as outras e cada sítio ativo consegue adsorver apenas uma molécula. Já o modelo de Freundlich, 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 com diferentes energias de adsorção. Outro modelo utilizado é o de Sips, que é a união dos modelos de Langmuir e Freundlich e consegue descrever a adsorção em superfícies heterogêneas (NASCIMENTO *et al.*, 2014; MELO *et al.*, 2020). As equações dos modelos citados, encontram-se no Quadro 2.

Quadro 2 - Modelos de isotermas de adsorção

Modelo	Equação	Parâmetros
Langmuir	$q_e = \frac{q_{máx} k_L c_e}{1 + k_L c_e}$	k_L – constante de Langmuir relacionada à capacidade de adsorção ($L \text{ mg}^{-1}$) $q_{máx}$ – 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 ($L \text{ g}^{-1}$) a_S – constante do modelo de Sips ($L \text{ mg}^{-1}$) β_S – expoente do modelo de Sips

Fonte: MELO *et al.* (2020)

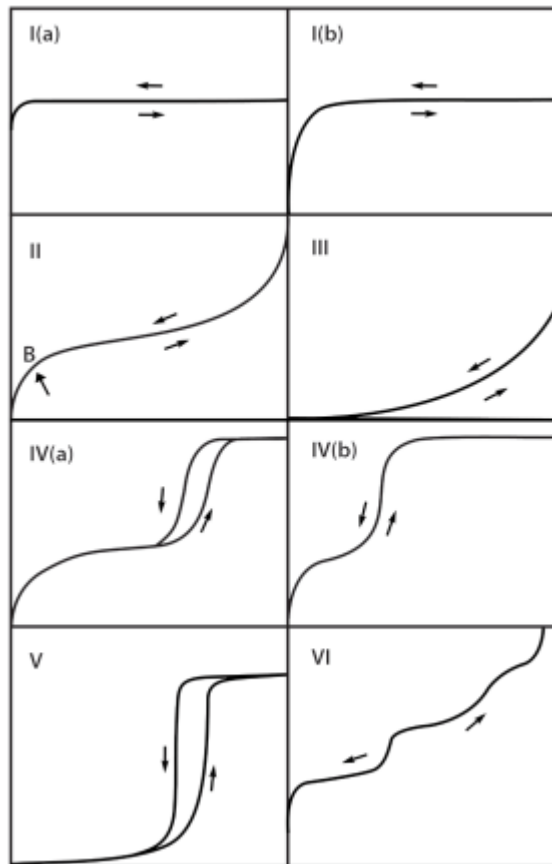
2.3.2 Isotermas de fisissorção de nitrogênio

A retenção de adsorvatos é avaliada através de isotermas de adsorção, onde a forma da isoterma é uma ferramenta na análise da natureza da adsorção. Uma isoterma de adsorção consiste em diversas medidas da quantidade adsorvida em função da pressão de equilíbrio do gás em temperatura constante ou da concentração no equilíbrio, como no caso da adsorção em solução (HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007).

Assim o processo de adsorção física consiste em um gás com pressão de vapor de saturação P_0 , em que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 , e a quantidade adsorvida é representada pela massa de gás ou volume produzido nas condições normais de temperatura e pressão por unidade de adsorvente.

A forma das isotermas de adsorção e seus tipos de histereses são relacionadas de acordo com o tipo de porosidade do sólido e são classificadas pelos modelos propostos pela IUPAC, que foram atualizados por Thommes *et al.* (2015) conforme demonstra a Figura 5.

Figura 5 - Isotermas segundo IUPAC



Fonte: Thommes *et al.* (2015)

Isotermas do tipo I são dadas por sólidos microporosos possuindo relativamente pequenas superfícies externas, podem ser diferenciadas em outros dois tipos sendo: o tipo I(a), as isotermas com materiais microporosos, que microporos estreitos menores que 1nm, e as do tipo I(b), as isotermas são relacionadas com materiais que têm distribuições de tamanho de poros ao longo de um intervalo mais amplo incluindo microporos mais largos e mesoporos possivelmente estreitos menores que 2,5 nm.

Isotermas do Tipo II representa superfícies não porosas ou macroporosas, podendo apresentar uma única camada ou multicamadas de adsorção. E o ponto B corresponde ao momento da total cobertura do adsorvente e o começo da formação de multicamadas.

A isoterma do Tipo III representam sólidos não porosos ou macroporosos, não apresenta ponto B, ou seja, não possui formação de monocamadas identificáveis.

Isotermas do tipo IV representa adsorventes com presença de mesoporosos na superfície. E podem ocorrer de duas maneiras: do tipo IV(a) apresenta uma histerese, isto ocorre quando a largura dos poros excede uma certa largura crítica, que acontece em poros maiores que 4nm. E tipo IV(b) apresentam característica de mesoporos cônicos e cilíndricos que podem ser fechados na extremidade cônica.

A isoterma do Tipo V é semelhante à do tipo III, que é atribuída as fracas interações entre o adsorbato e adsorvente, este tipo de isoterma isotermas é encontrada na adsorção de água em microporos hidrofóbicos e adsorventes mesoporosos.

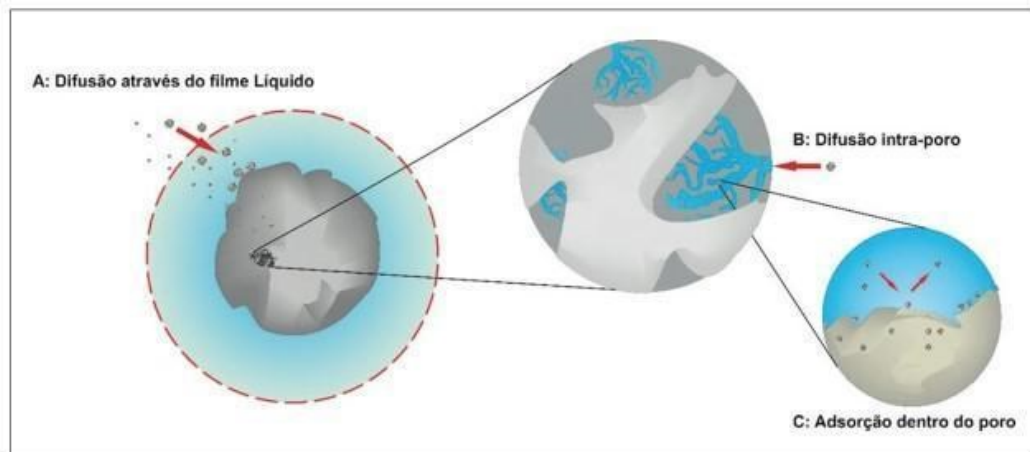
A isoterma Tipo VI representa uma adsorção camada por camada, em uma superfície uniforme e não porosa (THOMMES *et al.*, 2015).

2.3.3 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção segundo Melo *et al.* (2020) expressa a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em função do tempo. Envolve a transferência de massa, sendo classificadas em três processos, conforme pode ser observado na Figura 6:

- Transferência de massa externa, ocorrendo a transferência da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula.
- Difusão no poro, ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.
- Difusão na superfície, que corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Figura 6 - Etapas da Cinética de Adsorção



Fonte: MELO *et al.* (2020)

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), a velocidade de adsorção pode ser afetada pelo pH, temperatura, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho da partícula e distribuição do tamanho dos poros. Geralmente, os adsorventes possuem diferentes tamanhos de poros distribuídos no interior das partículas, assim, diversos mecanismos de difusão podem ser realizados, dependendo do tamanho da molécula de adsorvato em relação ao tamanho do poro. Essa difusão pode ser classificada em dois tipos a de macroporos e de microporos.

A difusão nos macroporos ocorre devido às diferenças de tamanho das partículas do soluto e dos poros da fase sólida e são expressas em três mecanismos de transporte, compartilhados entre si, sendo eles, a difusão molecular, a difusão de Knudsen e a difusão superficial (MELO, C. R.; RIELLA, 2010; TAVARES, 2009). Enquanto nos microporos, o transporte ocorre por meio de saltos entre os sítios ativos de adsorção, por difusão superficial, devido ao campo de força presente na superfície do adsorvente (TAVARES, 2009).

Diversos modelos cinéticos são utilizados para analisar o processo de adsorção, como reações químicas que ocorrem neste processo, controle da difusão e a transferência de massa. Os modelos mais frequentemente utilizados são os de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem, que são baseados na capacidade de adsorção dos sólidos. Também são utilizados os modelos de difusão intrapartícula para conseguir obter um mecanismo do processo de adsorção, como o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris, tal modelo não considera a porosidade, raio da partícula e o comportamento cinético nos tempos iniciais do processo (VALDERRAMA *et al.*, 2008). Outro modelo utilizado para descrever a

adsorção por meio da quimissorção sem dessorção, é o modelo de Elovich, em que o adsorvente apresenta superfície heterógena e cinética lenta, devido a ocupação dos sítios ativos disponíveis no adsorvente ao longo do processo (DIAGBOYA; OLU-OWOLABI; ADEBOWALE, 2014; RAJABI; MORADI; ZARE, 2017; SCHEUFELE *et al.*, 2020).

As equações dos modelos estão representadas no Quadro 3.

Quadro 3 – 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})
Pseudosegunda ordem	$qt = \frac{t k_2 q_e^2 e}{1 + k_2 q_e t}$	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	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	q_t : capacidade de adsorção em um determinado tempo (mg g^{-1}) α : taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) β : constante que correlaciona o grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo (g mg^{-1}) t : tempo (min)

Fonte: adaptado de MELO *et al.* (2020)

2.3.4 Termodinâmica de adsorção

As considerações termodinâmicas para experiências de adsorção são necessárias a fim de estabelecer a espontaneidade e viabilidade do processo, são

relacionadas com a superfície do adsorvente, em que as forças atrativas permitem o seu recobrimento, e podem apresentar-se na forma endotérmica ou exotérmica. Os parâmetros termodinâmicos da adsorção são facilmente avaliados porque a adsorção é um processo dependente da temperatura. Assim, são utilizados os dados experimentais a partir de procedimentos de adsorção para determinar os parâmetros termodinâmicos, tais como as mudanças na energia livre de Gibbs (ΔG), na entalpia (ΔH) e na entropia (ΔS) (EBELEGI *et al.*, 2020; MELO, D. *et al.*, 2020).

A energia livre de Gibbs é utilizada para verificar a espontaneidade do processo, assim, quando o ΔG é negativo, representa um processo espontâneo. Do contrário, quando o valor de ΔG é positivo, indica um processo não espontâneo. A mudança de ΔG num processo de adsorção, está relacionada com a constante de equilíbrio K_c pela equação fundamental de Gibbs (EBELEGI *et al.*, 2020; VIOTTI *et al.*, 2019), representada pela Equação 2.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (2)$$

Em que:

R – constante universal dos gases ($J \text{ mol}^{-1} \text{ Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T – temperatura em Kelvin (K);

K_c – constante de equilíbrio.

Além disso, os parâmetros são responsáveis por indicar se a adsorção é de natureza física ou química, pois diferentes formas de ligação resultam em diferentes quantidades de energias liberadas pelo sistema (EBELEGI *et al.*, 2020). A mudança de entalpia dá uma visão da natureza e mecanismo dos processos de adsorção e é normalmente determinada a partir da equação de Van't Hoff, representada pela equação 3.

$$\log K_c = \frac{\Delta S^\circ}{2,303 R} - \frac{\Delta H}{2,303 RT} \quad (3)$$

Onde o K_c pode ser estabelecido como sendo a razão entre a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e a concentração em equilíbrio do adsorvato (C_e), representado na equação 4.

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (4)$$

Assim, quando a entalpia (ΔH) do sistema obtiver valores negativos, implica que a adsorção será exotérmica, e quando o ΔH for positivo, indicara que é um processo endotérmico (EBELEGI *et al.*, 2020; MELO, D. *et al.*, 2020; VIOTTI *et al.*, 2019).

Os valores podem ser estimados através dos dados das isotermas de adsorção medidas em três temperaturas diferentes. Pelos três pontos iniciais das isotermas é possível calcular-se a constante de equilíbrio, que é numericamente idêntica a 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 (NASCIMENTO *et al.*, 2014; MELO, D. *et al.*, 2020).

Além dos métodos de adsorção, uma outra técnica que pode ser utilizada para o tratamento de poluentes emergentes é o processo de separação por membranas. Esta metodologia oferece muitas vantagens, como fácil operação e baixo consume e podem ser utilizados para a retenção de diversos micropoluentes, como os fármacos.

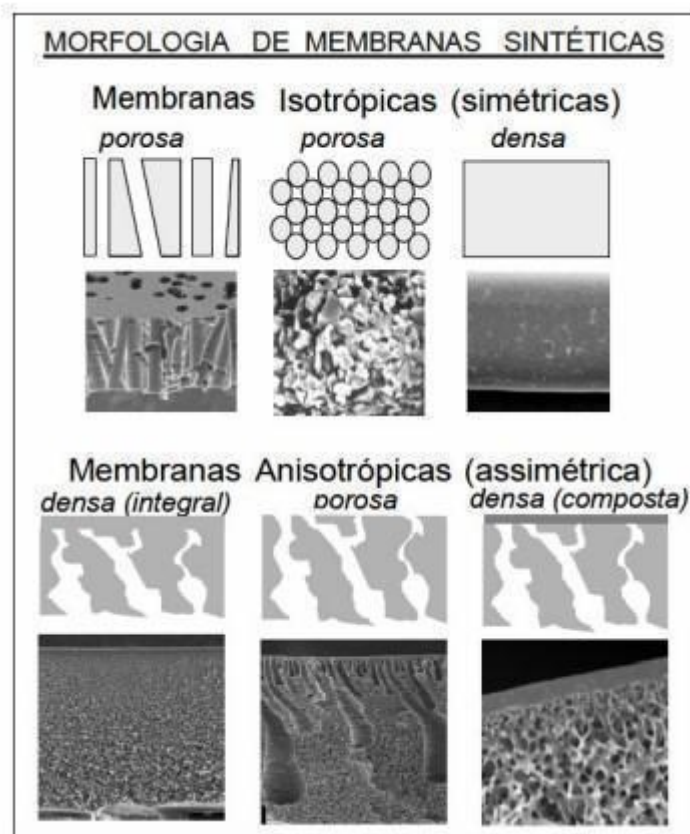
2.4 Membranas poliméricas

A membrana é uma espécie de filtro que separa duas fases e que determina total ou parcialmente como acontecerá o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes. Membranas sintéticas comerciais podem ser produzidas por diferentes materiais, tais como, os polímeros, metais e cerâmicas (SOUTO *et al.*, 2005). As membranas orgânicas são constituídas principalmente por materiais poliméricos, sendo os mais comuns o acetato de celulose (AC), poliamida (PA), polietilenoimina (PEI), poliimida (PI), polissulfona (PS) e poliétersulfona (PES) (HABERT *et al.*, 2020). As membranas podem ainda ser classificadas em duas categorias: densas e porosas. A aplicação das membranas é diferenciada por suas funções e sua microporosidade, e são determinadas pela morfologia da membrana e a natureza do material (SOUTO *et al.*, 2005).

A Figura 7 mostra as seções transversais de membranas comerciais divididas em dois grupos: isotrópicas e anisotrópicas. As isotrópicas são

representadas por três variações, a primeira é considerada monodispersa devido ao seu poro ao longo da seção transversal, a segunda os poros são considerados como praticamente cilíndricos e atravessam toda a seção transversal da membrana e a densa que não apresenta poros (HABERT, BORGES e NOBREGA 2006), geralmente, as membranas de AC e PI possuem estrutura isotrópica (SOUZA *et al.*, 2021). Já as anisotrópicas, são representadas com redução de tamanho do poro ao longo da seção transversal (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006), geralmente, membranas fabricadas de PA, PES e híbridas apresentam estrutura anisotrópica (SOUZA *et al.*, 2021).

Figura 7 - Representação esquemática e fotomicrografias ilustrativas das principais morfologias encontradas nas seções transversais de membranas



Fonte: HABERT, BORGES e NOBREGA (2006)

Outra característica que deve ser levada em consideração são as propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos e a capacidade de seletividade, que são considerados alguns parâmetros para o processo. Além disso, as propriedades físico-químicas são de extrema relevância no processo de filtração e devem ser levadas em consideração no momento de sua escolha e modificação, tais como as apresentadas no Quadro 4.

Quadro 4 - Propriedades físico-químicas importantes para a produção de membranas

Propriedade	Impacto no Desempenho
Hidrofobicidade	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	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. Membranas fabricadas de polímeros não carregados normalmente adquirem alguma carga negativa, enquanto em operação.
Porosidade (superfície e volume)	Afeta a perda de carga através da membrana; a porosidade mais alta resulta em perda de carga mais baixa.
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.
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.* (2016)

De acordo com as características morfológicas e físico-químicas das membranas, consegue-se definir alguns fatores como a seletividade e tipo de

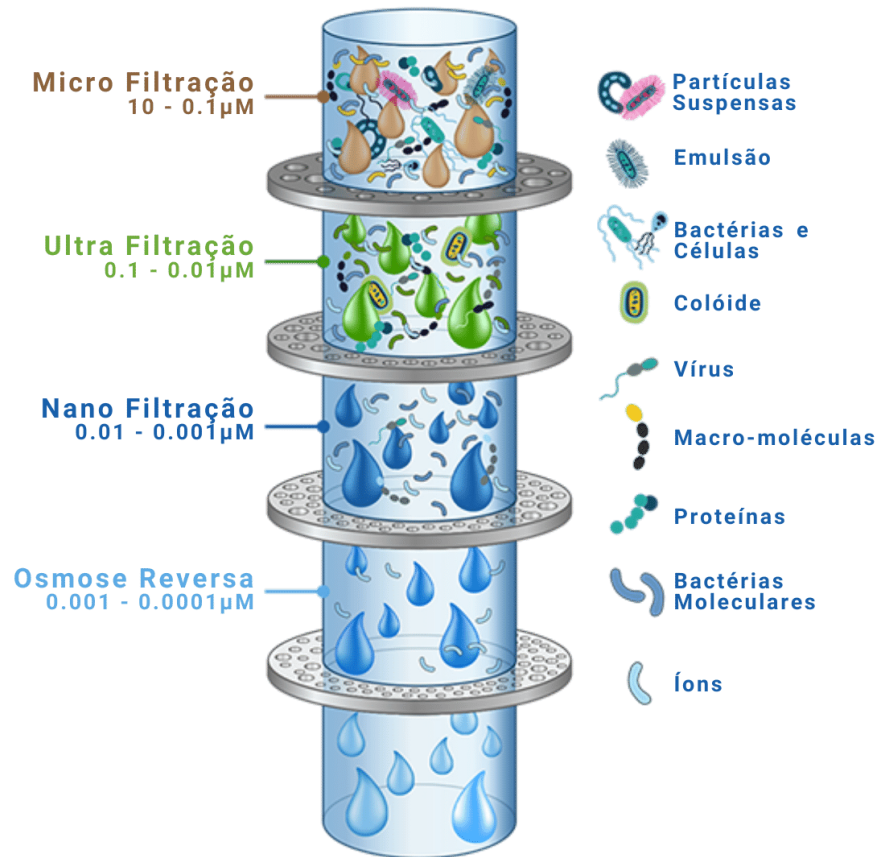
transporte das diferentes moléculas por meio da membrana. Mas para que ocorra o transporte de um contaminante específico através de uma membrana, é necessário conhecer o seu processo de separação, considerando todos os parâmetros para a otimização do processo, como o fluxo do permeado e a seletividade (HABERT *et al.*, 2020; HOWE *et al.*, 2016; KILIKIAN; JR., 2020).

2.4.1 Processo de Filtração Por Membranas

No processo de filtração por membranas, a membrana é utilizada como uma barreira seletiva que retém moléculas de tamanho e peso molecular maior que o seu diâmetro médio de poros. Como já apresentado anteriormente, as membranas possuem diversas configurações e devem ser selecionadas segundo a necessidade para a qual serão utilizadas (MOREIRA; ROCHA; RAMOS, 2011; PAVONI, 2013; SILVA, 2008). A seletividade está associada ao tamanho da espécie presente e o tamanho dos poros da membrana. Esse é o caso da: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR). Elas se diferenciam pelo tamanho dos poros da membrana como pode-se observar na Figura 8 (HABERT *et al.*, 2020; SELATILE *et al.*, 2018).

A separação de partículas na microfiltração e na ultrafiltração é realizada principalmente por exclusão por tamanho, em que partículas maiores ficam retidas na superfície, enquanto a água e as partículas muito menores passam por ela, além de que a outra parte do material pode ser adsorvida pela membrana (OLIVEIRA NETO, 2020).

Figura 8 - Tamanho dos poros nos diferentes tipos de filtração

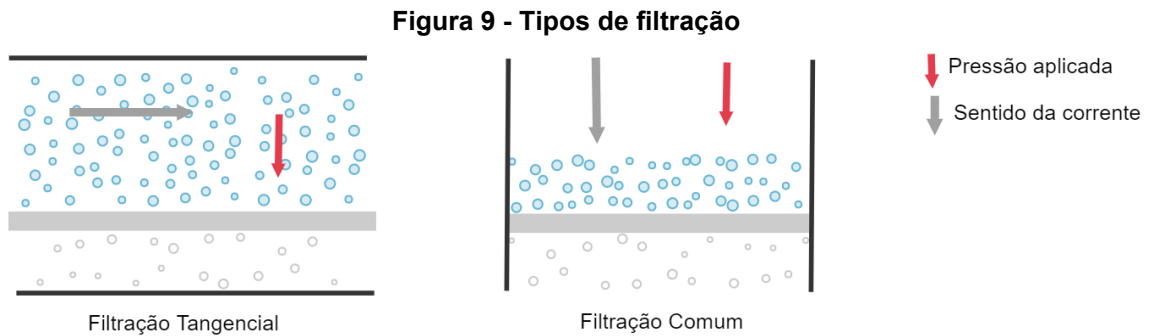


Fonte: SNATURAL AMBIENTE, (2022)

Além disso, as membranas podem apresentar diversas características dependendo das suas propriedades físico-químicas, como geometria, orientação do fluxo, estrutura interna, material e capacidade de separação, são essas características que demonstram o desempenho da membrana. Dessa maneira a membrana pode ter características hidrofílicas ou hidrofóbicas. As membranas hidrofílicas apresentam menor tendência de incrustação e as membranas hidrofóbicas tendem a formar mais incrustações (HABERT *et al.*, 2020)

Geralmente, a membrana é utilizada em processos de separação de líquidos e os principais mecanismos que determinam as taxas de retenção são: exclusão por tamanho, interações eletrostáticas e hidrofóbicas (WANG *et al.*, 2022).

A filtração pode ser realizada como uma filtração comum ou filtração tangencial, de acordo com o equipamento existente, tal como observado na Figura 9. No sistema de separação tangencial (*cross-flow*), a corrente de alimentação passa sob pressão em uma membrana colocada em paralelo com a corrente fluida (SILVA, 2008). Já na filtração comum o fluxo é perpendicular à membrana.



Fonte: Autoria própria (2022)

Assim, uma porção da alimentação passa através da membrana com determinada pressão, desde que seus componentes sejam menores que os poros da membrana. Essa porção que atravessa a membrana é chamada de permeado, e a corrente que não passa pela membrana, arrastando da sua superfície os materiais que não permearam, é chamada de concentrado. O acúmulo de partículas próximo à superfície da membrana é conhecido como polarização de concentração, e resulta em uma camada que acarreta um aumento na resistência hidráulica para o fluxo permeado e, assim, um declínio do fluxo com o tempo (SILVA, 2008).

2.4.2 Fluxo Permeado e Permeabilidade Hidráulica

Um dos fatores avaliados nos processos de separação por membranas é o fluxo permeado, que pode ser um fator limitante do processo. O declínio do fluxo permeado ao decorrer do processo de separação é associado à polarização de concentração, adsorção e ao *fouling*. Com isso, o fluxo permeado é uma variável importante para determinar a eficiência do processo de filtração por membranas (LOPES *et al.*, 2007; PERTILE, 2013).

O fluxo permeado é representado pela vazão por unidade de área da membrana, podendo ser volumétrica, mássica ou molar. E sua determinação é realizada pela força motriz aplicada à resistência da membrana (TURELLA, 2020). O fluxo permeado é dado pela Equação 5.

$$Jp = \frac{V}{A \cdot t} \quad (5)$$

Em que:

J_p - fluxo de permeado ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$);
 A - área filtrante da membrana (m^2);
 V - volume de permeado (L);
 t - tempo necessário para permear determinado volume do líquido (h).

A lei de Darcy, conforme a Equação 6, descreve a relação do fluxo J_P e a pressão (P) para o regime laminar.

$$J_p = \frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (6)$$

Em que:

J_P - fluxo de permeado;
 K - permeabilidade absoluta da membrana;
 μ - viscosidade dinâmica do fluido;
 $\frac{\partial P}{\partial x}$ - gradiente de pressão ao longo da membrana.

O fluxo de permeado para água pura é proporcional à variação de pressão (ΔP), como pode ser observado na Equação 7.

$$J_p = L_p \cdot \Delta P \quad (7)$$

Em que:

ΔP – variação da pressão;
 L_p – permeabilidade hidráulica ($L\ m^{-2}\ h^{-1}\ bar^{-1}$);
 J_P – fluxo permeado.

Pela Equação 7, pode ser obtido o valor da permeabilidade hidráulica por meio de manipulações na equação. Sua medição fornece informações sobre o transporte difusivo ou convectivo de componentes através de uma membrana sob uma força motriz de pressão hidrostática. A permeabilidade hidráulica da membrana é determinada à temperatura ambiente utilizando água deionizada e uma força motriz de pressão hidrostática em uma célula de filtração convencional (STRATHMANN, 2004), e pode ser utilizada, como um teste para a membrana (QUARTINELLO; GUEBITZ; RIBITSCH, 2019).

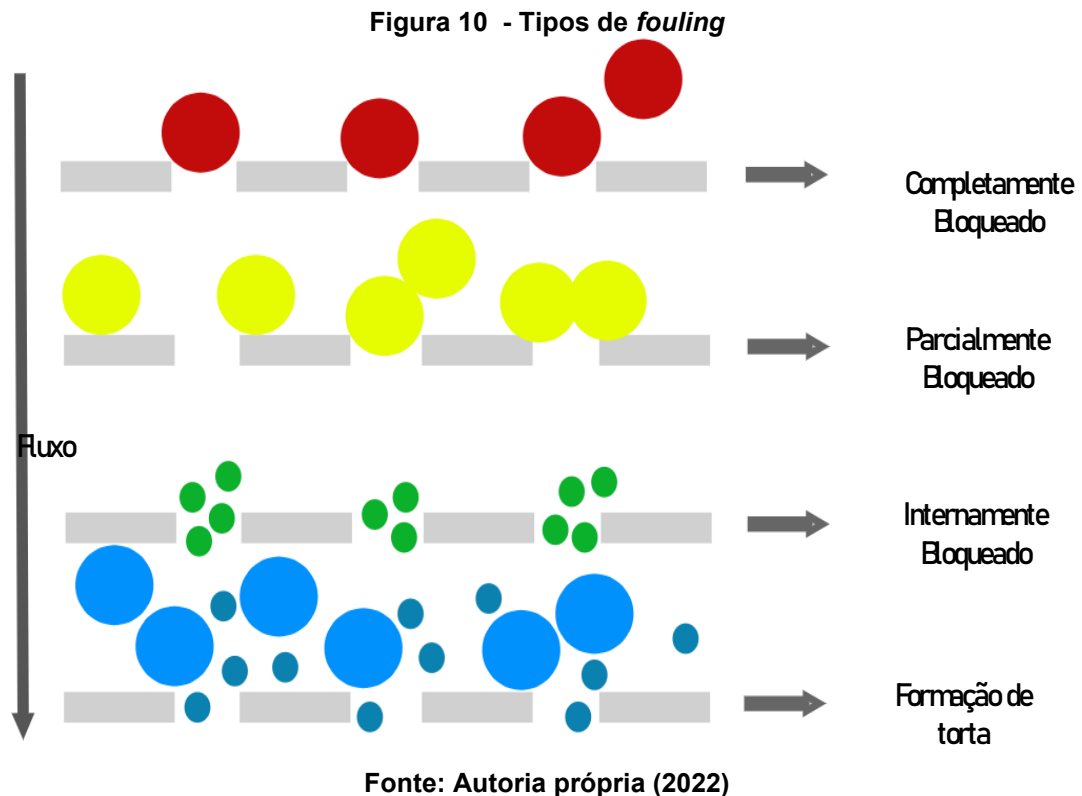
2.4.3 *Fouling* na membrana

O declínio de fluxo apresenta uma influência negativa e pode ser causado por alguns fenômenos como a polarização de concentração, que ocorre no início do processo de separação ou após o processo de limpeza, e pelo *fouling*, que pode ser reversível e/ou irreversível e ocorre ao longo do tempo de filtração. É indicado que o sistema seja operado abaixo do fluxo crítico, para que a formação de torta seja evitada (HABERT, ALBERTO CLÁUDIO *et al.*, 2020; ZELINSKI *et al.*, 2018).

Assim, o *fouling* é um limitante do processo de separação por membrana e ele ocorre quando macromoléculas, partículas, biomoléculas, sais, matéria orgânica entre outros, se depositam na superfície da membrana e poros, acarretando um aumento da resistência na separação, o que diminui o fluxo, reduzindo a produtividade e podendo alterar a seletividade da membrana (LI, H.; CHEN, 2010; MAJUMDAR; MISHRA; BHUNIA, 2022).

De acordo com o tipo de entupimento, o *fouling* na membrana pode ser classificado entre: entupimento orgânico decorrente da deposição de matéria orgânica à base de carbono pela decomposição de matéria vegetal e animal presente nos solos e águas, o bio-entupimento decorrente da deposição de microrganismos, crescimento e atividade metabólica na superfície da membrana, o entupimento inorgânico causado pela cristalização e precipitação de sais, como: os carbonatos, fosfatos e sulfatos, e o entupimento coloidal proveniente de compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo polissacarídeos, microrganismos, lipoproteínas, detritos biológicos, sedimentos, óleos, argila, óxido de manganês, metal, etc. (COSTA *et al.*, 2021; MAJUMDAR; MISHRA; BHUNIA, 2022).

O *fouling* na membrana (Figura 10) pode ser diferenciado em quatro tipos: poro completamente bloqueado, poro parcialmente bloqueado, poro interno bloqueado e formação de torta.



O entupimento pode ser classificado ainda sobre a reversibilidade das incrustações, ou do aspecto dos materiais incrustados, classificando-se, assim, como processo reversível ou irreversível, determinando a reversibilidade da fixação das partículas à superfície da membrana (BOKHARY *et al.*, 2018).

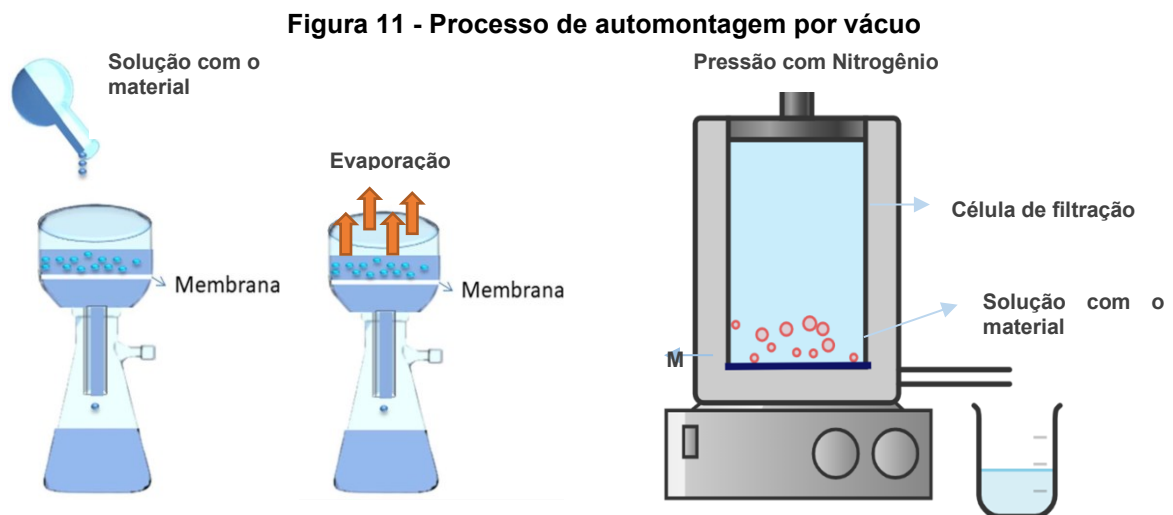
2.5 Funcionalização de membranas

As membranas são principalmente utilizadas no tratamento de água devido à sua eficiência, e a principal desvantagem acontece ao longo do processo com a diminuição da eficiência devido ao entupimento, necessitando, assim, de limpeza para a desobstrução. A partir disso, surge a necessidade de melhorar as características da membrana a fim de minimizar o entupimento e a alteração na estrutura dos poros e, com isto, aumentar a vida útil e a taxa de efetividade do processo (HOMEM, NATÁLIA CÂNDIDO *et al.*, 2019). A modificação da membrana pode ser realizada de duas maneiras, a primeira por uma alteração da membrana durante a síntese e a segunda por uma modificação da membrana após seu preparo (BELUCI *et al.*, 2020).

A funcionalização da membrana após o seu preparo pode ocorrer por diversos métodos, sendo que os mais utilizados são: automontagem (*self-assembly*),

a polimerização do enxerto, o método de imersão (*Dip-Coating*) e a automontagem camada por camada (*self-assembly layer-by-layer*) (BELUCI *et al.*, 2017; BELUCI *et al.*, 2020; HOMEM *et al.*, 2017; HOMEM *et al.*, 2019)

A automontagem é uma espécie de revestimento da membrana, que é realizada por etapas com a aplicação de vácuo, evaporação e pressão. Neste método, são produzidas camadas em uma membrana já existente. A nova camada é depositada por meio da filtração de uma suspensão pela membrana que, posteriormente, passa por um sistema no qual se aplica pressão, formando um revestimento em sua superfície (ALKHOUZAAM; QIBLAWEY, 2021) como demonstra a Figura 11.

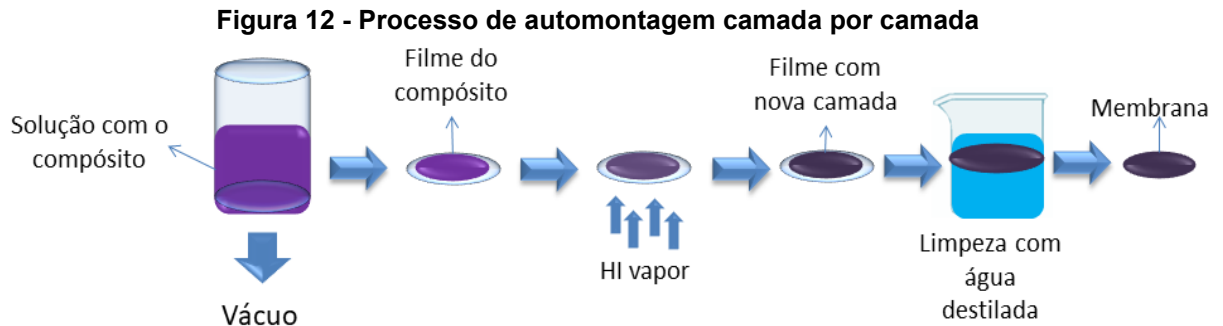


Fonte: Autoria própria (2022)

Outro método semelhante e amplamente utilizado é a automontagem camada por camada, que consiste na deposição de camadas (BELUCI *et al.*, 2020; HOMEM *et al.*, 2017, 2019). Este método depende das interações eletrostáticas ou das ligações de hidrogênio entre as camadas de carga oposta. Para que isto ocorra, é necessário fazer um tratamento no substrato, o qual adquire uma superfície carregada e, em seguida, são depositadas as camadas, que podem ser de soluções com adsorventes, biosorventes, entre outros.

A Figura 12 mostra um exemplo da produção de uma membrana de óxido de grafeno camada por camada (ALKHOUZAAM; QIBLAWEY, 2021). A solução do material utilizado é depositada sobre a superfície da membrana e levada para secagem, após a secagem e uma nova camada pode ser adicionada e, ao final de

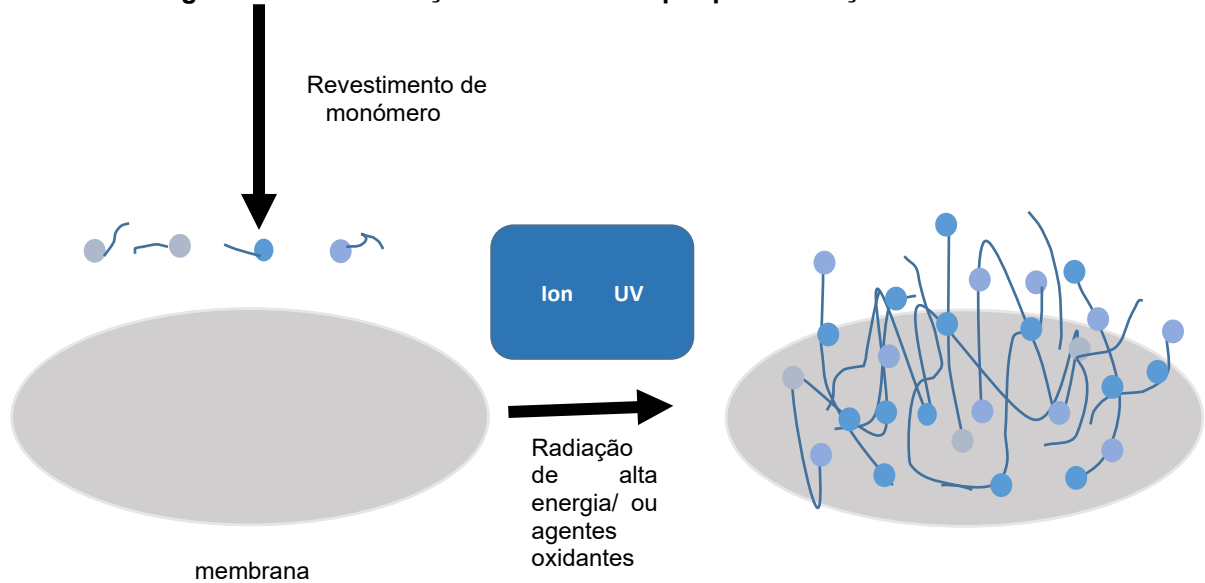
tudo, a membrana é limpa com água destilada para retirar o excesso do material depositado.



Fonte: adaptado de ALKHOUSAAM e QIBLAWEY (2021)

Já a polimerização de enxertos é feita pela ligação de cadeias de polímeros a uma membrana polimérica. O monômero reage com a superfície da membrana que foi ativada e outro iniciador é imobilizado na superfície da membrana, o qual será então ativado para iniciar o processo de polimerização com o monômero (Figura 13) (ARIONO; WARDANI, 2017). Essa modificação proporciona às membranas poliméricas existentes novas funcionalidades tais como: hidrofiliabilidade, aderência, biocompatibilidade, condutividade e efeitos *antifouling*. Neste método, os grupos funcionais são introduzidos no substrato polimérico por irradiação UV (ARIONO; WARDANI, 2017).

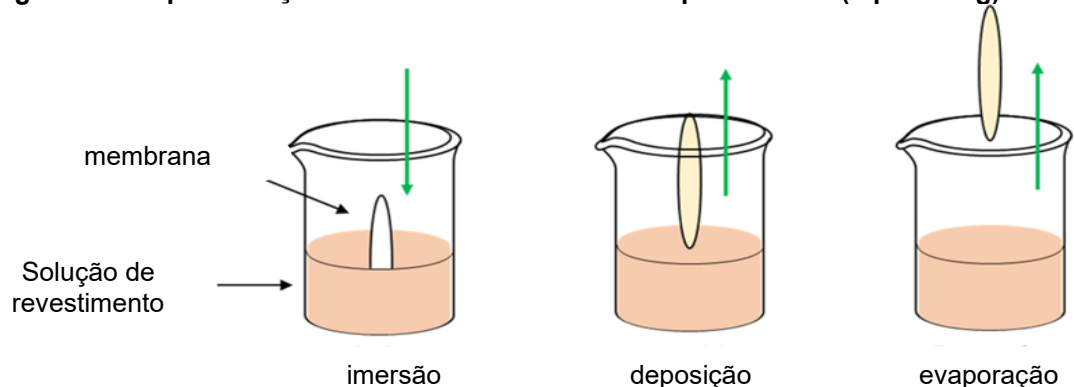
Figura 13 - Hidrofilização de membrana por polimerização de enxerto



Fonte: Autoria própria (2022)

Outro método existente é o de revestimento por imersão (Figura 14), neste caso, a funcionalização é realizada por meio de um simples procedimento de revestimento envolvendo a imersão do substrato na solução do material de revestimento. Na sequência, há a retirada da membrana desta solução, seguida da suspensão para retirar o excesso, seguida da etapa de secagem (MOCCIA *et al.*, 2020).

Figura 14 - Representação da técnica de revestimento por imersão (dip coating)



Fonte: adaptado de MOCCIA *et al.* (2020)

Os métodos listados acima, foram desenvolvidos para modificar as características e estrutura de membranas comerciais. Uma das membranas mais utilizadas no tratamento de efluente é a membrana de PES, utilizada em processos

de microfiltração. Segundo Maximous *et al.* (2009), a membrana de PES apresenta boas características físicas e químicas, tais como, boa resistência ao envelhecimento térmico e resistência ambiental. No entanto, a hidrofobicidade inerente da PES, decorrente de sua estrutura, conduz a um baixo fluxo de permeado e a propriedades *antifouling* deficientes, impactando, assim, em sua aplicação e vida útil (FERREIRA *et al.*, 2016; MAXIMOUS *et al.*, 2009).

Diante deste aspecto, a modificação da membrana possibilita a alteração de sua estrutura microporosa, assim como as características físico-químicas, além de proporcionar uma melhor seletividade, fluxo de permeado e propriedades *antifouling* (JANUÁRIO *et al.*, 2020) Essas propriedades são de extrema importância já que a incrustação é um problema sério, que pode resultar na redução do desempenho da membrana (NADY *et al.*, 2011).

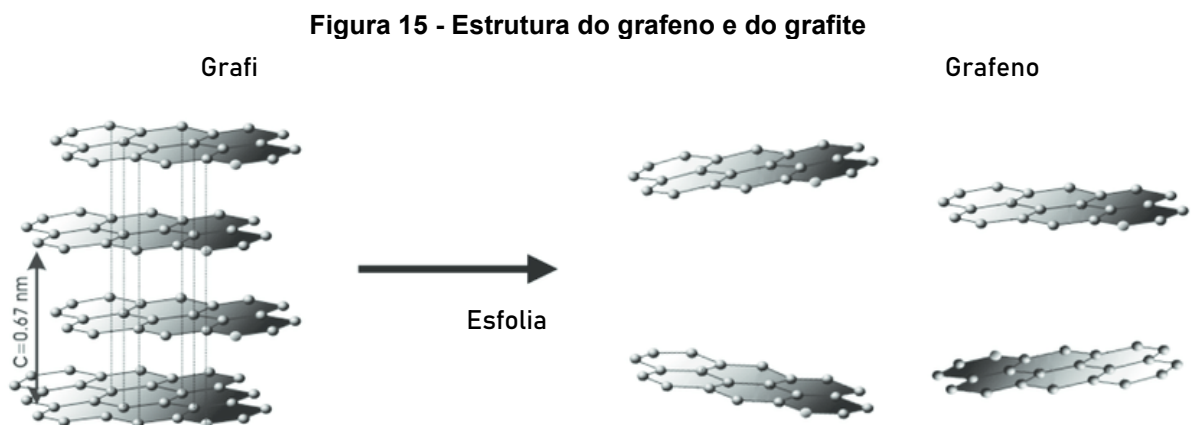
Os objetivos da modificação da superfície das membranas são, principalmente, a minimização da adesão e a incrustação da membrana, fatores que reduzem o seu desempenho e a seletividade dos materiais. Para isso, é necessário adaptar as membranas para que tenham as características desejadas, como: alta condutividade de prótons, estabilidade à alta pressão e baixo cruzamento de hidrogênio e oxigênio. Além de outros fatores que devem ser levados em consideração para a sua modificação, como: a uniformidade, reprodutibilidade, estabilidade, controle de processos e custo (NADY *et al.*, 2011).

Como visto, a funcionalização de membranas pode ser realizada por diversos métodos, o método de automontagem camada por camada é o mais recorrente na literatura e utilizado por diversos autores para a inserção de óxido de grafeno (BELUCI *et al.*, 2020; HOMEM *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2016). Os adsorventes mais utilizados na funcionalização por este método são os provenientes do grafite, como o grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido (BLOMQUIST *et al.*, 2016; HEGAB; ZOU, 2015), mas o método também permite a utilização de outros materiais, como: os óxidos metálicos (TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO) (JANUÁRIO *et al.*, 2020; XIONG *et al.*, 2022), além de, zeólitas e estruturas orgânico metálicas. Devido à sua ampla utilização, o presente estudo utilizará o método de automontagem camada por camada.

2.5.1 Materiais utilizados na funcionalização de membranas

O grafeno é uma alternativa para o processo de funcionalização devido à sua elevada superfície específica, assim como, suas ótimas propriedades térmicas e mecânicas. Essas propriedades podem ser utilizadas para melhorar a eficiência das eletrólises de membrana e durabilidade, promovendo assim, uma redução de custo do processo (ION-EBRASU *et al.*, 2019).

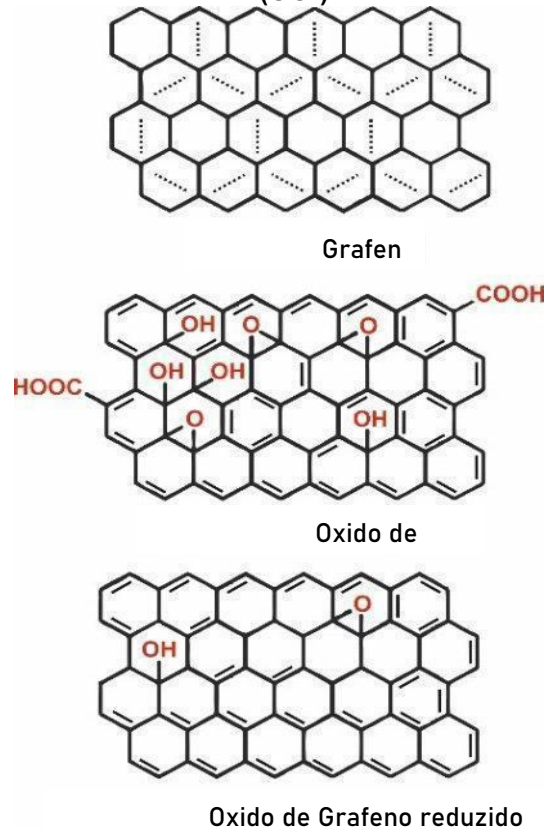
O grafeno possui uma camada de átomos de carbono puro fortemente empacotados e que são unidos em uma matriz hexagonal semelhante ao favo de mel. Em geral, é um alótropo de carbono arranjado em átomos ligados a sp^2 planos com um comprimento de ligação de molécula pequena. Um dos materiais mais conhecidos é o grafite, que é um material tridimensional formado pelo arranjo do grafeno com camadas umas sobre as outras, com pequenas lacunas interplanares (HEGAB; ZOU, 2015), como ilustra a Figura 15.



Fonte: adaptado de Blomquist *et al.* (2016)

Outro aditivo com grande destaque é o óxido de grafeno (OG), que é um composto quimicamente semelhante ao grafite oxidado, em que as estruturas gráficas são constituídas de uma camada de grafeno funcionalizada com os grupos epóxi, hidroxila, carboxílicos e carbonila, conforme exibido na Figura 16. Quando assimilada a uma cerâmica ou matriz polimérica, as propriedades são significativamente melhoradas, pois apresentam características de hidrofobicidade, dispersibilidade e compatibilidade com diversas matrizes poliméricas (HEGAB; ZOU, 2015).

Figura 16 - Estruturas de grafeno (G), óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGr)



Fonte: adaptado de TADYSZAK; WYCHOWANIEC; LITOWCZENKO, (2018)

Membranas com OG incorporado podem ser usadas em diferentes aplicações, como em células combustíveis, nanofiltração, ultrafiltração e separação de gases (HEGAB; ZOU, 2015). O OG aumenta a hidrofobicidade da membrana devido à presença de grupos funcionais (grupos hidroxila, epóxi e carboxila) e tem desempenho excepcional na adsorção de poluentes, devido à sua superfície específica elevada. O óxido de grafeno é utilizado principalmente devido à sua versatilidade, características e sua estrutura atômica bidimensional (JANUÁRIO *et al.*, 2020).

Uma das técnicas mais simples e eficazes para a incorporação do OG em membranas é por meio da automontagem camada por camada (HOMEM *et al.*, 2019). Outra possibilidade é a utilização de técnicas baseadas na oxidação química como os processos oxidativos avançados (POAs), que já são utilizadas em métodos de limpeza de águas residuais (FISCHER *et al.*, 2015).

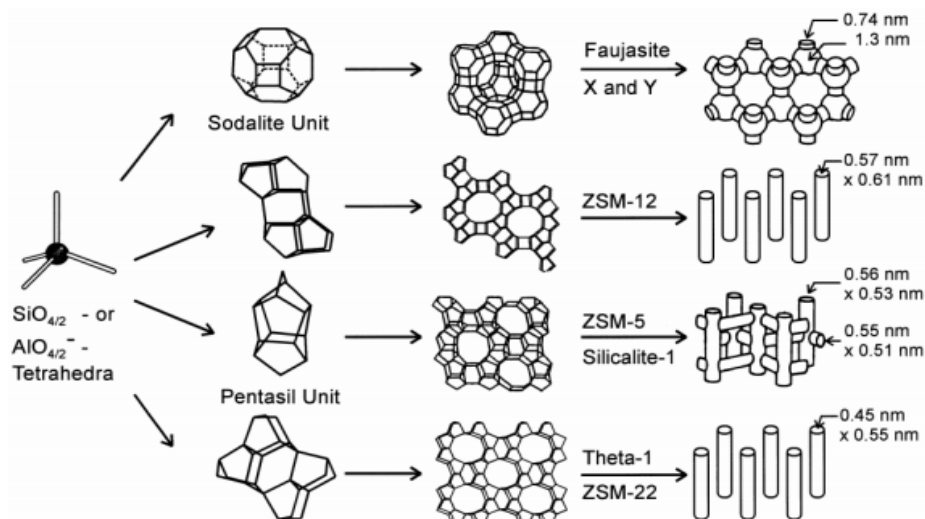
Outro material possível são as nanopartículas de TiO_2 (FISCHER *et al.*, 2015), devido às características apresentadas na associação com a membrana, resulta na degradação de compostos, tais como, o azul metileno, o diclofenaco e o

ibuprofeno. Com este material, as membranas podem funcionar como suporte para TiO_2 , podendo, assim, apresentar duplo funcionamento em uma única membrana, promovendo a degradação de poluentes, e a filtração dessas moléculas degradadas (FISCHER *et al.*, 2015).

A fixação do TiO_2 é uma possibilidade já que o processo pode ser realizado em uma etapa. Com esse método a atividade fotocatalítica do composto é menor devido a perda da superfície específica. As nanopartículas de TiO_2 podem ser utilizadas de duas maneiras: suspensas dentro de uma solução de fundição de membrana ou deposição na superfície da membrana. Um dos problemas observados é que a atividade fotocatalítica dos materiais é reduzida drasticamente, podendo acarretar uma aglomeração na superfície da membrana, gerando uma cobertura irregular (FISCHER *et al.*, 2015).

Outro material adsorvente é o grupo das zeólitas, que englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns (MELO, C. R.; RIELLA, 2010). A Figura 17 mostra a formação de diferentes estruturas zeolíticas. Também conhecidas como argilas catiônicas, as zeólitas são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos, que resultam de silicatos que sofrem substituição isomórfica do cátion Si^{4+} por Al^{3+} , cuja estrutura é carregada negativamente e a neutralidade das cargas é obtida pela presença de cátions em suas cavidades, e esses canais ou cavidades possuem dimensões de 0,2 a 1 nm (MELO, C. R.; RIELLA, 2010; WEITKAMP, 2000). As zeólitas possuem estruturas microporosas, e apresentam uma elevada superfície interna em relação à externa.

Figura 17- Alguns tipos de estruturas zeolíticas



Fonte: (WEITKAMP, 2000)

As zeólitas apresentam inúmeras propriedades estruturais, químicas e físicas tais como: alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada, estabilidade da estrutura cristalina, propriedades de troca catiônica, condutividade elétrica, capacidade de adsorção de gases e vapores, e propriedades catalíticas (BARROS, 2018). Estas propriedades proporcionam às zeólitas várias aplicações, por exemplo, na indústria de papel e construção, agricultura, tratamento de água e efluentes, célula solar, purificação e separação industrial de gases, catálise e outros (MELO e RIELLA, 2010)

As zeólitas são conhecidas por separar seletivamente moléculas em função do seu tamanho, forma e polaridade, essas características mostram que esse é um excelente material para utilização em membranas, além de possuírem boa resistência mecânica e estabilidade térmica, ainda são resistentes a ácidos, bases e solventes orgânicos (CHAU; LEUNG; YEUNG, 2003).

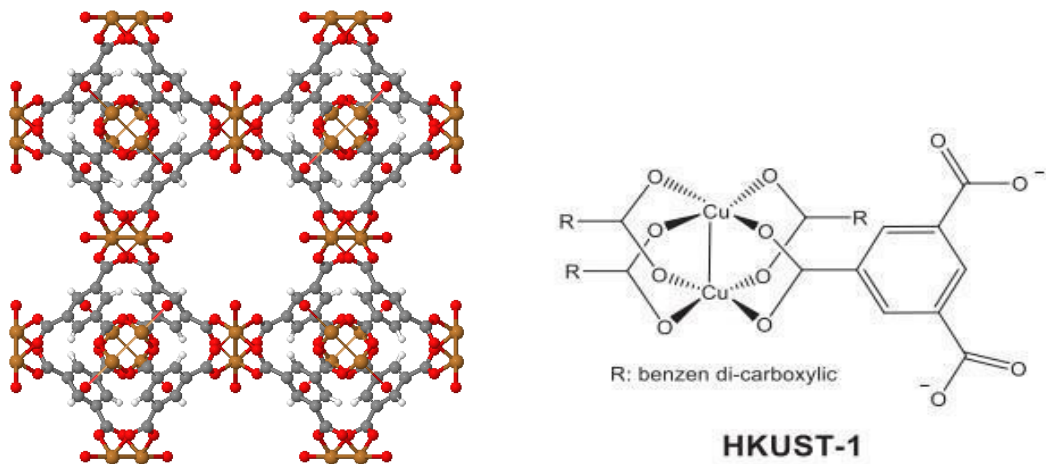
A grande variedade de uso desses materiais se deve, principalmente, ao fato de as zeólitas poderem ser sintetizadas e modificadas, segundo estratégias variadas, de forma a melhorar substancialmente suas propriedades para determinada aplicação (STRATHMANN; GIORNO; DRIOLI, 2010). Elas também foram estudadas na aplicação de remoção de poluentes, como íons de metais pesados, amônio, ânions inorgânicos, fenóis, pesticidas e corantes em água. As zeólitas se tornam viáveis devido a sua alta superfície específica, baixo custo e boa capacidade adsorvente (ALVER; METIN, 2012). Além disso, as zeólitas naturais destacam-se por suas propriedades de adsorção que possibilitam uma combinação de propriedades de troca iônica e peneira moleculares (MOTSI; ROWSON; SIMMONS, 2009).

Outro grupo de materiais adsorventes são as estruturas metal-orgânicas conhecidas como *Metal Organic Framework* (MOF), que consistem em uma classe de materiais porosos que são formados a partir da interação entre íons ou *clusters* metálicos e ligantes orgânicos multitópicos (FREM *et al.*, 2018) que possuem potenciais locais de adsorção (RAMÍREZ *et al.*, 2021). Devido a seus múltiplos tamanhos (desde nanopartículas até micropartículas) podem ser utilizadas para a funcionalização da superfície (GU *et al.*, 2012). As MOFs vêm sendo utilizadas para a purificação de ar e adsorção de contaminantes emergentes, tais como: ibuprofeno

(BINAEIAN *et al.*, 2022), tetraciclina (BI *et al.*, 2022), amoxicilina, cloxacilina, ampicilina (ABAZARI; MAHJOUB; SHARIATI, 2019) e corantes (PARSAZADEH *et al.*, 2018).

A MOF HKUST-1, representada na Figura 18, tem sua estrutura à base de cobre, em que o átomo de cobre está ligado a quatro átomos de oxigênio em uma estrutura bimodal, possui propriedade de troca iônica e peneira molecular que podem ser modificadas. Este adsorvente é, geralmente, utilizado em técnicas de adsorção, membranas, troca iônica e catálise, devido a sua superfície elevada, seletividade e estabilidade hidrotérmica (BINAEIAN *et al.*, 2022).

Figura 18 - Estrutura da MOF HKUST-1



Fonte: (CHEMTUBE3D, 2022)

A produção de membranas com diferentes materiais pode proporcionar características específicas, como o melhoramento na sua hidrofiliicidade, rugosidade e propriedades *antifouling*. Além, da otimização das propriedades físicas, químicas e térmicas, os diferentes materiais podem conferir características de maior seletividade para um determinado contaminante, como a amoxicilina (AGUILAR-PÉREZ; AVILÉS-CASTRILLO; RUIZ-PULIDO, 2020; URSINO *et al.*, 2018).

2.6 Conclusões da revisão bibliográfica

Nesta revisão percebe-se que os fármacos são poluentes persistentes na natureza, e devida a falta de atualização da legislação, não existem um índice de concentração máxima permitida para os fármacos, principalmente em relações aos antibióticos como a amoxicilina, o qual pode ser considerado como ameaça ao

ambiente aquático e terrestre devido a sua elevada toxicidade (LITSKAS *et al.*, 2018; VICENTIN, 2019). Neste contexto, cabe ressaltar a importância de métodos de tratamentos para a remoção de tais contaminantes, já que os tratamentos convencionais são incapazes de eliminar estes compostos persistentes, os tratamentos físicos apresentam-se em destaque, uma vez que não alteram a estrutura molecular dos fármacos. Entre eles, os métodos de adsorção (ROCHA, 2018) e filtração em membranas poliméricas (JIN; PELDSZUS, 2012), são amplamente utilizados.

Os métodos de adsorção utilizam diversos tipos de materiais adsorventes, incluindo, óxidos metálicos (JANUÁRIO *et al.*, 2020; XIONG *et al.*, 2022), grafenos e derivados (BLOMQUIST *et al.*, 2016; HEGAB; ZOU, 2015), zeólitas (ALVER; METIN, 2012; MELO, C. R.; RIELLA, 2010) e MOFs (ABAZARI; MAHJOUR; SHARIATI, 2019; FREM *et al.*, 2018; PARSAZADEH *et al.*, 2018). Esses adsorventes apresentem bons resultados relativos à eficiência no processo de adsorção de diferentes efluentes.

A filtração por membranas é principalmente utilizada para a remoção de macromoléculas (HOWE *et al.*, 2016), e podem ser escolhidas de acordo com o seu tamanho de poros, hidrofobicidade, porosidade, rugosidade (HABERT *et al.*, 2020; HOWE *et al.*, 2016). E podem ser combinadas com outros materiais, como os adsorventes, afim de se obter melhores resultados.

Modi e Bellare (2020), por exemplo têm estudado a modificação de membranas de fibra oca de polietersulfona funcionalizada com ZIF-L e óxido de grafeno reduzido no tratamento de efluentes contendo amoxicilina, e apresenta que a sua modificação possui potencial para o tratamento, outros autores estudam o tratamento de efluentes contendo amoxicilina pelo método de adsorção, como Imanipoor *et al.* (2021) e Liu *et al.* (2020), que utilizam estruturas metal orgânicas para a adsorção de amoxicilina, sendo elas MIL-53(Al) e Zr-MOFs, que apresentam diferente grupos funcionais em sua composição (UiO-66-H, -NH₂, -NO₂, -Cl) e Anchique *et al.* (2021) que utilizam quitosana e oxido de grafeno.

Neste sentido, a combinação dos métodos pode ser empregada, afim de melhorar as características morfológicas e físico-químicas das membranas, promovendo, uma melhor durabilidade e eficiência no processo, pois a adsorção funciona como um método complementar à filtração, o que possibilita que moléculas com tamanhos menores que a dos poros da membrana possam ser removidas.

A modificação possibilita diversos benefícios para a processo, tais como, seletividade, características *antifouling* e melhor eficiência do processo (ARIONO; WARDANI, 2017; NADY *et al.*, 2011). A funcionalização de membranas de PES surgem para diminuir a tendencia do deposito do contaminante na superfície da membrana, ou seja, o *fouling* severo (TELI *et al.*, 2012), partindo disso as membranas geralmente são produzidas de materiais hidrofóbicos o que favorecem a esse acúmulo, sendo necessário a busca por materiais que possam ser utilizados para modificar a estrutura de forma a aumentar a hidrofiliçidade da superfície da membrana, ocasionando uma maior produtividade e vida útil do processo.

Neste contexto, o presente estudo propõe a funcionalização de membrana polimérica de PES, pelo método camada por camada com a adição de três diferentes materiais adsorventes, de maneira a melhorar a eficiência, seletividade, vida útil e hidrofiliçidade do processo de separação por membranas, ao reter o contaminante amoxicilina.

3 OBJETIVO

Nesta seção são apresentados os objetivos que desejam ser realizados.

3.1 Objetivo Geral

Este trabalho apresenta como objetivos a funcionalização de membranas poliméricas comerciais de PES por meio da adição de diferentes materiais adsorventes como zeólita Y, OG e MOF, para aplicação no tratamento de soluções sintéticas contendo amoxicilina.

3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os materiais adsorventes quanto às propriedades físico-químicas por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), fisissorção de nitrogênio (BET) e pH do ponto de carga zero (PCZ).
- Realizar ensaios de adsorção em batelada para avaliar a remoção de amoxicilina pelos materiais adsorventes.
- Funcionalizar membranas poliméricas comerciais de PES por meio da adição de materiais adsorventes na superfície da membrana pelo método de automontagem camada por camada.
- Avaliar o processo de separação das membranas adaptadas para o tratamento de efluentes sintéticos contendo amoxicilina.
- Caracterizar as membranas funcionalizadas em termos de propriedades físico-químicas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ângulo de contato, análise termogravimétrica (TGA) e ponto de carga zero.

4 METODOLOGIA

Esta seção apresenta a metodologia e processos utilizados no desenvolvimento da pesquisa.

4.1 Materiais

Os materiais adsorventes utilizados neste trabalho foram: Zeólita Y, doada pela Petrobrás, óxido de grafeno comercial da marca Sigma-Aldrich e a MOF HKUST-1 produzida e fornecida pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés da UTFPR-Apucarana. Na funcionalização das membranas, foram utilizadas membranas poliméricas comerciais de polietersulfona (PES), e seu tamanho e espessura é apresentada na Tabela 3 e, polímero polietilenoimina (PEI) da marca Sigma-Aldrich. A amoxicilina foi fornecida pela indústria Prati-Donaduzzi de Toledo-PR.

Tabela 3 - Características da membrana de polietersulfona

Fabricante	SartoriusStedim Biotech GmbH
Aplicação	Filtração de Soluções Aquosas
composição	Polietersulfona
Diâmetro (mm)	90
Espessura da membrana (μm)	150
Tamanho de poro (μm)	0,2
Faixa de pH	1-14
Taxa de fluxo com água ($\text{mL}/\text{min}/\text{cm}^2/\text{bar}$)	25

Fonte: SARTORIUS (2022).

Na realização do pH_{pcz} utilizou-se o hidróxido de sódio PA, pureza 99% e Ácido Clorídrico 37% da marca Neon. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

4.2 Caracterização dos materiais adsorventes

Esta sessão aborda as metodologias que foram utilizadas para a caracterização dos materiais adsorventes utilizados.

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

O procedimento de análise do ponto de carga zero (pH_{PZC}) foi realizado utilizando a metodologia experimental de Regalbuto e Robles (2004) com algumas modificações, conforme ilustrado pela Figura 19. Adicionou-se 20 mg dos adsorventes e 20 mL de solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$, com diferentes valores de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), os quais foram ajustados com soluções de HCl e NaOH 0,1 N. As suspensões foram mantidas sob agitação de 100 rpm durante um período de 24 horas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Após as 24 horas filtrou-se as soluções em papel filtro qualitativo e realizou-se a leitura do valor de pH final em pHmetro da marca IONLAB e modelo pHB-500. Por fim, construiu-se a curva de pH final versus pH inicial e pôde-se obter os valores do ponto de carga zero, que é representado pela faixa de pH que se mantém constante.



Fonte: Autoria Própria (2022).

4.2.2 Fisissorção de nitrogênio

A determinação da superfície específica, volumes dos poros e distribuição de tamanho de poros foi realizada pelo método de adsorção/dessorção de N_2 , em um equipamento Nova 1200 Series da QuantaChrome. Os parâmetros texturais foram determinados a partir das isotermas de fisissorção de N_2 à 77 K . A superfície específica foi determinada pelo método BET, enquanto os dados de volume de mesoporos e distribuição dos tamanhos de poros foram obtidos por meio do método BJH. Inicialmente, para a análise da zeólita Y e óxido de grafeno foi utilizado $0,9 \pm 0,1 \text{ g}$ das amostras foram desgaseificadas a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 2 h. Para a MOF HKUST-1 foi utilizado $0,9 \pm 0,1 \text{ g}$ das amostras foram desgaseificadas a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 6 h. A superfície específica externa foi determinada pelo

método t, e foram calculadas a partir das pressões relativas utilizadas na obtenção dos dados de adsorção a partir da equação proposta por de Boer *et al.* (1966).

Posteriormente as isotermas de fisissorção de nitrogênio foram avaliadas segundo a IUPAC e classificadas de acordo com o tipo de isoterma. Utilizando as atualizações propostas por Thommes *et al.* (2015), conforme visto na revisão bibliográfica.

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Todos os adsorventes foram analisados na região entre 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras para cada amostra pelo equipamento 640 – IR da marca Varian®. Os espectros foram obtidos por transmitância utilizando a técnica de pastilhamento com KBr, sendo a análise realizada no laboratório LAMAQ da UTFPR- Campus Curitiba.

4.3 Estabilidade da solução contaminante

Realizou-se o estudo para verificar a estabilidade da solução contendo a amoxicilina. Preparou-se uma solução de amoxicilina com concentração de 10 mg L^{-1} , a mesma foi armazenada em frasco de coloração âmbar e realizou-se a leitura de sua concentração em espectrofotômetro UV/VIS modelo Delta Vista 450G, *software* i7 Delta Color, e modelo Agilent Technologies Cary 60 UV/VIS, no comprimento de onda de 229 nm, presente no Laboratório Multiusuário (LAMAP) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná-Campus Apucarana. As leituras foram realizadas diariamente durante 25 dias.

4.4 Estudo de Adsorção

Inicialmente, os adsorventes foram avaliados separadamente quanto à sua capacidade de adsorção perante ao fármaco utilizado. Foram preparadas soluções aquosas de amoxicilina (AMX) em pH natural ($8,4 \pm 0,1$).

Para a determinação da concentração de amoxicilina da solução construiu-se curvas de calibração, presentes no Anexo I, variando-se a concentração inicial da solução de 1 mg L^{-1} a 50 mg L^{-1} . As absorbâncias das soluções foram determinadas pelo espectrofotômetro UV/VIS conforme dito na seção 4.3.

4.4.1 Avaliação da influência do pH e da temperatura na adsorção

Avaliou-se a influência do pH e temperatura no processo de adsorção, inicialmente, foram realizados experimentos variando o pH de $1,00 \pm 0,1$ à $14,00 \pm 0,1$ (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). Após sua realização, ampliou-se a faixa de pH, mantendo fixa a temperatura, para verificar se no decorrer da faixa o pH apresentava grande alteração.

Os ensaios para a avaliação da influência do pH e temperatura, foram realizados em incubadora shaker (Marca: Marconi Modelo: MA-420) durante 2 h de contato em erlenmeyer de 125 mL, utilizando a concentração de 10 mg L^{-1} dos adsorventes e 25 mL da solução de amoxicilina. O pH das soluções de amoxicilina foram ajustados conforme estabelecido pelo planejamento com soluções de HCl e NaOH 0,1 N.

4.4.2 Cinética de adsorção

Nos ensaios cinéticos em batelada (Figura 20) preparou-se a solução de amoxicilina com concentração de 10 mg L^{-1} e utilizou-se a metodologia empregada por Guerra *et al.* (2019) com pequenas modificações. Utilizou-se erlenmeyer de 125 mL, em seguida, adicionou-se o material adsorvente e as alíquotas de 25 mL da solução de amoxicilina. As soluções foram submetidas a agitação a 100 rpm na temperatura de 25°C por intervalos de tempo pré-determinados (2,5; 5; 10; 30; 60; 90; 120; 240; 360; 600 e 2440 minutos), utilizando a concentração de 30 mg L^{-1} para os adsorventes OG e Zeólita Y e 10 mg L^{-1} para o adsorvente MOF HKUST-1, utilizou-se uma quantidade maior de OG e zeólita para que fossem possível a obtenção de resultados com uma menor variação.



Para calcular a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (q) e o percentual de remoção de fármaco, utilizou-se as Equações (5) e (6), respectivamente.

$$q = \frac{C_i - C_f}{m_{ads}} \cdot v \quad (5)$$

Em que:

q - quantidade de adsorbato adsorvido por massa do adsorvente (mg g^{-1})

C_i - concentração inicial do adsorbato em solução (mg L^{-1})

C_f - concentração final da solução, após a adsorção (mg L^{-1})

v - volume da solução em (L)

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

$$\% \text{ remoção} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (6)$$

Após os cálculos, utilizou-se os modelos cinéticos, apresentados na seção 2.3.2, com o auxílio do *software* Statistica 10.0, e as ferramentas de regressão não-linear, com os algoritmos de Levenberg-Marquardt e Gauss-Newton para obtenção dos parâmetros e ajuste de dados, sendo que a qualidade dos ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais foi determinada por meio do coeficiente de determinação (R^2) e a distribuição qui-quadrado (X^2).

4.4.3 Isotermas de adsorção

Utilizou-se, também, a metodologia empregada por Guerra *et al.* (2019) com pequenas modificações, sendo que foram avaliadas três diferentes temperaturas 25°C, 35°C e 45°C, com concentrações iniciais de solução de amoxicilina de 1, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 mg L^{-1} , e utilizou-se as mesmas concentrações de adsorvente empregadas na seção 4.4.1. Os testes foram conduzidos com a duração do tempo de equilíbrio.

Os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Sips, apresentados na seção 2.3.1, foram ajustados aos dados experimentais com auxílio do *software* Statistica 10.0, e a qualidade dos ajustes foi determinada por meio do coeficiente de determinação (R^2) e a distribuição qui-quadrado (X^2).

4.3.4 Termodinâmica de adsorção

Os cálculos termodinâmicos foram calculados conforme metodologia de Almeida, *et al.* (2022), onde a constante de equilíbrio termodinâmica (K_c) foi determinada a partir da lei de Henry, na região de diluição infinita para cada temperatura das isotermas. Utilizou-se os três primeiros pontos de cada isoterma para o seu cálculo, conforme mostrado anteriormente pela Equação 4.

Os cálculos de ΔG , ΔH e ΔS , foram obtidos através da Equação 2 e 3, e ao plotar o gráfico de $\ln K_c$ por $1/T$, com o ajuste linear, são obtidos os valores de declive e coeficiente linear, correspondes aos valores de ΔH e ΔS , respectivamente.

Após a realização do estudo de adsorção, os materiais adsorventes foram utilizados na funcionalização de membranas poliméricas comerciais de PES.

4.5 Funcionalização da membrana

As membranas comerciais de PES foram funcionalizadas segundo o método de automontagem camada por camada proposto pelos autores Beluci *et al.* (2020) e Homem *et al.* (2017, 2019) com modificações.

A membrana foi disposta em um funil de Buckner (Figura 21) e uma solução de 250 mL de ácido sulfúrico a 10% (H_2SO_4) foi adicionada para permeação da membrana por 3 horas. Esta etapa objetiva realizar a sulfonação da superfície da membrana. Posteriormente, 25 mL da solução do adsorvente com diferentes concentrações, conforme previsto no planejamento na Tabela 4, foram adicionadas à superfície da membrana durante 1h e permeou a membrana com o auxílio da força gravitacional, de acordo com o planejamento (Tabela 4). Algumas soluções foram acrescidas de 25 mL de soluções de PEI com concentração $1,5 \text{ g L}^{-1}$, conforme descrito na Tabela 4, para a formação de um filme na superfície. Após a adição do adsorvente, a membrana foi seca em temperatura ambiente de, aproximadamente, 25°C durante 12h.

Figura 21 - Diagrama esquemático do sistema de pressurização

Fonte: Autoria Própria (2022)

As membranas foram modificadas variando-se os materiais adsorventes e suas concentrações na solução, bem como a composição de PEI. As amostras foram nomeadas de acordo com o material utilizado, conforme apresentado na Tabela 4. A membrana base comercial de PES foi nomeada como C1.

Tabela 4 - Composição das soluções para modificação de membrana

Membrana	Concentrações (g L ⁻¹)			
	PEI	MOF-HKUST 1	Óxido de Grafeno	Zeólita Y
C1	-	-	-	-
Z1	-	-	-	2
ZP1	1,5	-	-	2
OG1	-	-	2	-
OGP1	1,5	-	2	-
M1	-	2	-	-
MP1	1,5	1	-	-
MP2	1,5	2	-	-
MP3	1,5	4	-	-

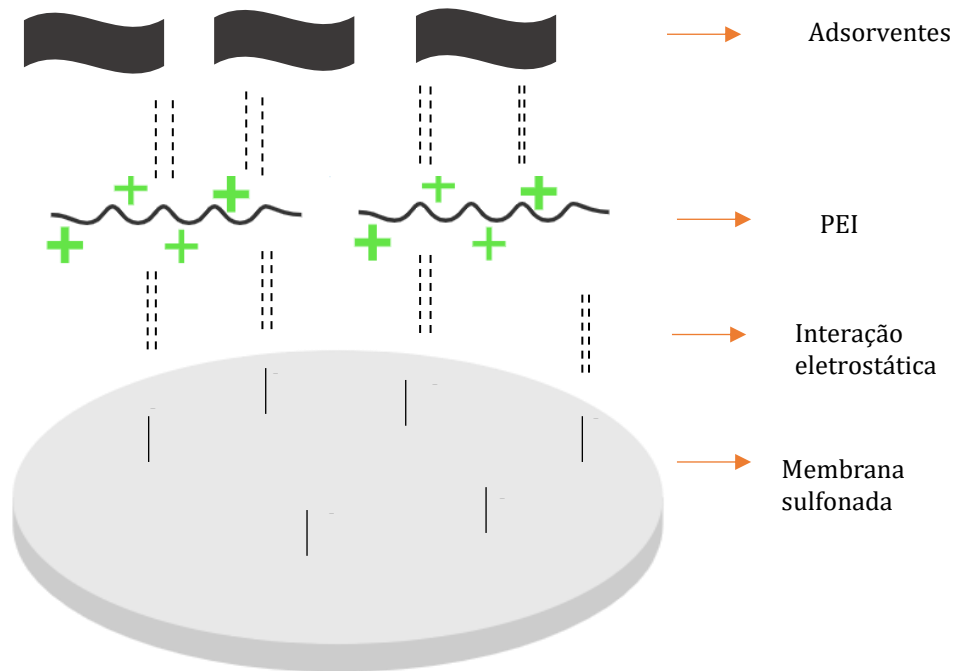
Legenda: (C1) membrana comercial de PES sem modificações, (Z1) membrana comercial de PES com zeólita Y, (ZP1) membrana comercial de PES com zeólita Y e PEI, (OG1) membrana comercial de PES com óxido de grafeno, (OGP1) membrana comercial de PES com óxido de grafeno e PEI, (M1) membrana comercial de PES com MOF-HKUST 1, (MP1) membrana comercial de PES com 1 g L⁻¹ de MOF-HKUST 1 e PEI, (MP2) membrana comercial de PES com 2 g L⁻¹ MOF-HKUST 1 e PEI e (MP3) membrana comercial de PES com 4 g L⁻¹ MOF-HKUST 1 com PEI.

Fonte: Autoria Própria (2022).

O processo de funcionalização camada por camada realizado neste trabalho é ilustrado pela Figura 22, que inclui as etapas de sulfonação e adição do adsorvente

com a solução de PEI. A sulfonação da membrana realizada com ácido sulfúrico possibilita a interação eletrostática entre a membrana com a solução contendo o polímero PEI e o material adsorvente e auxilia a formação de um filme contendo o material.

Figura 22 - Ilustração do processo de funcionalização camada por camada



Fonte: Autoria própria (2022)

Após todos os processos de modificação, foram realizados os testes de filtração para a remoção da amoxicilina, compactação, fluxo permeado e demais caracterizações.

4.6 Ensaios de filtração

Os ensaios de filtração, tanto para a caracterização das membranas em termos de propriedades de fluxo, quanto para o processamento das soluções contendo os fármacos, foram realizados em um módulo experimental de filtração perpendicular com membranas poliméricas planas como mostrado na Figura 23.

Figura 23 - Módulo experimental de filtração



Fonte: Autoria Própria (2022)

O módulo de membranas possui um manômetro, uma entrada para injeção de ar e duas saídas, sendo uma para a coleta do permeado e a outra para retirada do concentrado, caso necessário.

A membrana polimérica foi acoplada na parte inferior do equipamento e o volume a ser preenchido com a amostra foi de, aproximadamente, 900 mL. A pressão no módulo foi exercida via pressão hidrostática, devido a fragilidade da membrana em suportar maiores pressões, e o equipamento possui como suporte um agitador magnético com aquecimento, caso necessário a variação da temperatura.

O permeado foi coletado em bquer e a massa coletada foi medida em uma balança semi-analítica. O fluxo permeado foi calculado pela modificação da Equação 2, descrita previamente nesse trabalho, sendo agora descrita em termos de massa, conforme mostrado pela Equação 8.

$$J_{perm} = \frac{m_p}{A \cdot t} \quad (8)$$

Em que:

J_{perm} – fluxo permeado ($\text{Kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$);

m_p – massa de permeado (kg);

t – tempo (h);

A – área de filtração da membrana (m^2).

4.6.2 Compactação e Permeabilidade Hidráulica

As membranas foram compactadas a fim de garantir a acomodação estrutural do material polimérico sem que exista interferência nos valores do fluxo de permeado durante os experimentos. O volume do módulo foi preenchido com água destilada até sua altura máxima e a pressão hidrostática foi ajustada de acordo com as resistências da membrana e a capacidade do módulo experimental. A pressão foi escolhida afim de se ter um valor igual ou superior às pressões de trabalho. Depois da compactação na maior pressão hidrostática possível de 0,026 bar, foi medido o fluxo de água destilada em quatro diferentes pressões hidrostáticas sendo elas 0,026, 0,021, 0,016 e 0,011 bar, calculadas por meio da Equação 9, de maneira a se obter o gradiente de pressões e possibilitar o cálculo da permeabilidade hidráulica.

$$P_h = \rho \cdot g \cdot h \quad (9)$$

Sendo:

P_h - pressão hidrostática (bar);

ρ - massa específica (Kg m^{-3});

h - altura da coluna de fluido (m).

O fluxo de permeado foi calculado conforme a Equação 8. Após a obtenção de um fluxo constante com o tempo, os valores de permeabilidade hidráulica foram determinados por meio do ajuste linear da curva de fluxo de permeado versus gradiente de pressão (Equação 7).

4.6.2 Limpeza da membrana

Após cada processo de filtração da solução contaminante, a unidade experimental foi limpa com água deionizada e, a membrana utilizada foi colocada em um banho ultrassônico por 5 min à 25°C em água deionizada, posteriormente, realizou-se a passagem de água deionizada pela membrana, utilizando o modulo experimental e a pressão de 0,026 bar, até obtenção de um fluxo constante.

4.7 Avaliação do *Fouling*

Para que fosse possível avaliar o *fouling* das membranas, utilizou-se os dados de fluxo permeado da membrana realizado em mesma pressão, representado pelo J_0 , que são os dados da média do primeiro fluxo de água obtido após a compactação.

O J_1 representa a média do fluxo permeado estabilizado da membrana com a filtração do fármaco. E por fim, o J_2 , sendo o fluxo permeado de água, após limpeza da membrana. Com esses dados foi possível avaliar a taxa de recuperação do fluxo, e os três parâmetros de *fouling*.

Avaliação da taxa de recuperação do fluxo (TRF) foi determinada por meio da Equação 10 (BELUCI *et al.*, 2020).

$$TRF (\%) = \frac{J_2}{J_0} \cdot 100 \quad (10)$$

Sendo:

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

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

Além desta equação, pode-se utilizar outras para uma melhor compreensão do efeito *antifouling* na membrana, assim, utilizou-se três parâmetros, sendo estes: *fouling* total (FT), *fouling* reversível (FR) e *fouling* irreversível (FI) (BELUCI *et al.*, 2020), que podem ser avaliados pelas Equações 11, 12 e 13, respectivamente.

$$FT (\%) = \left(1 - \frac{J_1}{J_0}\right) \cdot 100 \quad (11)$$

$$FR (\%) = \left(\frac{J_2 - J_1}{J_0}\right) \cdot 100 \quad (12)$$

$$FI (\%) = \left(\frac{J_0 - J_2}{J_0}\right) \cdot 100 \quad (13)$$

Sendo:

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

J_1 – fluxo de remoção ($\text{Kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$);

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

4.8 Determinação da retenção da amoxicilina

Os ensaios de retenção de amoxicilina aconteceram no mesmo módulo experimental apresentado na seção 4.6 com, aproximadamente, 1 Litro de solução com concentração de 10 mg L⁻¹. A solução foi adicionada na altura demarcada no módulo para que fosse mantido a pressão constante, e adicionada ao longo do processo. Para medir a quantidade de permeado, realizou-se a anotação das massas durante 1 hora em intervalos de tempo inicialmente de 15 segundos até completar os primeiros 10 minutos, posteriormente de 30 em 30 segundos até completar 20 minutos e de 1 em 1 minuto até completar 1 hora. Foram coletadas amostras do permeado para a verificação da concentração em 8 tempos diferentes durante o processo (2,5 ;5; 10; 20; 30; 40; 50 e 60 minutos), e para o retentado foram coletadas amostras em 3 tempos (10, 30 e 60 minutos). A concentração da solução foi determinada por meio da leitura da absorbância em 229 nm. O percentual de remoção foi calculado por meio da Equação 14.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_{AL}}\right) \cdot 100 \quad (14)$$

Sendo:

R - retenção pela membrana, nas respectivas condições operacionais (%);

C_{AL} - concentração presente na solução alimentada ao módulo (kg L⁻¹);

C_p - concentração no permeado (kg L⁻¹).

4.9 Caracterização das membranas

As membranas funcionalizadas foram caracterizadas em termos de análises de FTIR, MEV, ângulo de contato, TGA e ponto de carga zero. As análises de FTIR e ponto de carga zero (pH_{pcz}), foram realizadas conforme estabelecido na caracterização dos materiais adsorventes. As demais caracterizações estão representadas na seção abaixo.

4.9.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada pelo Laboratório Multiusuário da UTFPR Campus Apucarana (LAMAP) e, utilizou-se uma amostra de

aproximadamente 10 mg de membrana em cadinho de platina. A TGA foi conduzida em um equipamento da marca Shimadzu TGA- 50 50H, com variação de temperatura entre 25°C a 700 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de N₂ de 30 mL min⁻¹.

4.9.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo da morfologia da superfície do adsorvente foi realizado pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e realizadas no Câmpus da UEM em Maringá. A análise foi realizada em equipamento Shimadzu SS550 SuperScan com voltagem de 20 kV, com ampliação de 500 a 1500x. A amostra foi colocada sobre um suporte metálico e, posteriormente, foi recoberta com ouro em um metalizador BallTEC SCD 050. Esse equipamento é responsável por analisar a morfologia da seção transversal e da superfície da membrana, e também analisa as energias dos elétrons durante a interação dos mesmos com a superfície, que são interpretadas pelo equipamento e geram imagens com alta definição.

4.9.3 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram obtidas pela técnica de gota séssil, as quais se baseiam na determinação do ângulo de contato por meio de medidas de diâmetro da base da gota e da altura da mesma. O aparato usado para medir o ângulo de contato é composto de uma base móvel, com movimentos no sentido vertical, uma câmera digital (CAM-Micro - Tantec 630) acoplada a um microscópio eletrônico e uma seringa manual para o gotejamento de água destilada. As amostras foram colocadas sobre a base plana e, em seguida, foi depositado uma gota de 5 µl de água destilada sobre a superfície das membranas. O ângulo de contato ao final foi determinado no software ImageJ, e o procedimento foi realizado em 5 regiões aleatórias de cada membrana polimérica. O teste foi realizado no Laboratório de Engenharias Sustentáveis da UNIOESTE/Campus de Toledo. Essa medida possibilitou a determinação da hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade da membrana.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este tópico é destinado à apresentação dos resultados obtidos no presente estudo, divididos em duas partes: a primeira destinada aos materiais adsorventes zeólita Y, óxido de grafeno e MOF-HKUST 1, para a remoção do contaminante amoxicilina, que incluem a caracterização dos materiais, influência do pH e temperatura no processo, ensaios de adsorção e possíveis mecanismos do processo de adsorção.

E a segunda parte, relacionada ao processo de funcionalização de membranas comerciais de PES, na qual são apresentados os dados obtidos a partir da funcionalização com os materiais adsorventes utilizados na parte de adsorção.

Além disso, são apresentados resultados e discussões referentes a aparência, compactação, permeabilidade hidráulica, retenção de amoxicilina, avaliação de fouling, ciclos de utilização e análises de caracterização.

5.1 Caracterização do Adsorvente

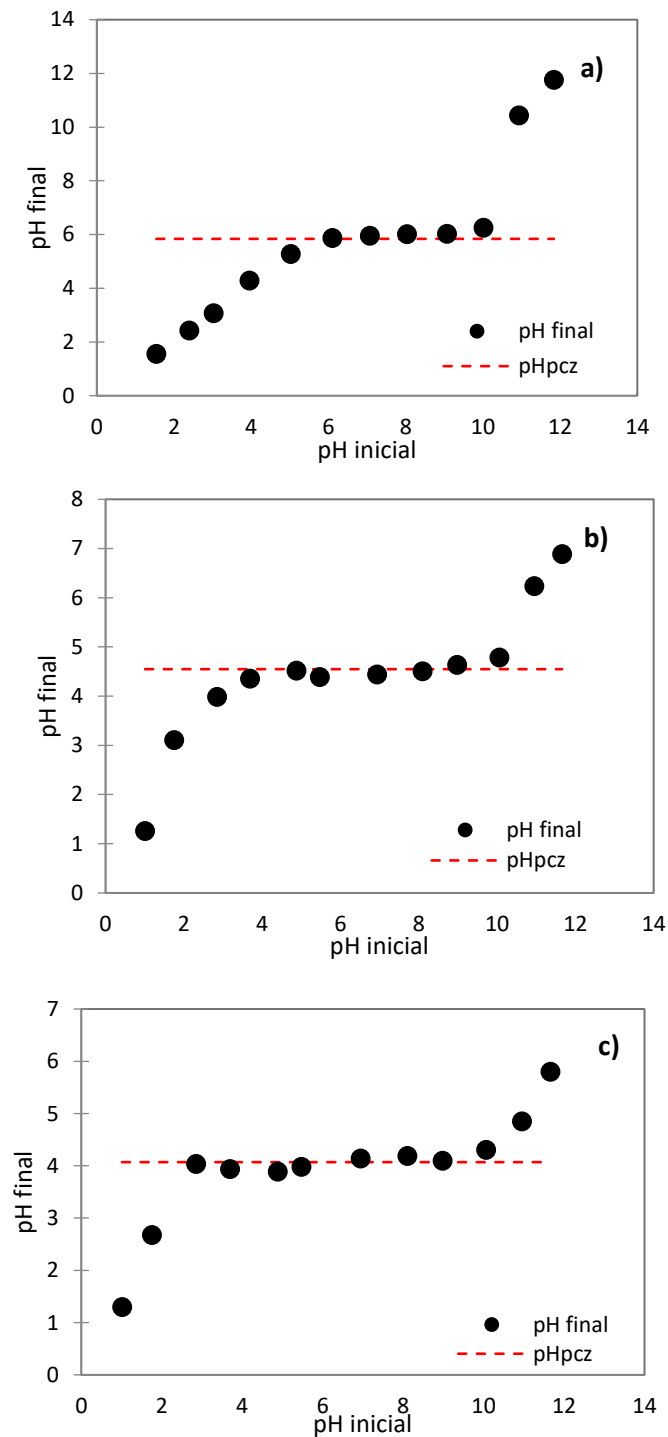
Realizou-se a caracterização dos compostos adsorventes utilizados pela análise de ponto de carga zero, fisissorção de nitrogênio e FTIR.

5.1.1 Análise do ponto de carga zero (pH_{pcz})

A Figura 24 apresenta os resultados de ponto de carga zero para os diferentes materiais adsorventes. Pode-se observar que o pH_{pcz} corresponde à variação de pH final que se mantém constante, sendo que este parâmetro afeta a carga superficial dos adsorventes e determina o grau de distribuição das espécies químicas.

Para o adsorvente MOF HKUST-1, o ponto de carga zero foi de $4,54 \pm 0,06$, para a zeólita Y foi de $4,07 \pm 0,05$ e para o óxido de grafeno o valor encontrado foi de $5,98 \pm 0,14$. De acordo com do Nascimento *et al.* (2014), quando o pH do meio for maior que o pH_{pcz} do adsorvente a adsorção será favorável para soluções catiônicas, devido a interação com o adsorvente que apresenta carga superficial negativa, já quando o pH do meio for menor que o pH_{pcz} do material a adsorção será favorecida em solução aniônicas devido a carga superficial positiva.

Figura 24 - Ponto de carga zero para os diferentes adsorventes: a) Óxido de Grafeno, b) Zéolita Y e c) MOF HKUST-1



Fonte: Autoria própria (2022)

De acordo com Vicentin (2019), a amoxicilina ao ser dissociada em água, pode liberar íons diferentes, que podem se apresentar na forma catiônica, forma zwitteriônica e forma aniônica, ou até mais de uma forma na solução, o que dependerá do pH da solução. Assim, em baixos valores de pH, o grupo carboxila

ganha um próton prevalecendo na solução a forma positivamente carregada (protonada), e quando em valores elevados de pH, o grupo amino perde um próton prevalecendo então na forma negativamente carregada. Já a forma zwitteriônica existe em uma condição de pH intermediária, onde encontra-se as formas positiva e negativa da molécula (BEZERRA, 2016).

Portanto, pela análise de pH_{pcz} , pode-se estabelecer que nos pH_{pcz} de $4,54 \pm 0,06$, $4,07 \pm 0,05$ e $5,98 \pm 0,14$, para a MOF-HKUST 1, zeólita Y e óxido de grafeno, respectivamente, a superfície dos adsorventes apresentará carga neutra, devido ao balanço de cargas positivas e negativas. Além disso, quando o pH for menor que o ponto de carga zero, a superfície do adsorvente estará carregada positivamente, enquanto que, quando o pH se mantiver acima do ponto de carga zero a superfície apresentará mais cargas negativas.

Logo, quando as cargas entre adsorvente e do adsorvato forem opostas, a interação eletrostática entre eles pode ser favorecida (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Este fato se deve à variação do pH, que altera o equilíbrio químico dos grupos iônicos presentes no adsorvente e influencia suas interações eletrostáticas.

A Tabela 5 apresenta resultados de ponto de carga zero obtidos por diferentes pesquisadores. Observa-se que os valores encontrados são fortemente dependentes das características de síntese dos materiais. Tuyen *et al.* (2017) produziram zeólita Y de forma similar à da amostra utilizada neste estudo e obtiveram resultados comparáveis (3,4-3,8). Já os trabalhos de Bandura *et al.* (2021) e Sellaoui *et al.* (2021) utilizaram zeólitas diferentes, as quais atingiram a neutralidade em pH mais elevados. Da mesma forma, Binaeian *et al.* (2020) realizaram a modificação do composto MOF-HKUST 1 com dimetil-etilenodiamina, e a adição dos grupos funcionais na superfície do material afetou seu ponto de carga zero (3,0), reduzindo seu valor quando comparado ao resultado do presente trabalho.

O ponto de carga zero, obtido neste estudo ficou entre os valores obtidos por Assis *et al.* (2019) e Jiang *et al.* (2011), que sintetizaram o óxido de grafeno pelo método proposto por Hummers e Offeman (1958). De Assis *et al.* (2019) obteve pH_{pcz} de 7,0, enquanto, Jiang *et al.* (2011) que incorporou ao óxido de grafeno o TiO_2 , obteve um pH_{pcz} menor (3,1) devido a essa adição, indicando, assim, que o processo de síntese pode afetar significativamente as características dos materiais.

Tabela 5 - Comparação do ponto de carga zero de outros autores com o presente trabalho

Adsorvente	pH _{Pzc}	Autor
Óxido de grafeno	7,0	(ASSIS <i>et al.</i> , 2019)
Óxido de grafeno com TiO ₂	3,1	(JIANG <i>et al.</i> , 2011)
Óxido de Grafeno	5,8	Este Estudo
Zeólita HY	5,0	(SELLAOUI <i>et al.</i> , 2021)
Zeólita Y	3,4-3,8	(TUYEN <i>et al.</i> , 2017)
Zeólita NaX	6,74	(BANDURA <i>et al.</i> , 2021)
Zeólita Y	4,4	Este Estudo
HKUST-1-mmen	3,0	(BINAEIAN <i>et al.</i> , 2020)
MOF-HKUST-1	4,1	Este Estudo

NaX zeólita: diferente tipo de zeólita; HKUST-1-mmen: MOF HKUST-1 modificada com dimetil-etilenodiamina.

Fonte: Autoria própria (2022)

Portanto, a determinação do ponto de carga zero possibilita analisar o comportamento prévio da interação entre adsorvente e adsorvato em relação a carga superficial do adsorvente e a carga do adsorvato. Logo, o conhecimento sobre o ponto de carga zero e o comportamento das cargas superficiais em relação a variação de pH, auxilia a descrever o processo de adsorção de forma física por meio de interações eletrostáticas com o adsorvato.

5.1.2 Análise de fisissorção de nitrogênio

Os resultados da análise de fisissorção de nitrogênio realizadas pelo método BET, BJH e t nos adsorventes são apresentados na Tabela 6 e mostram a superfície específica total externa, volume de poros, diâmetro e superfície específica externa para os adsorventes avaliados. Observa-se que a MOF-HKUST-1 e a zeólita Y apresentaram os maiores valores de superfície específica. O que as tornam interessantes adsorver o antibiótico, uma vez que terá uma área de contato maior, caso o poro seja acessível ao contaminante. Além disso, percebeu-se que o diâmetro médio dos poros para as amostras de MOF-HKUST-1 e zeólita Y são bem próximos, 1,10 e 1,22 nm, respectivamente, indicando que os adsorventes podem acomodar a molécula de amoxicilina, que apresenta dimensões de 0,958 nm. Mas para que possa ser possível avaliar o diâmetro de pores é necessário levar em consideração a distribuição de poros do material, sendo um parâmetro importante para o estudo

da estrutura porosa que se relaciona com a superfície específica total do material (CESSA *et al.*, 2009; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Tabela 6 - Resultados de volume de poros e a superfície específica, usando o método de BET, BJH e t.

Amostra	Volume de Poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poro (nm)	Superfície específica BET (m ² g ⁻¹)	Superfície específica externa (m ² g ⁻¹)
Zeólita Y	0,34	1,22	559	44
Óxido de Grafeno	0,20	7,10	75	75
MOF HKUST-1	0,40	1,10	753	45

Fonte: Autoria própria (2022)

Para a interpretação do diâmetro de poros, considera-se que a classe predominante de poros em um sólido é aquela onde se despendeu maior quantidade de N₂ para se preencher o volume de poros com determinado diâmetro, assim, apenas a de maior incidência é considerada, o que não exclui a possibilidade de existirem poros maiores ou menores. A classificação do tamanho de poros é especificada como a largura média, ou seja, a distância média entre duas paredes opostas, e segue recomendações da IUPAC, como sendo:

- Microporos – poros de largura interna menor que 2 nm (20 Å);
- Mesoporos – poros de largura interna entre 2 nm e 50 nm (20 Å e 500 Å);
- Macroporos – poros de largura interna maior que 50 nm (500 Å).

A distribuição de poros dos materiais adsorventes pode ser observada no Anexo B. Pode-se considerar que os materiais não apresentam estruturas macroporosas, e que a MOF se diferencia do OG e zeólita, principalmente no volume de mesoporos, em que a MOF apresenta uma baixa incidência de mesoporos e maior presença de microporos de tamanhos inferiores a 2 nm, enquanto, que a distribuição de OG e zeólita, apresentam diversos volume de poros diferentes.

Embora a zeólita apresente resultados semelhantes a MOF, as diferenças de tamanho de poros e volume de poros, além das interações eletrostáticas e ligações hidrofóbicas, podem ocasionar diferenças no processo de adsorção (PASTI *et al.*, 2013).

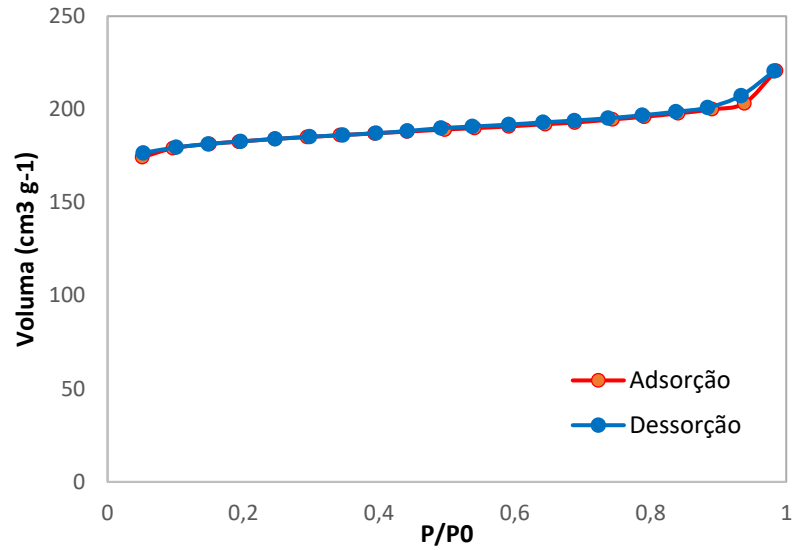
Já o OG obteve os valores de superfície externa e total iguais ($75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), indicando um material não poroso, o que pode dificultar o processo de adsorção da molécula de amoxicilina, já que a adsorção teria que ocorrer apenas na superfície do material.

Tanto a superfície específica, quanto o diâmetro médio dos poros e o volume de poros obtidos pela zeólita Y obtidos neste trabalho são semelhantes aos encontrados por Akubo, Nahil e Williams (2019), que realizaram a preparação da zeólita Y com adição de metais (Ni, Mo, Fe, Ga, Ru e Co). Essa adição, gerou uma pequena diminuição na superfície específica da zeólita Y, assim, obtiveram $421 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de superfície específica, $1,81 \text{ nm}$ para o tamanho médio dos poros e $0,26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para o volume poros.

Os resultados para o OG também são comparáveis ao estudo de Zu *et al.* (2014), com a incorporação do óxido de grafeno em estruturas orgânico-metálicas para melhorar a estabilidade e atividade catalítica. Neste estudo os autores realizaram as análises do BET dos materiais adsorventes utilizados antes da incorporação, e encontraram resultados menores ao desse trabalho, com uma superfície específica de $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de volume de poros de $0,036 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para o óxido de grafeno.

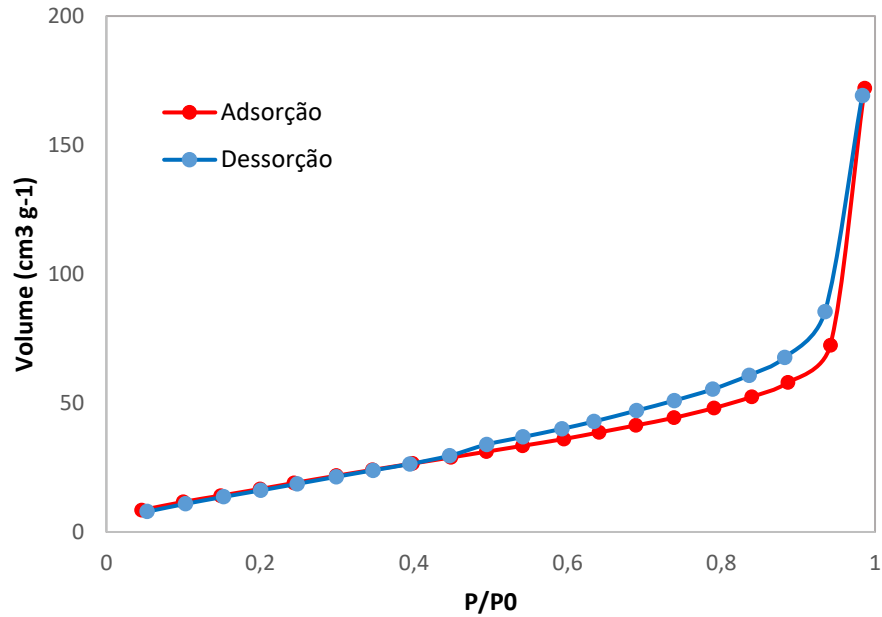
Zu *et al.* (2014) ainda mostraram resultados próximos ao deste trabalho, com a análise da MOF-HKUST 1, que obtiveram uma superfície específica de $841 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de poros de $0,43 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Logo, pode-se observar que a superfície e o volume de poros obtidos para a MOF HKUST 1 são superiores aos outros adsorventes presentes nesse trabalho.

A Figura 25 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para a amostra de zeólita Y. Observa-se que se assemelham às isotermas do tipo I(a), segundo a classificação da IUPAC, indicando a formação de um material microporoso com pequenos tamanhos de poros (MUSA; YIN; SAVORY, 2011) e superfície externa pequena (THOMMES *et al.*, 2015). No entanto, a adsorção apresenta dificuldades, devido a acessibilidade aos poros do material, o qual independe da superfície específica do mesmo.

Figura 25 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da Zeólita Y

A Figura 26, apresenta as isotermas de adsorção/dessorção para a amostra de OG. Com base na IUPAC as isotermas se assemelham às isotermas do tipo III, classificadas como não porosas ou macroporosas, indicando que as interações entre o adsorbato e adsorvente são fracas (THOMMES *et al.*, 2015), além, de um agrupamento das moléculas adsorvidas nos locais mais favoráveis presentes na superfície do material. Embora a amostra tenha características macroporosas a histerese apresentada na isoterma indica também a presença de mesoporos no material, conforme comprovado pela distribuição de tamanhos de poros.

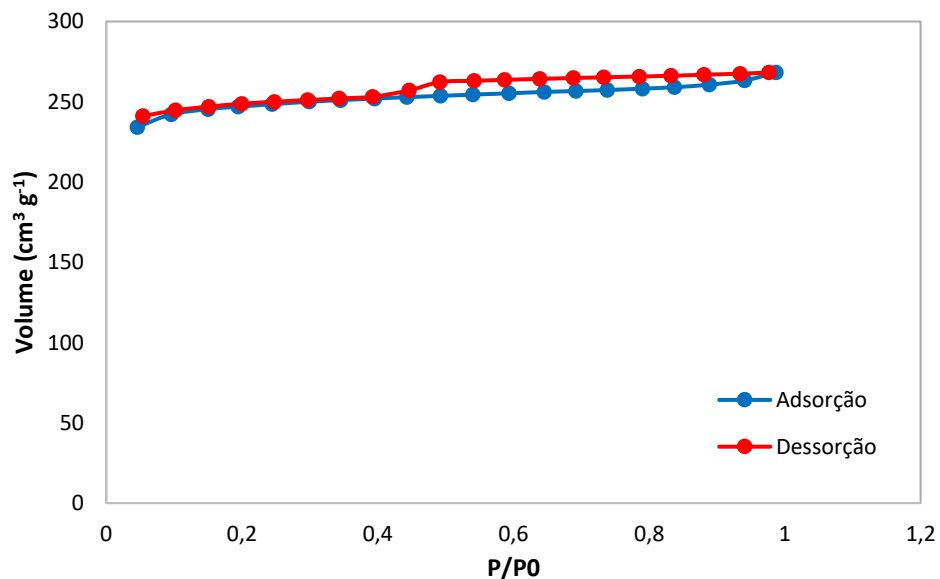
Figura 26 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do óxido de grafeno



Fonte: Autoria própria (2022)

As isotermas de adsorção/dessorção da MOF-HKUST 1 (Figura 27) podem ser consideradas, como do tipo I(a) e IV(a), caracterizando estruturas microporosas. A presença de uma histerese do tipo H4 na curva caracteriza a presença de mesoporos ou micromesoporos (THOMMES *et al.*, 2015). Os resultados são semelhantes aos obtidos por Mahmoodi e Abdi (2019), que avaliaram a síntese da MOF-199, também conhecida como MOF-HKUST 1, utilizando-a na degradação fotocatalítica de corante.

Figura 27 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da MOF HKUST-1



Fonte: Autoria própria (2022)

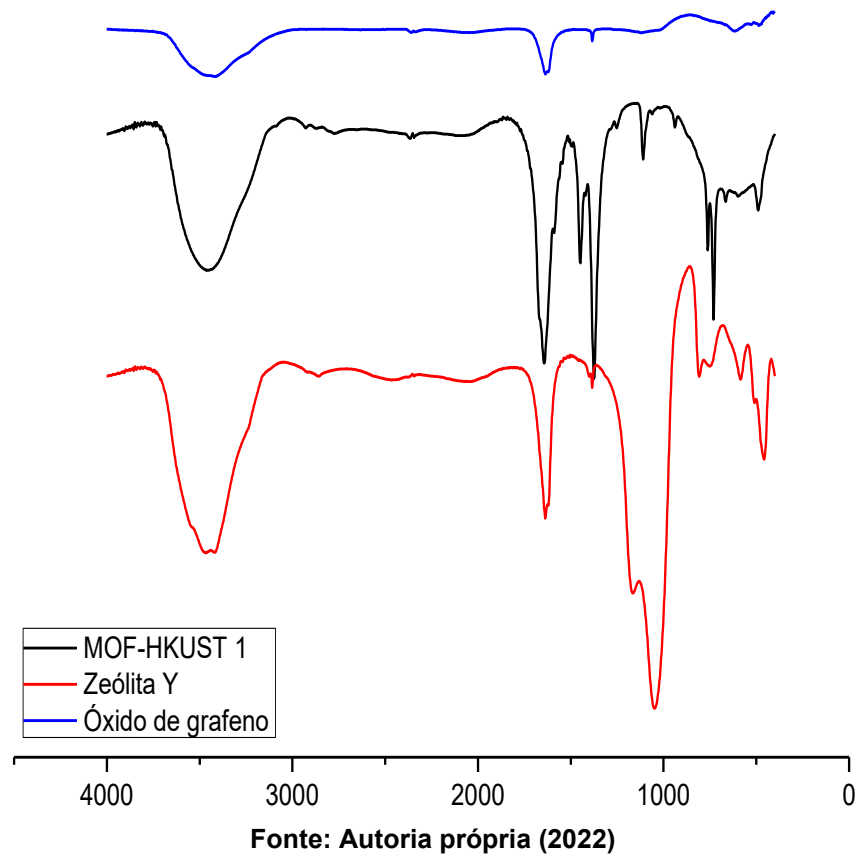
Mediante a avaliação dos resultados obtidos, pode-se prever que a adsorção para os três materiais adsorventes poderá acontecer tanto como quimissorção quanto por fissorção. Além disso, devido a maior superfície específica da MOF-HKUST 1, espera-se que seu desempenho seja superior em comparação com os outros.

5.1.3 Análise de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 28 apresenta o espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos diferentes adsorventes. Analisando a curva para a MOF-HKUST-1, observa-se que as bandas entre 400 e 500 cm^{-1} indicam a ligação metal-oxigênio.

Já em, aproximadamente, 700 cm^{-1} , a banda indica a substituição do cobre metálico nos grupos benzeno. A banda em 1000 cm^{-1} pode ser relacionada ao alongamento CO-Cu. As bandas de 1300 a 1400 cm^{-1} indicam vibrações dos grupos carboxilatos em benzenos tetracarboxílicos, atribuindo uma banda quase bidentada pelo comportamento da porção COO e a banda em aproximadamente 3500 cm^{-1} indica a vibrações de flexão de OH (BINAELIAN *et al.*, 2020; IMANIPOOR *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2019).

Figura 28 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da MOF-HKUST 1, Zeólita Y e Óxido de grafeno.



Analisando a curva para a zeólita Y (Figura 28), nota-se bandas características de zeólitas entre 400 e 1200 cm^{-1} , indicando as vibrações fundamentais dos tetraedros TO_4 ($\text{T}=\text{Si}$ ou Al). As bandas entre 570 e 700 cm^{-1} indicam o estiramento simétrico dos tetraedros internos da zeólita. Em 800 e 900 cm^{-1} tem-se a presença de carbonato e em aproximadamente 1000 cm^{-1} aparecem as vibrações de estiramento simétrico correspondente às ligações $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$. Na banda de 1600 à 1700 cm^{-1} observa-se a presença de água adsorvida à superfície pelo dobramento das bandas HOH. E em 3400 a 3500 cm^{-1} se tem o estiramento dos grupos funcionais hidroxila (KALHOR; BANIBAIRAMI; MIRSHOKRAIE, 2018; SUMARI *et al.*, 2019).

Enquanto que a curva do óxido de grafeno (Figura 28) apresenta pequena banda em aproximadamente 1400 cm^{-1} indicando o estiramento ou deformação axial das ligações $\text{C}=\text{C}$. Entre as bandas de 1600 e 1700 cm^{-1} observa-se a presença de ácidos carboxílicos e entre 3400 e 3500 cm^{-1} nota-se a deformação axial do grupo

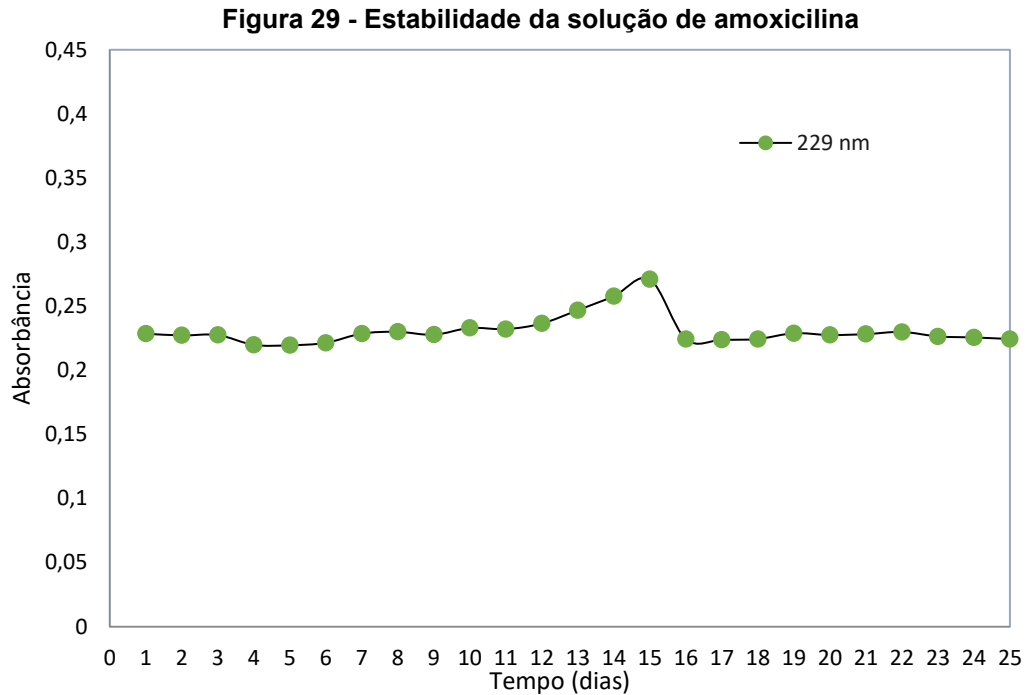
hidroxila, mostrando a presença do grupo -OH (RODBARI *et al.*, 2016; SUDESH *et al.*, 2013).

Com os grupos funcionais dos três adsorventes representados nos FTIRs, pode-se constatar a possibilidade de ligações deles com a amoxicilina, por meio de ligações de hidrogênio, pois a amoxicilina apresenta sítios doadores de hidrogênio nos grupos carboxila, que podem realizar ligações com os adsorventes (IMANIPOOR *et al.*, 2021). Outro fato, são que os grupamentos hidroxilas e grupos carboxílicos presentes nos adsorventes, podem interagir com as moléculas de amoxicilina, quando essas, em estado polarizado, podendo potencializar a adsorção. Assim, os adsorventes podem ser carregados positivamente na superfície quando em faixa de pH abaixo do pH_{pzc}, e negativamente carregados em faixa de pH acima do pH_{pzc} (NIERO *et al.*, 2021), e a adsorção acontecerá em ambos.

Além disso, como os adsorventes apresentam em sua estrutura anéis benzênicos, esses anéis podem interagir com os anéis benzênicos da amoxicilina, ocasionando as interações de empilhamento π - π , acarretando uma sobreposição por interações interatômicas, as quais, favorecem o processo de adsorção (BINAEIAN *et al.*, 2022; IMANIPOOR *et al.*, 2021; ROSMAN *et al.*, 2021).

5.2 Estudo de estabilidade da solução de amoxicilina

O estudo de estabilidade da solução contaminante contendo amoxicilina, foi realizado afim de comprovar que a solução se apresenta estável ao longo dos dias de sua utilização, conforme observado na Figura 29.



Fonte: Autoria própria (2022)

Pode-se perceber que a solução não apresenta degradação ao longo dos dias, apresentando valores constantes ao longo dos dias. No entanto, entre os dias 13 e 15, a solução apresentou um aumento na sua absorbância, indicando um acréscimo na concentração de amoxicilina, o que voltou a se estabilizar no dia 16. Com este estudo, verifica-se a possibilidade de utilizar a solução preparada de amoxicilina em até 12 dias ou após 16 dias, afim de evitar erros devido a esse acréscimo abrupto.

5.3 Estudos de adsorção

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos nas análises de adsorção para os três materiais adsorventes utilizados, afim de se verificar qual o melhor material para a adsorção da amoxicilina. Para isso, realizou-se as cinéticas e isotermas de adsorção.

5.3.1 Influência do pH e temperatura na adsorção de amoxicilina

Para a demonstração dos resultados obtidos sobre a influência do pH e temperatura na adsorção, utilizou-se as Tabelas 7, 8 e 9 apresentadas nessa seção.

Tabela 7 - Resultados da Influência do pH e Temperatura para a Zeólita Y

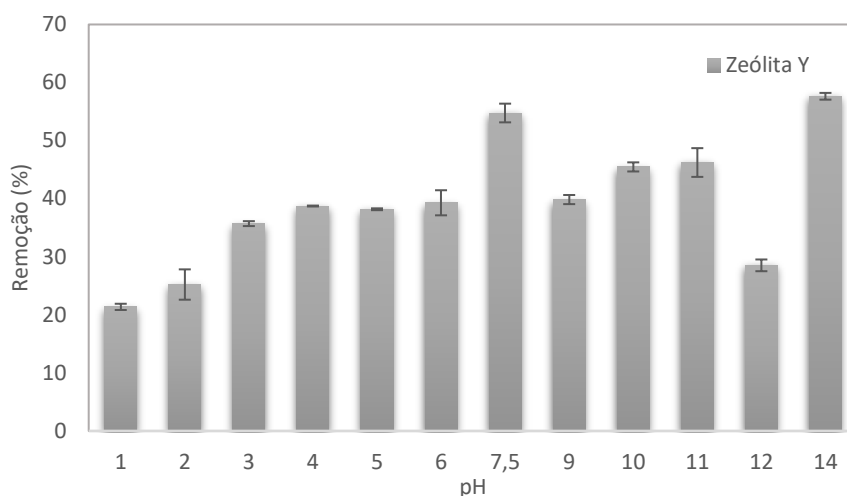
Temperatura (°C)	pH	Capacidade de adsorção	Remoção (%)
20	7,50	10,81±0,31	54,75
25	3,00	7,05±2,18	35,71
25	12,00	5,63±0,59	28,52
35	1,00	4,22±0,53	21,37
35	14,00	11,38±0,58	57,63
35	7,50	7,83±1,60	39,64
45	3,00	10,75±0,42	54,41
45	12,00	13,31±1,01	67,42
50	7,50	8,28±0,78	41,90

Fonte: Autoria própria (2022)

Para o Zeólita Y, os resultados estão apresentados na Tabela 7 e Figura 30. Observa-se que o pH apresenta pouca influência no meio, apresentando apenas um leve aumento da capacidade de adsorção em pH mais básicos.

A melhor capacidade de adsorção ($13,31 \text{ mg g}^{-1}$) foi obtida na temperatura mais alta de 45 °C em pH 12, sendo sua remoção equivalente à 67,42%. Indicando assim, que o aumento da capacidade de adsorção é favorecido com a elevação da temperatura, o que pode ser justificado, pelo aumento da taxa de difusão das moléculas do adsorvato na camada limite dos poros do adsorvente. Embora fosse esperado um aumento da remoção em pH ácido, conforme visto na análise de pH_{pcz} , o mesmo não foi obtido.

Este fato pode ser relacionado com as interações eletrostáticas realizadas pela zeólita, que tendem a se aglomerar quando em soluções ácidas, não possibilitando a adsorção em toda a sua superfície específica, o que ocasiona uma redução da capacidade adsorvente.

Figura 30 - Influência do pH na adsorção da amoxicilina com zeólita Y à 25°C

Fonte: Autoria própria (2022)

Já a melhoria da eficiência pode ser observada em soluções básicas (Figura 30), estabelecendo que o adsorvato possua características catiônicas, o que impulsiona o melhor resultado, assim pode-se estabelecer que, se a amoxicilina estiver preferencialmente ionizada (VICENTIN, 2019). O processo de troca iônica será favorecido quando as cargas forem opostas, logo, os resultados de adsorção serão melhores, do que nos outros pH observados, se o mecanismo principal for por fisisorção (VICENTE; LIMA; CARDOSO, 2016).

Para o óxido de grafeno (Tabela 8), foi observado uma capacidade de adsorção semelhante à da Zeólita Y, sendo seu melhor resultado de $13,39 \text{ mg g}^{-1}$ na temperatura de 25 °C e pH 12, equivalente a uma remoção de 67,79% de amoxicilina.

Tabela 8 - Resultados da Influência do pH e Temperatura para o OG

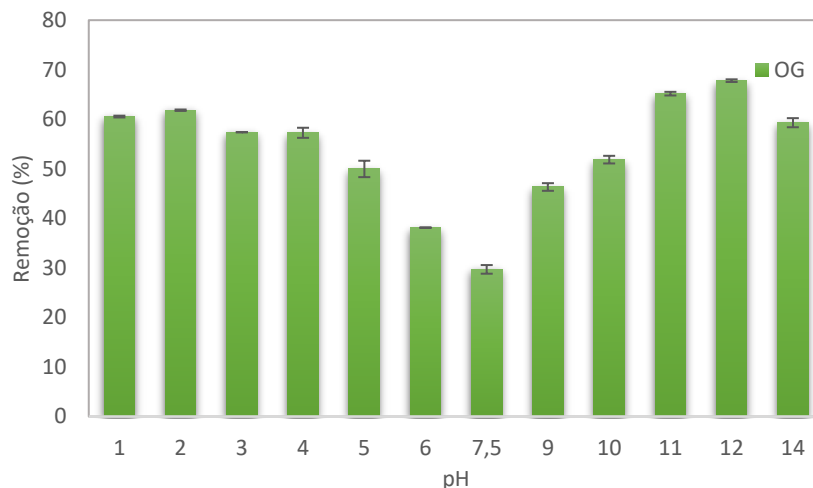
Temperatura (°C)	pH	Capacidade de adsorção	Remoção (%)
20	7,50	$7,61 \pm 0,66$	38,53
25	3,00	$11,13 \pm 0,14$	56,36
25	12,00	$13,39 \pm 0,26$	67,79
35	1,00	$11,96 \pm 0,17$	60,55
35	14,00	$11,71 \pm 0,91$	59,31
35	7,50	$6,81 \pm 0,87$	34,47
45	3,00	$11,33 \pm 0,01$	57,39
45	12,00	$13,01 \pm 0,36$	65,87
50	7,50	$5,87 \pm 0,77$	29,70

Fonte: Autoria própria (2022)

Sendo os melhores resultados obtidos em pH ácidos e básicos, conforme previsto nas análises de pH_{pcz} , onde $5,98 \pm 0,14$ representa a neutralidade, em que a utilização de soluções de pH inferiores à 5 e superiores à 9, favoreceriam o processo de remoção, conforme mostra a Figura 31.

Já que à molécula no pH do pH_{pcz} apresenta-se na forma zwitteriônica, ou seja, com ambas as cargas. Sendo assim, pode-se estabelecer que o óxido de grafeno, pode apresentar-se como adsorvente efetivo na adsorção de amoxicilina, pois sua adsorção pode ser melhorada, quando ajustadas o pH da solução contaminante de amoxicilina.

Figura 31 - Influência do pH na adsorção da amoxicilina com óxido de grafeno à 25°C



Fonte: Autoria própria (2022)

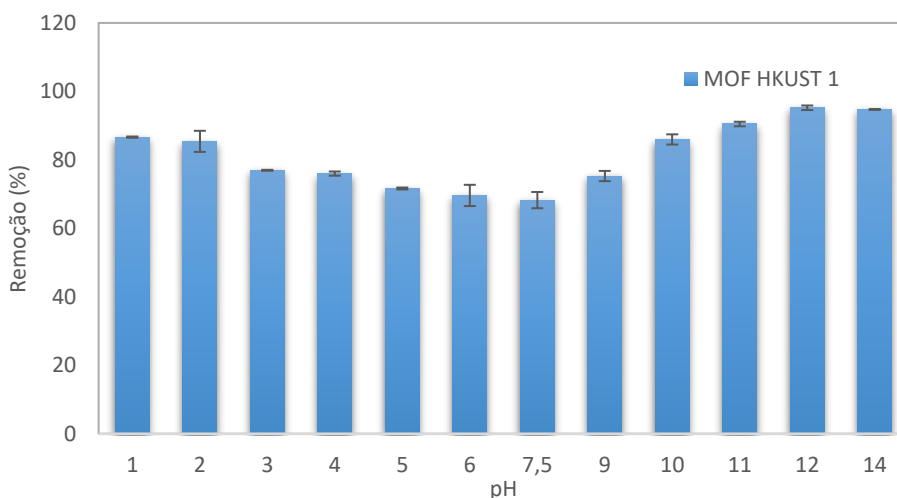
A Tabela 9 apresenta os resultados para a amostra MOF-HKUST 1. Observa-se que a temperatura não apresenta grande interferência na capacidade de adsorção, enquanto o pH interfere no processo, como mostrado pela Figura 32. Em soluções mais básicas e também básicas obtém-se uma melhor eficiência. Estabelecendo, assim, que quando se trabalha com soluções básicas, pH superior a 9, o adsorvente terá uma melhor eficiência de remoção, devido a desprotonação da molécula de amoxicilina, o mesmo acontece-se se for utilizado em solução ácidas com pH inferior a 4, em que a molécula de amoxicilina se encontra na forma protonada.

Tabela 9 - Resultados da Influência do pH e Temperatura para a MOF-HKUST 1

Temperatura (°C)	pH	Capacidade de adsorção	Remoção (%)
20	7,50	13,48±2,20	68,26
25	3,00	15,20±0,13	76,96
25	12,00	18,62±0,06	94,30
35	7,50	18,13±2,27	91,82
35	1,00	17,11±0,17	86,65
35	14,00	18,81±0,55	95,23
45	3,00	10,84±0,66	54,88
45	12,00	18,71±0,28	94,74
50	7,50	16,61±1,49	84,08

Fonte: Autoria própria (2022)

A máxima capacidade (18,81 mg g⁻¹) foi obtida na temperatura de 35°C e pH de 14, equivalente a uma remoção de 95,23% da amoxicilina.

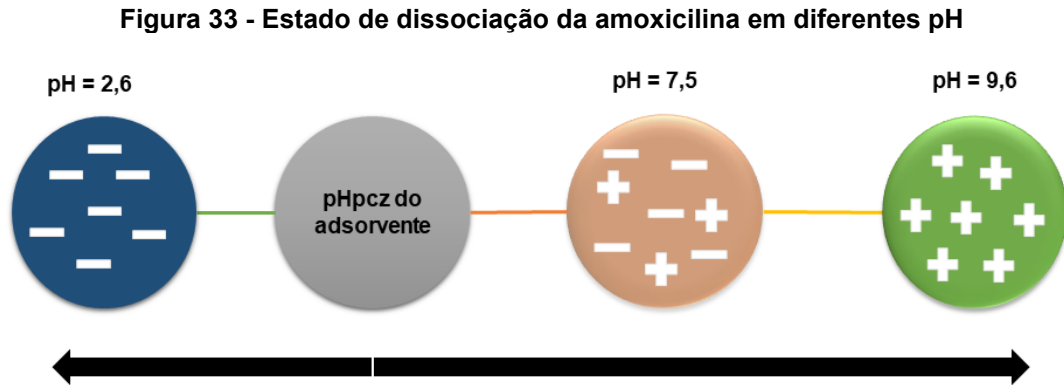
Figura 32 - Influência do pH na adsorção da amoxicilina com MOF HKUST 1 à 25°C

Fonte: Autoria própria (2022)

Esses dados estão de acordo ao obtido pela análise do pH_{pcz} de $4,54 \pm 0,06$ obtido para a MOF-HKUST 1, neste estudo. Em que se destaca, a utilização de soluções catiônicas e aniônicas, ou seja, com pH inferiores e superiores ao ponto de carga zero, favorecem a adsorção da amoxicilina, quando utilizada este adsorvente, embora os resultados de remoção sejam semelhantes, o percentual de remoção de amoxicilina em soluções básicas é superior.

A Figura 33, demonstra os valores de pKa de dissociação da molécula de amoxicilina. Mediante a isto, pode-se estabelecer que a amoxicilina por apresentar diferentes cargas em uma mesma solução, que variam conforme o pH. Assim, nos

pKa de dissociação de 2,6, a molécula apresenta os grupos carboxila em pH de 7,5 os grupamentos amina e em pH de 9,6 os grupamentos de fenóis. Logo, a amoxicilina pode aparecer das três maneiras, protonada em pH ácido, desprotonada em pH básico desprotonada, e de maneira mista em pH 7,5.



Fonte: Autoria própria (2022)

Deste modo, quando em solução ácida, o grupo carboxila estará dissociado a amoxicilina em carboxilato, o que implica em uma carga negativa (COO^-), o que possibilita a atração eletrostática com a superfície positivamente carregada dos adsorventes (IMANIPOOR *et al.*, 2021; NIERO *et al.*, 2021). Logo os estados de dissociação da molécula de amoxicilina possibilitam com que o pH influencie o processo de adsorção.

5.3.2 Cinética de Adsorção

A Tabela 10 apresenta a capacidade máxima de adsorção dos adsorventes e o tempo de equilíbrio. Pode-se observar que o óxido de grafeno e Zeólita Y, atingiram seu tempo de equilíbrio em duas horas, enquanto que, a MOF HKUST-1 atingiu seu tempo de equilíbrio em 30 minutos, sendo 4 vezes mais rápida que os outros materiais estudados. Observa-se, também, que a MOF HKUST-1 apresentou a maior capacidade de adsorção. Podendo este, ser relacionado a sua elevada superfície específica ($753 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), o que favorece a difusão do adsorvato no material adsorvente em decorrência da maior disponibilidade de poros, ocasionando uma elevação na capacidade de adsorção (TRAN *et al.*, 2020).

Tabela 10 - Tempo de equilíbrio e capacidade máxima adsorção para os diferentes adsorventes

	Tempo de equilíbrio	Capacidade máxima de adsorção (mg g ⁻¹)
Zeólita Y	2 h	14,57±0,23
Óxido de Grafeno	2 h	13,91±0,29
MOF HKUST-1	30 min	19,05±0,03

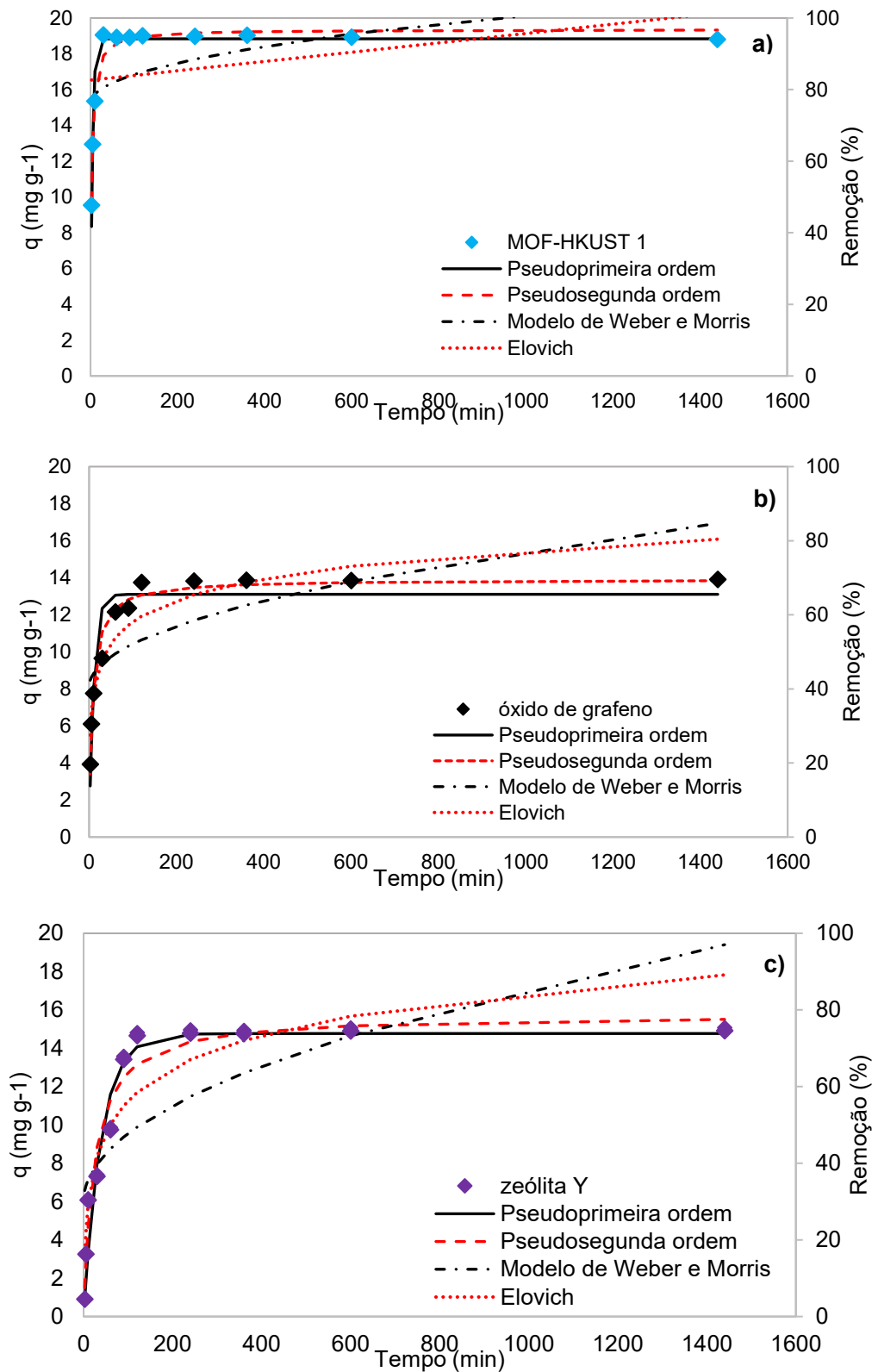
Fonte: Autoria Própria (2022)

Os resultados obtidos são similares aos estudados por Parsazadeh *et al.* (2018), Imanipoor *et al.* (2021), Moradi (2015) e de Sousa *et al.* (2018), que utilizaram adsorventes como MOFs, oxido de grafeno e zeólitas. Já O adsorvente contendo MOF apresentam um tempo de contato para atingir o equilíbrio menor que os demais adsorventes.

Cabe destacar que o aumento da disponibilidade de adsorvato e adsorvente é proporcional ao aumento da capacidade de adsorção, ou seja, uma maior quantidade de adsorvente ou contaminante gera uma capacidade de adsorção maior. Devido a disponibilidade de material, obtendo assim, melhores índices de adsorção, logo, mesmo com a utilização de uma maior quantidade de OG e zeólita, a capacidade de adsorção ainda foi inferior a alcançada pela MOF-HKUST 1.

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Weber Morris e Elovich, foram ajustados de maneira não linear e plotados as curvas na Figura 34, estão representados os três materiais adsorventes.

Figura 34 - Cinética de Adsorção da amoxicilina: a) MOF HKUST-1, b) óxido de grafeno e c) zeólita Y



Fonte: Autoria própria (2022)

Analisando-se a Figura 34, observa-se que a remoção da amoxicilina aumentou exponencialmente até atingir o tempo de equilíbrio, ou seja, o tempo

mínimo necessário para obter uma remoção efetiva. Conseguiu atingir uma remoção superior a 95% para a MOF HKUST-1 e de, aproximadamente, 75% para zeólita Y e 70% para o óxido de grafeno.

Além da Figura 34, a Tabela 11 mostra os parâmetros dos modelos cinéticos ajustados para os três materiais adsorventes. Todos os adsorventes apresentaram o melhor ajuste com o modelo de pseudosegunda ordem, conforme mostrado segundo os parâmetros estatísticos R^2 e X^2 , com valores para R^2 de 0,9716 e X^2 0,112 para a MOF-HKUST 1, R^2 0,9683 e X^2 0,406 para o óxido de grafeno e de R^2 0,961 e X^2 1,499 para a zeólita Y. Os quais indicam que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios ativos disponíveis no adsorvente, proporcionando ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente (RAGANATI *et al.*, 2019). Este modelo não invalida a possibilidade de que ocorram interações do tipo física, como as ligações de Van der Waalls (GUERRA *et al.*, 2019).

O parâmetro K obtidos nos ajustes é um termo importante, em que relaciona a velocidade de reação. Percebe-se que a MOF-HKUST 1 possui K_1 de 0,234, enquanto, que o óxido de grafeno e zeólita Y obtiveram K de 0,095 e 0,026, respectivamente. O que indica que a adsorção da amoxicilina pela MOF-HKUST 1 acontece mais rapidamente em relação as outras.

O mesmo comportamento, pode ser observado pelo K_2 no modelo de pseudosegunda ordem, onde a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO; DE IZIDORO, 2010; HO; MCKAY, 1998). Logo, mesmo com uma menor massa de adsorvente, os resultados de K_2 para a MOF-HKUST 1, são superiores aos dos demais. Então, quanto maior o valor de K mais rápido ocorre o processo de adsorção, o que possibilita uma melhor adsorção em um menor tempo de contato. Portanto a MOF-HKUST 1 apresenta boas condições para a utilização na modificação da membrana, em decorrência de sua maior velocidade de reação.

Tabela 11 - Parâmetros dos modelos cinéticos de Pseudoprimeira ordem, Pseudosegunda ordem, Weber Morris e Elovich, para o óxido de grafeno, zeólita Y e MOF HKUST-1

Modelo/ Parâmetro	Óxido de grafeno	Zeólita Y	MOF HKUST-1
Pseudoprimeira ordem			
q_e (mg g ⁻¹)	13,105 ± 0,461	14,770 ± 0,576	18,838 ± 0,243
K_1 (min ⁻¹)	0,095 ± 0,018	0,026 ± 0,004	0,234 ± 0,017

R ²	0,891	0,950	0,958
X ²	1,675	3,847	0,344
Pseudosegunda ordem			
q _e (mg g ⁻¹)	13,914 ± 0,277	15,763 ± 0,627	19,361 ± 0,181
K ₂ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,009 ± 0,001	0,003 ± 0,001	0,021 ± 0,002
R ²	0,972	0,961	0,981
X ²	0,406	1,499	0,112
Modelo de Weber e Morris			
K _D	0,233 ± 0,075	0,235 ± 0,105	0,157 ± 0,081
C	8,053 ± 1,228	6,014 ± 1,717	15,270 ± 1,340
R ²	0,519	0,558	0,291
X ²	6,193	13,476	4,582
Elovich			
β	0,597 ± 0,074	0,405 ± 0,062	0,014 ± 0,001
α	17,241 ± 12,703	2,325 ± 1,408	0,012 ± 0,001
R ²	0,886	0,883	0,121
X ²	1,403	3,813	5,523

Fonte: Autoria Própria (2022)

Além da maior velocidade de reação, a superfície específica da MOF-HKUST 1 favorece o processo de adsorção. Devido a sua elevada superfície específica (753 m² g⁻¹) e o maior volume de poros com menores diâmetros. Conforme análise do BET na seção 5.1.2 e anexo B (LIN; HSIEH, 2015; ROSMAN *et al.*, 2021), os quais possibilitam que diversos mecanismos de adsorção aconteçam, sendo que esses mecanismos serão explicados em seções futuras deste trabalho.

O mesmo pode ser constatado para o OG, que pode apresentar a adsorção pela formação de interações π-π e ligações de hidrogênio (LIN; HSIEH, 2015). Embora seu pH_{pcz} esteja muito próximo do pH natural trabalhado neste estudo, um possível ajuste para um pH mais básico pode melhorar o processo de adsorção, pois a molécula de amoxicilina estará carregada negativamente, devido a perda de um próton do grupo amino, obtendo assim, uma melhor interação com o adsorvente, como observado na seção 5.2 em que foi avaliada a influência do pH.

5.3.3 Isotermas de Adsorção

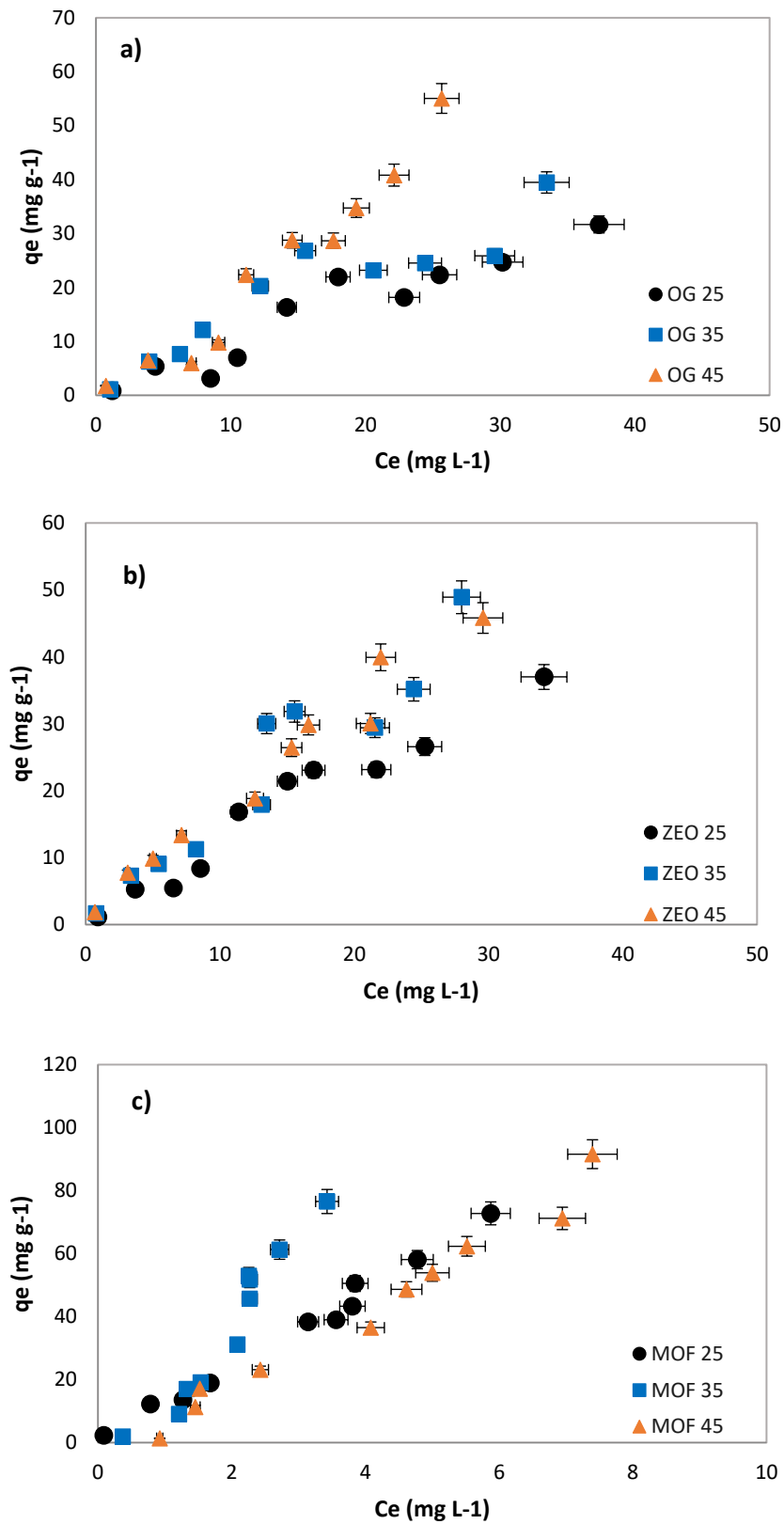
A Figura 35, apresenta os ajustes dos modelos de isotermas de adsorção para os três materiais adsorventes e em três níveis de temperatura.

Para a amostra de OG (Figura 35-a) observa-se que o aumento da temperatura para 45 °C promoveu uma adsorção com tendência linear, em que o q_e obtido apresentou crescimento contínuo independente da concentração, enquanto que nas temperaturas de 25 e 35°C o q_e obtido apresenta uma constância quando em maiores concentrações de solução contaminante, assim apenas a temperatura de 45°C favorece o processo, podendo ser descrita como do tipo quimissorção, este aumento pode ser decorrente da agitação das moléculas na solução que aumentam com a elevação da temperatura, o que possibilita com que interagem com o adsorvente (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001), e que são observadas na seção 5.2 onde os resultados de remoção obtidos com o aumento da temperatura são apresentados. Logo, pode-se destacar que as isotermas obtidas com óxido de grafeno aparentam um comportamento linear e favorável, indicando que a quantidade de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

As isotermas obtidas com a zeólita Y (Figura 35-b) também apresentam um comportamento linear de adsorção para as três temperaturas avaliadas. Observa-se uma leve tendência de aumento da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura de 25 °C para 35/45 °C. Embora não apresente uma mudança significativa na capacidade de adsorção, o q_e obtido nas temperaturas mais elevadas e maior, em decorrência da melhor dispersão do adsorvente, o que possibilita uma maior interação com o contaminante, e assim, sua adsorção. Como visto, anteriormente, a temperatura pode ser utilizada para alcançar melhores resultados, no entanto, sua utilização na zeólita Y, não representa uma grande alteração na eficiência, que justifica a utilização de temperaturas diferentes no ambiente.

As isotermas de adsorção para a MOF HKUST 1 (Figura 35-c) também apresentaram um comportamento considerado linear nas temperaturas de 25 e 45°C, indicando que à 35°C a MOF-HKUST 1 atingiu a sua energia de ativação, o que possibilita os melhores resultados, e logo após, retorna a um comportamento linear.

Figura 35 - Isotermas de adsorção da amoxicilina para as amostras de a) OG, b) zeólita Y e c) MOF HKUST-1, em diferentes temperaturas



Fonte: Autoria Própria (2022)

As isotermas de adsorção foram ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips pelas equações presentes no Quadro 2 deste estudo, e analisadas pelos índices estatísticos R^2 e X^2 , apresentados na Tabela 12, e as curvas ajustadas pelos modelos são representadas na Figura 36.

Tabela 12 - Parâmetros dos modelos de isotermas ajustados na adsorção da Amoxicilina (continua)

Modelo/ Parâmetros	Óxido de grafeno		
	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir			
q_{\max} (mg g ⁻¹)	32,650±2,304	40,498±2,913	55,999±3,519
K_L (L mg ⁻¹)	0,065±0,014	0,075±0,012	0,067±0,016
R^2	0,771	0,842	0,722
X^2	15,636	10,084	29,766
Freundlich			
K_F (mg L ⁻¹)	1,097±0,533	2,852±1,162	0,675±0,283
n	1,076±0,171	1,405±0,255	0,745±0,077
R^2	0,913	0,886	0,965
X^2	7,496	7,197	10,172
Sips			
K_s	0,276±0,487	1,364±1,799	1,137±1,111
B_s	1,589±0,750	1,210±0,705	1,069±0,511
R^2	0,921	0,893	0,966
X^2	8,703	5,168	6,871
Modelo/ Parâmetros	Zeólita Y		
	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir			
q_{\max} (mg g ⁻¹)	37,245±2,456	49,333±3,111	46,476±3,393
K_L (L mg ⁻¹)	0,074±0,014	0,079±0,016	0,092±0,017
R^2	0,822	0,786	0,832
X^2	12,429	17,597	12,176
Freundlich			
K_F (mg L ⁻¹)	1,731±0,491	2,124±0,978	2,401±0,579
n	1,153±0,120	1,095±0,182	1,146±0,104
R^2	0,956	0,909	0,971
X^2	3,784	7,116	1,953
Sips			
K_s	0,004±0,699	2,272±2,367	2,597±1,234
B_s	0,001±0,502	0,869±0,641	0,820±0,295
R^2	0,892	0,909	0,971
X^2	11,776	7,162	1,861

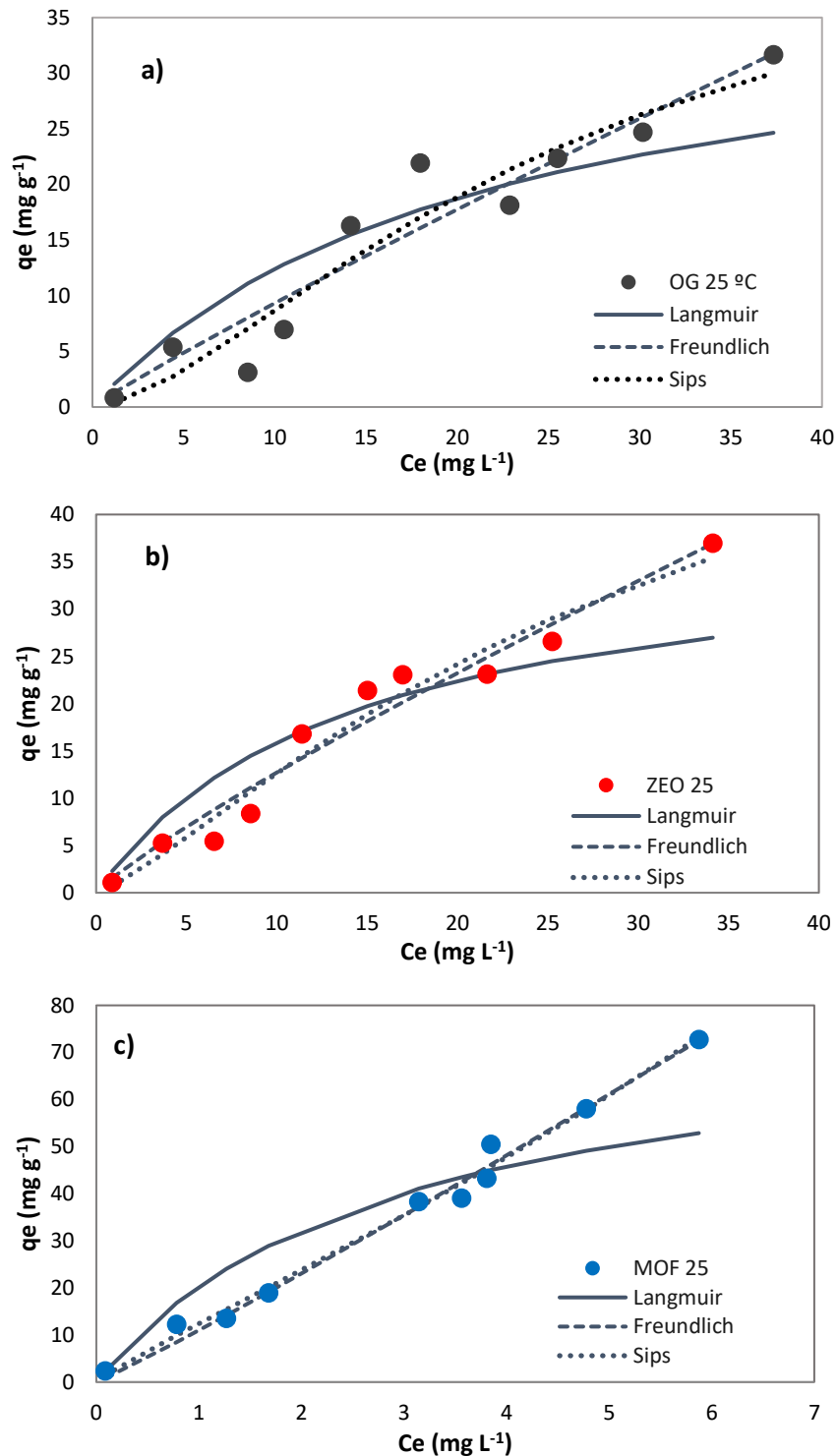
Tabela 12 - Parâmetros dos modelos de isotermas ajustados na adsorção da Amoxicilina (conclusão)

Modelo/ Parâmetros	MOF-HKUST 1		
	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir			
q_{\max} (mg g ⁻¹)	72,861±0,145	77,055±3,723	92,865±4,781
K_L (L mg ⁻¹)	0,409±0,081	0,527±0,147	0,251±0,057
R^2	0,807	0,578	0,737
X^2	22,98	65,206	8,115
Freundlich			
K_F (mg L ⁻¹)	11,366±1,071	12,339±2,328	7,195±1,371
n	0,958±0,058	0,647±0,079	0,808±0,069
R^2	0,988	0,936	0,975
X^2	4,755	10,589	8,115
Sips			
K_s	11,682±0,938	5,960±2,472	7,499±2,201
B_s	0,861±0,212	3,333±0,712	1,170±0,378
R^2	0,989	0,969	0,975
X^2	2,301	18,206	8,125

Fonte: Autoria própria (2022)

Comparando os índices estatísticos dos modelos na temperatura de 25 °C, verificou-se que a isoterma de Freundlich proporcionou um melhor ajuste para os materiais óxido de grafeno e zeólita Y, enquanto que a MOF-HKUST 1 se ajustou melhor ao modelo de Sips.

Figura 36 - Isotermas de adsorção da amoxicilina para o a) óxido de grafeno e para b) zeólita y e c) MOF HKUST-1



Fonte: Aatoria Própria (2022).

A isoterma de Freundlich, relaciona a quantidade de material adsorvido com a concentração do material na solução, muito utilizado para sistemas não ideais, onde a adsorção ocorre na multicamada, assim considerando o sólido adsorvente heterogêneo com vários tipos de sítios ativos e diferentes energias de adsorção. Já

o modelo de Sips, representa a união dos modelos de Langmuir e Freundlich e consegue descrever adsorção em superfícies heterogêneas (NASCIMENTO *et al.*, 2014; MELO *et al.*, 2020), logo o modelo prevê que, quando utilizado em altas concentrações de adsorvato a adsorção ocorre em monocamadas, como proposto por Langmuir, enquanto que, em baixas concentrações de adsorvato, este modelo se reduz eficazmente ao modelo de Freundlich. Assim, pode-se verificar que os materiais adsorventes deste estudo, se ajustam ao modelo proposto por Freundlich.

A Tabela 13 apresenta alguns trabalhos de adsorção de amoxicilina em diferentes materiais. Observa-se que a capacidade de adsorção da zeólita Y (37,9 mg g⁻¹), é semelhante ao obtido por de Sousa *et al.* (2018), com a utilização de outra espécie de zeólita. Enquanto que, a capacidade de adsorção obtida pelo OG (38,5 mg g⁻¹), se assemelha a capacidade obtida por Awad e Jasim (2021), com a utilização do OG como aditivo em hidrogel.

Tabela 13 - Comparação de adsorventes na adsorção da amoxicilina

Adsorvente	Capacidade máxima de adsorção (mg g ⁻¹)	Referencia
[OG/P(CMC-co-AA)]	11,9	(AWAD; JASIM, 2021)
OG	272	(MORADI, 2015)
OG	38,5	Este estudo
Zeólita FAU	31,3	(SOUSA <i>et al.</i> , 2018)
Zeólita Y	37,9	Este estudo
[Zn ₆ (IDC) ₄ (OH) ₂ (Hprz) ₂]n	486,4	(ABAZARI; MAHJOUR; SHARIATI, 2019)
MIL-53(Al)	258,5	(IMANIPOOR <i>et al.</i> , 2021)
MOF 1	29,7	(LI, K. <i>et al.</i> , 2020)
MOF-HKUST 1	79	Este estudo

Legenda: [OG/P(CMC-co-AA)] óxido de grafeno/poli (ácido co-acrílico carboximetilcelulósico; MIL-53(Al) – estrutura metal orgânica; OG – oxido de grafeno; [Zn₆(IDC)₄(OH)₂(Hprz)₂]n – estrutura metal orgânica; Zeólita FAU – zeólita faujasita (SiO₂/Al₂O).

Fonte: Autoria Própria (2022).

Já a capacidade de adsorção da MOF-HKUST 1 (79 mg g⁻¹) foi superior à MOF 1 estudada por Li *et al.* (2020) em que a capacidade de adsorção foi de 29,7 mg g⁻¹. No entanto, para este caso os autores ajustaram um modelo de adsorção de forma homogênea em monocamadas, se ajustando ao modelo de Langmuir. Abazari, Mahjoub e Shariati, (2019) e Imanipoor *et al.* (2021), obtiveram uma maior capacidade de adsorção, no entanto, os autores utilizaram uma concentração inicial de amoxicilina superior a utilizada neste trabalho.

5.3.4 Termodinâmica de adsorção

Os resultados dos cálculos dos parâmetros termodinâmicos, estão explícitos na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros termodinâmicos

Material	T (K)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (KJ mol ⁻¹)	ΔG° (KJ mol ⁻¹)	$T\Delta S^{\circ}$ (KJ mol ⁻¹)
Óxido de Grafeno	298,15	-4,279	0,013	-8,277	3,998
	308,15			-8,411	4,132
	318,15			-8,545	4,266
Zeólita Y	298,15	-4,246	0,014	-8,441	4,195
	308,15			-8,582	4,336
	318,15			-8,723	4,477
MOF HKUST-1	298,15	-4,306	0,017	-9,266	4,961
	308,15			-9,432	5,126
	318,15			-9,599	5,293

Fonte: Autoria Própria (2022)

O padrão negativo de variação de entalpia (ΔH°) foi obtido em todos os adsorventes, e sugere que o processo de adsorção tenha natureza exotérmica. E a interação entre o adsorvato e adsorvente acontece principalmente de maneira física (BALARAK; MOSTAFAPOUR; JOGHTAEI, 2017; EBELEGI *et al.*, 2020; VIOTTI *et al.*, 2019).

Enquanto que os valores negativos obtidos na energia de Gibbs (ΔG°) entre -8,277 à -9,599 kJ mol⁻¹, sugerem que a adsorção acontece de forma espontânea, e que o aumento da temperatura promove a diminuição do valor negativo de ΔG° , indicando que processo de adsorção da amoxicilina por ser mais favorável em maiores níveis de temperatura, mesmo que de maneira sutil (BALARAK; MOSTAFAPOUR; JOGHTAEI, 2017; RIBAS *et al.*, 2014; VIOTTI *et al.*, 2019).

E a variação de entropia (ΔS°) positiva, indica um aumento da aleatoriedade da interface da solução sólida durante o processo de adsorção (BALARAK; BAZRAFESHAN, 2016; RIBAS *et al.*, 2014; VIOTTI *et al.*, 2019), podendo ser decorrente de mudanças estruturais nos adsorvatos e adsorventes no decorrer do processo de adsorção (BALARAK; BAZRAFESHAN, 2016).

Além disso, verificou-se que o processo acontece entropicamente, devido ao termo $T\Delta S^{\circ}$ apresentar valores mais elevados que o ΔH° nas temperaturas

utilizadas, significando assim, uma maior contribuição da entropia do que da entalpia no processo de adsorção, mesmo que os valores apresentem diferenças muito pequenas (SOUSA *et al.*, 2014; MELO *et al.*, 2020) .

Binaeian *et al.* (2022) relatam em seu estudo que as estruturas metal-orgânicas apresentam o mesmo comportamento espontâneo e ligações de características físicas, embora apresentem entalpias positivas, indicando ser um sistema endotérmico.

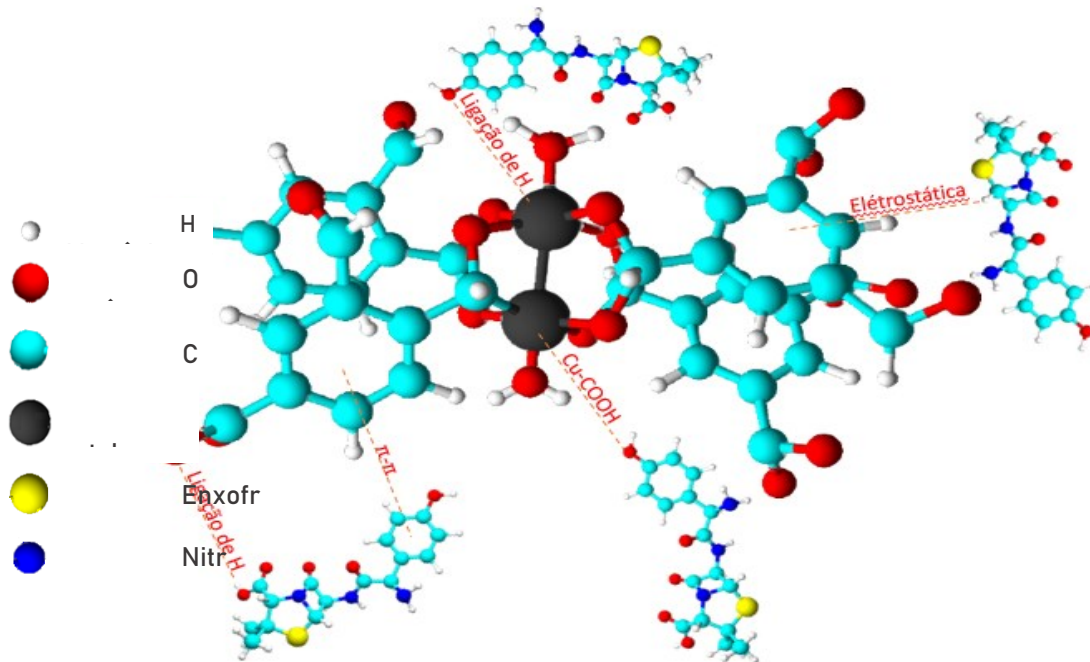
Awad e Jasim (2021) com a utilização de adsorventes contendo óxido de grafeno, Liu *et al.* (2020) com a utilização da Zr-MOF e Imanipoor *et al.* (2021) com a MIL-53, na adsorção de solução contendo amoxicilina, apresentam resultados com comportamento semelhante aos obtidos neste estudo, com adsorção espontânea e exotérmica, diferenciando-se apenas na variação de entropia, em que obteve valores negativos, que representam uma diminuição do efeito de aleatoriedade na interface sólido-líquido após adsorção.

5.3.5 Considerações do processo de adsorção

Com base nos resultados obtidos é possível destacar alguns pontos que favorecem o processo de adsorção e propor alguns mecanismos em que a adsorção da amoxicilina pode ocorrer.

Iniciando a análise, com o adsorvente MOF-HKUST 1 e a molécula da amoxicilina, como visto a adsorção acontece de maneira espontânea indicando um processo de adsorção do tipo fisissorção. Assim o mecanismo de adsorção pode ser representado pela Figura 37, o modelo propõe interações que podem ser por ligações físicas ou químicas, mas que a principal adsorção ocorre de maneira física por meio de ligações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e empilhamentos π - π (ROSMAN *et al.*, 2021).

Figura 37 - Possíveis mecanismo de adsorção da amoxicilina pela MOF HKUST 1



Fonte: Autoria própria (2022)

Além disso, pela análise do BET da MOF HKUST-1, pode-se ressaltar que sua elevada superfície específica de $753 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, proporciona maiores regiões de contato entre o adsorvente e a molécula da amoxicilina o que favorece o processo de adsorção e possibilita a ocorrência de diversos pontos de contato, facilitando as interações e ligações do contaminante com a MOF-HKUST 1 (ROSMAN *et al.*, 2021).

Uma possibilidade da melhor adsorção obtida pela MOF-HKUST 1, é justamente pelo alojamento das moléculas de amoxicilina nos poros do adsorvente, pois a molécula de amoxicilina possui dimensões de $0,957 \text{ nm} \times 0,725 \text{ nm} \times 0,423 \text{ nm}$, de comprimento, largura e profundidade, respectivamente, o que possibilita com que o contaminante adentre os poros do adsorvente, que possuem diâmetro de poros de $1,10 \text{ nm}$, em um volume de poro de $0,41 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, assim, percebe-se que o poro do adsorvente consegue acomodar a molécula de amoxicilina (MAHMOODI; ABDI, 2018; IMANIPOOR *et al.*, 2021).

Outro possível mecanismos, acontece através das ligações de empilhamento π - π nas bandas de $1300 \text{ a } 1400 \text{ cm}^{-1}$ do adsorvente, que acontecem devido a afinidade dos grupos benzeno carboxílicos na atração de anéis de benzeno (LIN; HSIEH, 2015), assim, os anéis benzênicos da MOF HKUST-1 tendem a interagir com o anel benzênico da amoxicilina, promovendo uma sobreposição por interações interatômicas.

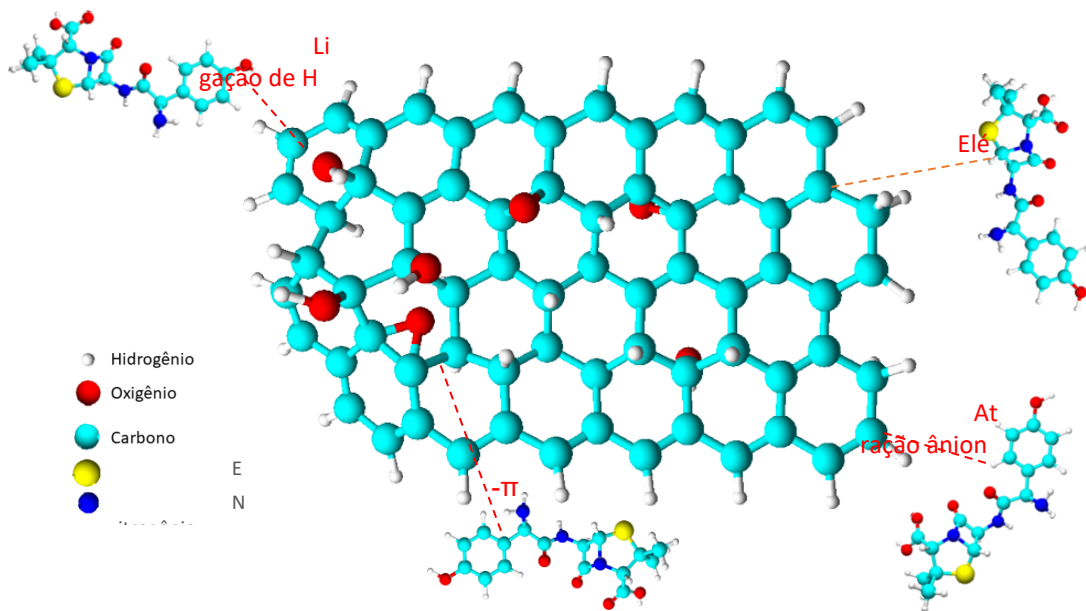
Outra possibilidade, seria através das ligações de hidrogênio pelos grupos carboxila da amoxicilina, que possuem sítios doadores de hidrogênio, e podem se ligar aos grupos que estão ligados ao Cu^{2+} e ao grupo carboxil do benzeno (banda de 700 cm^{-1}) presente na MOF-HKUST 1 (BINAEIAN *et al.*, 2020; MAHMOODI; ABDI, 2019).

Além do mecanismo apresentado acima, é possível que ocorram interações eletrostáticas entre a MOF-HKUST 1 e a amoxicilina, a quais são relacionadas as cargas do adsorvente e adsorvato (BINAEIAN *et al.*, 2020; IMANIPOOR *et al.*, 2021; MAHMOODI; ABDI, 2019; ROSMAN *et al.*, 2021). Os grupos funcionais tendem a interagir no processo de adsorção, onde os adsorbatos com cargas negativa/positiva podem potencializar os resultados, quando trabalhados em condições diferentes do pH_{pcz} de 4,54. Neste estudo, os resultados de remoção são otimizados quando utilizados em soluções básicas, devido ao terceiro pK_a de dissociação da amoxicilina com pH em 9,6 conforme o estudo sobre a influência do pH , destacando assim, que a amoxicilina pode se dissociar em três pK_a , é possível, que em uma mesma solução existam moléculas aniônicas, neutras e catiônicas, assim, a otimização pode acontecer de acordo com a maior quantidade presente em solução, o que irá variar o modo como o adsorvente se apresenta, conforme visto na análise de pH_{pcz} .

Esse pK_a de dissociação, prevê a presença do grupamento de fenol, responsável por realizar os empilhamentos π - π , entre a MOF-HKUST 1 e a amoxicilina.

O mecanismo de adsorção do OG é semelhante ao da MOF-HKUST 1 (Figura 38), podendo acontecer pela formação de interações π - π , ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas.

Figura 38 - Possíveis mecanismo de adsorção da amoxicilina pelo óxido de grafeno

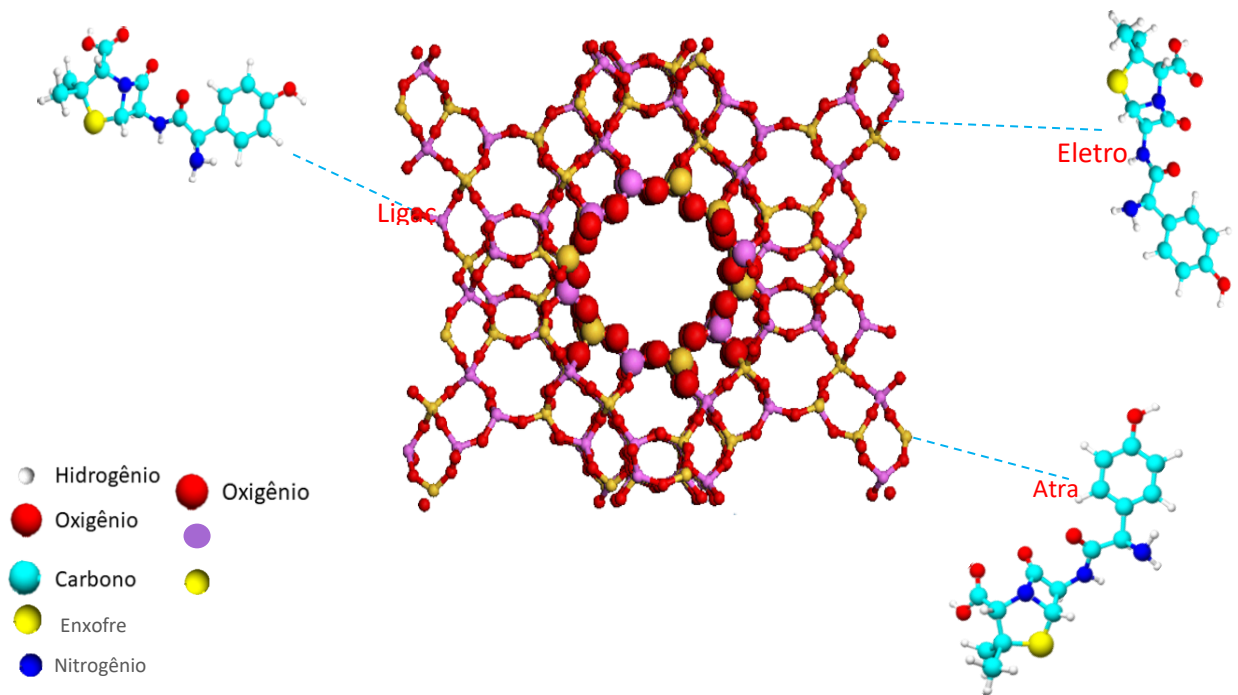


Fonte: Autoria própria (2022)

A ligação de hidrogênio pode ocorrer pela interação entre os grupos carboxílicos nas bandas de $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, com as amins presentes na molécula de amoxicilina (GUERRA *et al.*, 2019), podendo este ser o principal mecanismo de adsorção. Outra possibilidade é inerente ao sistema descentralizado de elétrons π , que proporciona uma forte interação de empilhamento π - π com os anéis aromáticos dos compostos orgânicos, a interação π - π são também parte integrante do mecanismo de adsorção entre o OG com outros adsorbatos (FRAGA *et al.*, 2019).

A adsorção da amoxicilina nas zeólitas (Figura 39), pode ocorrer principalmente por meio de interações, como observadas pelas forças de Van der Waals, em que se tem forças de atração e repulsão, este modelo de adsorção física é considerado como reversível, pois não apresenta compartilhamento de elétrons, assim as interações não ocorrem em sítios específicos e a molécula consegue se mover por toda a superfície (ATKINS; PAULA, 2017).

Figura 39 - Possíveis mecanismo de adsorção da amoxicilina pela Zeólita Y



Fonte: Adaptado de ZARAGOZA (2014)

O mecanismo de adsorção para a zeólitas pode ser considerado como do tipo hidrofóbico, devido a sua reversibilidade em solventes orgânicos (BRASCHI *et al.*, 2010). Assim, se ocorrerem interações iônicas essas não devem ser enfraquecidas com um solvente orgânico menos polar que a água. O mecanismo de adsorção da zeólita pode envolver interações não específicas como as iônicas e específicas como as ligações covalente (PASTI *et al.*, 2013).

Como os ajustes dos modelos de isoterma foram muito próximos, pode-se considerar que talvez ocorram ligações químicas em todos os adsorventes, que vão depender da disponibilidade de grupos doadores de hidrogênio. Segundo (PASTI *et al.*, 2013) as interações eletrostáticas podem ser predominantes em solução aquosa, sendo está o principal meio de adsorção da amoxicilina pela zeólita Y. Logo, essa podendo ser a causa da baixa capacidade de adsorção obtida pela zeólita Y (37,9 mg g⁻¹), mesmo apresentando uma elevada superfície específica (597 m² g⁻¹), o adsorvente não apresenta diferenças de cargas efetivas para promover as interações eletrostáticas.

Ao longo dos ensaios de adsorção, pode-se obter que a MOF-HKUST 1, obteve os melhores resultados para a utilização com efluentes contendo amoxicilina, apresentando os melhores índices de capacidade de adsorção, o menor tempo de

equilíbrio (30 min), a maior velocidade de reação K (velocidade de reação) e a melhor remoção, indicando que sua utilização nas membranas poderia apresentar resultados favoráveis.

Assim, a modificação de membranas poliméricas com os matérias podem possibilitar mudanças em suas propriedades, tais como, estreitamento dos poros, aumento da hidrofobicidade, aumento ou diminuição da rugosidade, diminuição do *fouling* e melhoria nos resultados (SEYED DORRAJI; VATANPOUR, 2016; WOO *et al.*, 2018). Como os melhores resultados foram obtidos pela MOF-HKUST 1, espera-se que a sua utilização na funcionalização de membranas, impulse a filtração por membrana, tornando mais eficaz no tratamento de fármacos.

5.4 Funcionalização das membranas

Na Figura 40, tem-se a representação de uma membrana comercial de PES plana sem modificações, nomeada neste trabalho como C1. A membrana apresenta aspecto levemente brilhante em ambos os lados.

Figura 40 - Membrana comercial de PES



Fonte: Autoria própria (2022)

As membranas funcionalizadas com a zeólita Y são apresentadas na Figura 41, sendo elas divididas em duas espécies de modificação. Uma apenas com o material adsorvente (Z1) e outra com a utilização da PEI (ZP1).

Figura 41 - Membrana de PES funcionalizada com Zeólita Y

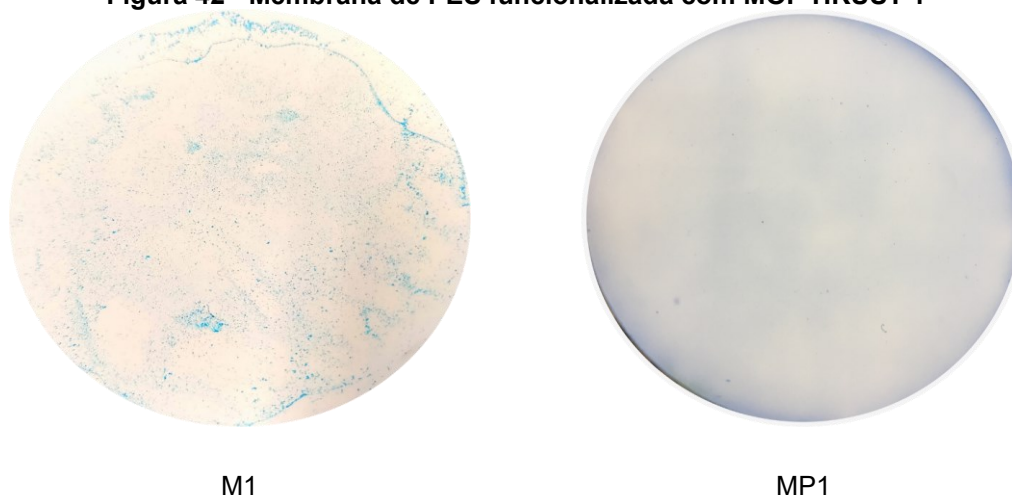


Fonte: Autoria própria (2022)

É possível observar na Figura 41, que a membrana Z1 apresenta granulação da zeólita Y em sua superfície, o que demonstra a falta de aderência e uniformidade deste material na membrana, indicando que o mesmo não adentrou os poros da membrana. Já na membrana ZP1, na qual foi utilizado o polímero PEI em sua modificação, além de apresentar o mesmo aspecto granulado na superfície, não apresentou secagem da camada, estando assim com uma aparência pegajosa que dificulta seu manuseio e utilização. Desta forma, as membranas funcionalizadas com a zeólita Y não foram utilizadas para o processo de filtração da solução contendo amoxicilina.

A Figura 42 apresenta as membranas funcionalizadas com o adsorvente MOF-HKUST 1, nomeadas de acordo com sua composição na funcionalização, sendo: M1 membrana modificada apenas com MOF, e a membrana MP1 modificadas com a solução combinada de MOF e PEI. Nesta nomenclatura, o número representa as diferentes quantidades de MOF utilizadas na funcionalização.

Figura 42 - Membrana de PES funcionalizada com MOF-HKUST 1

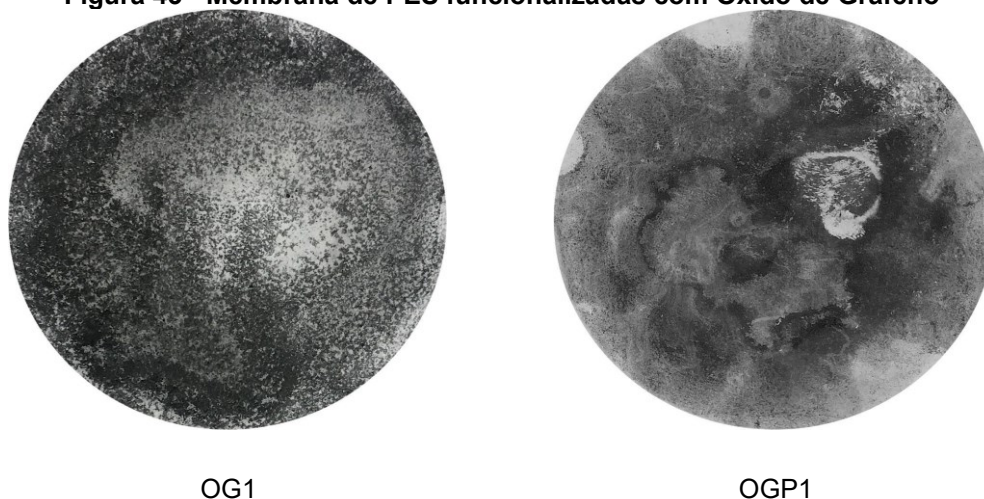


Fonte: Autoria própria (2022)

Percebe-se que apenas com a sulfonação e a passagem de uma solução de $0,05 \text{ g L}^{-1}$ MOF-HKUST 1 na membrana M1 não se obtém uma superfície de membrana homogênea, em que parte do adsorvente fica aparente na superfície, além de não se aderir completamente, sendo assim de fácil remoção. Por outro lado, com a utilização da PEI na membrana MP1 apresenta uma camada homogênea com maior fixação e observa-se a formação de um filme homogêneo e azulado na superfície do material.

A Figura 43 apresenta as membranas modificadas com Óxido de Grafeno sem adição de PEI (OG1) e com a adição de PEI (OGP1). Optou-se por realizar apenas duas membranas com o OG, pois ambas apresentaram o mesmo aspecto particulado do adsorvente na superfície, de coloração cinza escuro.

Figura 43 - Membrana de PES funcionalizadas com Óxido de Grafeno



Fonte: Autoria própria (2022)

Na membrana OG1 (Figura 43), observa-se a presença de locais com maior quantidade de OG, isso se deve ao modo de deposição da solução contendo o adsorvente na superfície da membrana, já que o material se acumula em determinadas áreas. O mesmo se observa na membrana OGP1 em que se tem uma maior alocação do adsorvente no centro e menor nas laterais decorrente também da forma de espalhamento da solução. Embora apresentem baixa homogeneidade e presença de material particulado em sua superfície, ambas apresentaram alguma fixação do material na superfície.

5.5 Caracterização das membranas

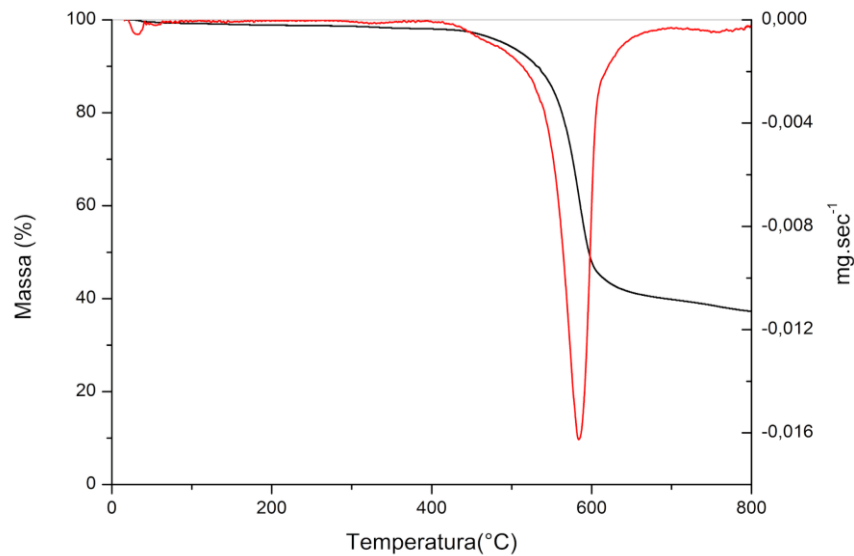
Neste tópico, são apresentadas as análises de caracterização das membranas propostas para as membranas funcionalizadas.

5.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Nesta seção são apresentadas as curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG), obtidas na decomposição térmica, da membrana comercial e das membranas funcionalizadas.

O TGA da membrana comercial, apresentado na Figura 44, mostra que uma pequena perda de massa inicial devido à perda da água remanescente na membrana representada no início do DTG, e uma grande banda em aproximadamente 600°C, devido a clivagem da ligação C-O presente no polímero PES após sua degradação (MAKHETHA; MOUTLOALI, 2018; XU *et al.*, 2015; YOUSEF *et al.*, 2022a).

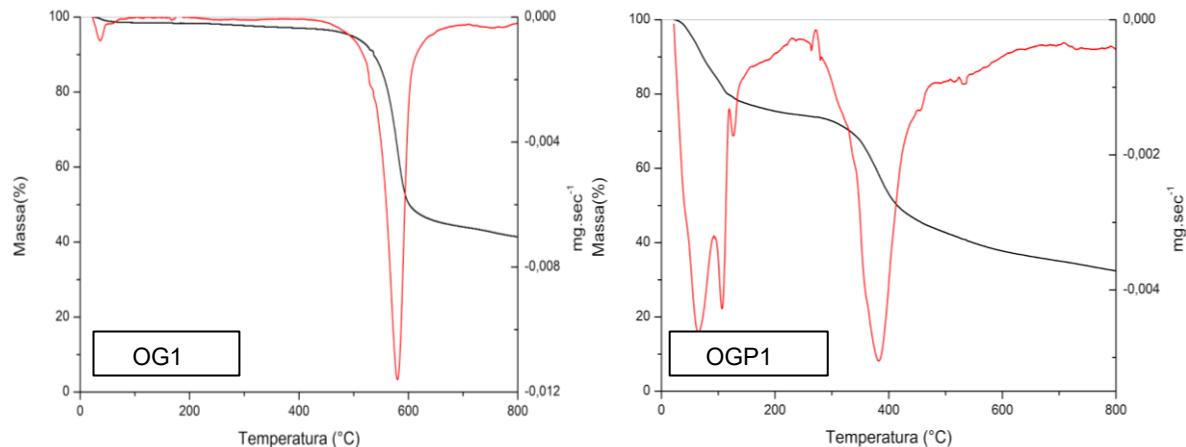
Figura 44 - Membrana comercial análise TG e DTG



Fonte: Autoria própria (2022)

No entanto, a TGA obtida pela membrana OG1 (Figura 45), não apresenta diferenças em relação à membrana comercial. Estas mudanças são verificadas na membrana OGP1, em que, logo no início o DTG apresenta uma seção dupla, referente à perda de água, indicando a presença das ligações de OH presente no óxido de grafeno. E a outra perda referente à clivagem da ligação C-O presente no polímero PES após sua degradação (MAKHETHA; MOUTLOALI, 2018; XU *et al.*, 2015; YOUSEF *et al.*, 2022a).

Figura 45 - Análise TG e DTG das membranas funcionalizadas com óxido de grafeno

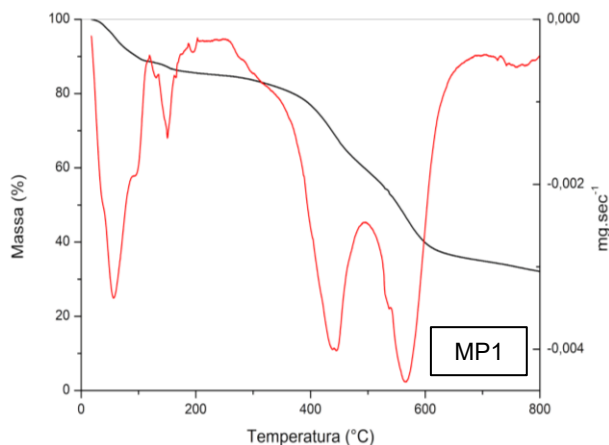


Fonte: Autoria própria (2022)

As maiores diferenças, são apresentadas nas membranas funcionalizadas com MOF-HKUST 1 (Figura 46), em que a membranas MP1 apresenta uma maior

perda inicial de água, e posteriormente uma seção dupla entre 400 e 600°C, que representam as reações de decomposição da MOF-HKUST 1 e a clivagem da ligação C-O do polímero (MAKHETHA; MOUTLOALI, 2018; XU *et al.*, 2015; YOUSEF *et al.*, 2022a; ZHOU *et al.*, 2018).

Figura 46 - Análise TG e DTG das membranas funcionalizadas com MOF-HKUST 1



Fonte: Autoria própria (2022)

Considerando os resultados apresentados pela análise termogravimétrica, verifica-se que as membranas funcionalizadas apresentam capacidade de operação em condições de temperatura até aproximadamente 100°C, sem sofrer decomposição térmica de seus materiais. Estes resultados indicam que as membranas funcionalizadas podem ser utilizadas em processo de filtração com a utilização que utilizem temperaturas mais elevadas.


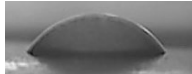

Em decorrência da pouca fixação da funcionalização obtidas nas membranas OG1, as análises de caracterização foram seguidas sem a mesma.

5.5.3 Avaliação da hidrofiliicidade das membranas

O ângulo de contato é uma medida confiável de hidrofiliicidade e hidrofobicidade e pode apresentar diferentes situações de molhabilidade de uma superfície. Como exemplo, quando o ângulo θ é igual a 0°, indica que a superfície é totalmente hidrofílica, enquanto que, quando o ângulo está entre $0^\circ < \theta < 90^\circ$, quer dizer que a superfície é hidrofílica; já quando o ângulo está entre $90^\circ < \theta < 180^\circ$, representa uma superfície hidrofóbica e, por fim, quando o ângulo θ é igual a 180°, a superfície é considerada como totalmente hidrofóbica (LIU.; KIM, 2012; MEDEIROS *et al.*, 2016).

A Tabela 15, apresenta os resultados obtidos na análise do ângulo de contato das membranas funcionalizadas.

Tabela 15 - Análise de ângulo de contato das membranas

Membrana	Ângulo de contato	Imagem
Comercial	71±2	
MP1	59±1	
OGP1	35±2	

Fonte: Autoria própria (2022)

Observando os resultados da Tabela 15, destaca-se que a funcionalização da membrana diminuiu o ângulo de contato, indicando que a sua adição dos materiais adicionou características hidrofílicas a superfície da membrana.

Analisando a membrana MP1 em comparação com a comercial, consta-se que quanto maior a quantidade de MOF-HKUST 1 adicionada na funcionalização, maior será a hidroflicidade obtida pela membrana.

A membrana OGP1, apresentou o menor ângulo de contato (35°) e, conseqüentemente, a maior hidroflicidade, este fato é decorrente dos grupos OH presentes no óxido de grafeno.

Assim, pode-se apresentar que a funcionalização das membranas com a adição de materiais adsorventes, adiciona características hidrofílicas à membrana, que proporcionam uma diminuição no *fouling*, como observado na seção 5.9.2, em que os resultados de avaliação de *fouling*, demonstram o comportamento positivo nas membranas funcionalizadas. Esta modificação gera, conseqüentemente, um melhor desempenho da mesma, pois a hidroflicidade é responsável por reduzir o efeito de acumulação na superfície da membrana (LIU, Y. *et al.*, 2019).

5.5.4 Compactação

Os resultados do tempo necessário para a obtenção da estabilização do fluxo permeado, bem como os valores destes fluxos, para todas as membranas avaliadas são apresentados na Tabela 16.

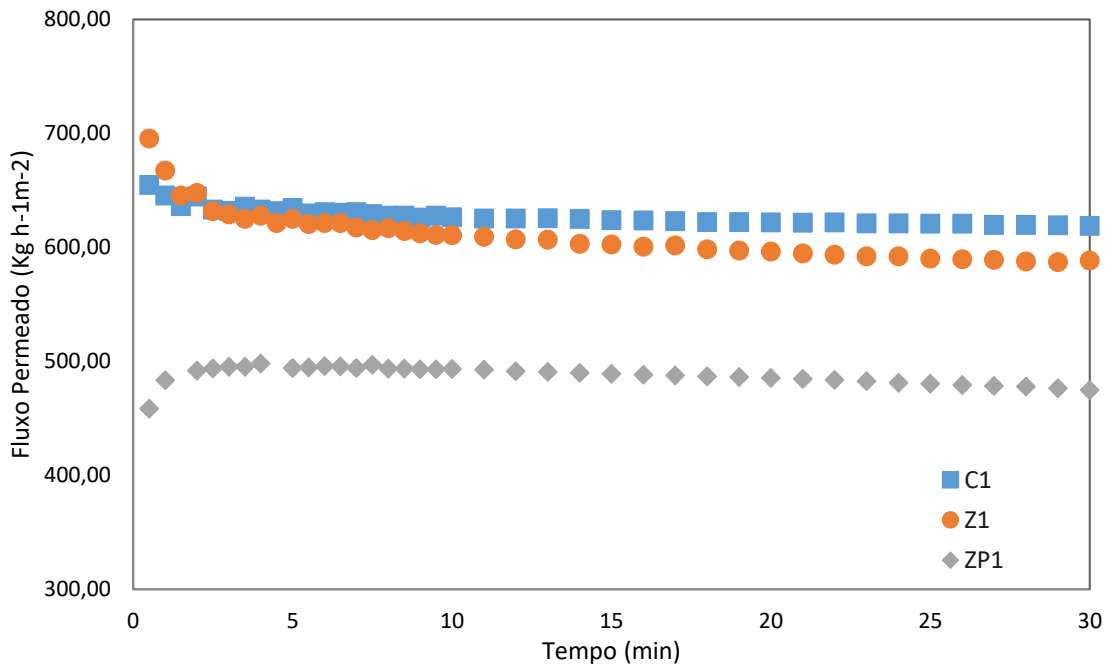
Tabela 16 - Média de fluxo permeado na compactação

Membrana	Tempo de compactação (min)	Fluxo permeado estabilizado (kg h ⁻¹ m ⁻²) compactação (0,026 bar)
C1	30	620,54 ± 1,05
Z1	30	590,94 ± 3,00
ZP1	30	480,37 ± 3,42
OG1	30	572,84 ± 2,15
OGP1	30	341,68 ± 3,18
M1	30	606,91 ± 5,10
MP1	30	515,46 ± 5,13

Fonte: Autoria própria (2022)

As curvas de fluxo permeado ao longo do tempo de compactação são apresentadas nas Figuras 47, 48 e 49, para a funcionalização com a Zeólita Y, MOF-HKUST 1 e óxido de grafeno, respectivamente. É apresentada, também, para comparação, o fluxo permeado com a membrana comercial sem funcionalização, C1.

Figura 47 - Fluxo permeado na compactação das membranas funcionalizadas com Zeólita Y a 0,026 bar



Fonte: Autoria própria (2022)

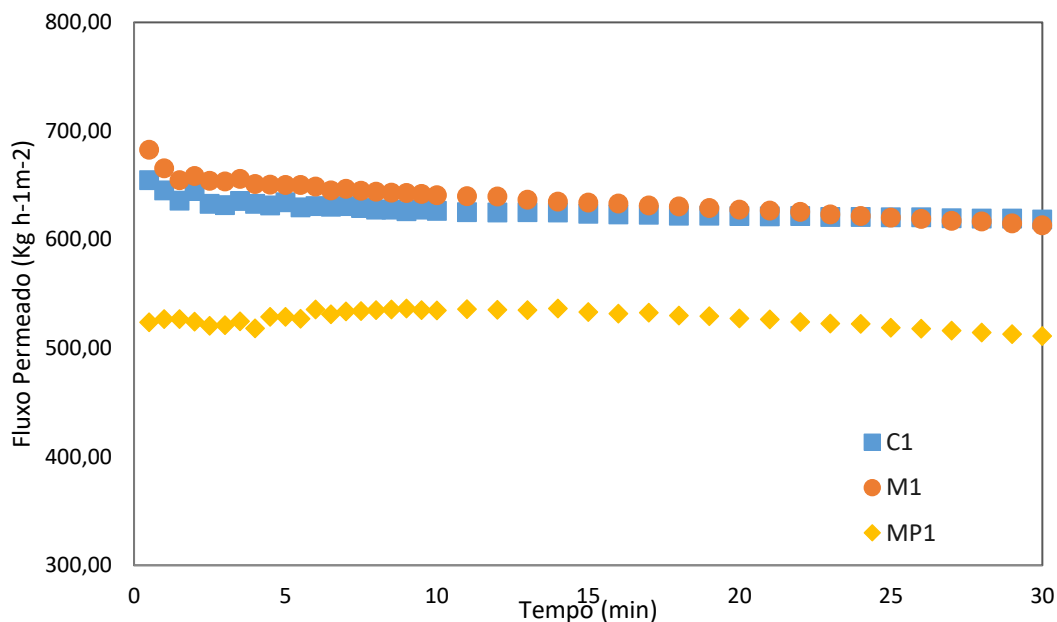
A compactação das membranas funcionalizadas com zeólita (Figura 47), evidencia um comportamento próximo ao obtido pela membrana comercial, em que atinge o fluxo estabilizado em até 30 minutos. No entanto, percebe-se diferenças em relação ao fluxo permeado estabilizado das membranas, em que a membrana Z1

apresenta um pequeno declínio de fluxo em relação à C1, de 620,54 para 590,94 kg h⁻¹ m⁻². A membrana ZP1 apresentou menores valores de fluxo ao longo do tempo, sendo que este comportamento provavelmente está relacionado com a utilização da PEI combinada com a solução de zeólita Y. Este é um efeito esperado pois, segundo (YANG *et al.*, 2017a), a modificação da membrana reduz o fluxo permeado, o que acontece devido ao bloqueio das ligações internas entre os poros causado pela funcionalização. Além disso, essa membrana também não apresentou comportamento de declínio em seu início, e sim um acréscimo, provavelmente causado pela dificuldade com que a água deionizada teve para entrar nos poros da membrana, devido à redução e bloqueio dos poros causada pela incorporação da PEI na funcionalização da membrana.

Embora os resultados possam ser comparáveis aos da membrana comercial, após o processo de compactação com a água deionizada não era mais observável visualmente o material adsorvente na superfície das membranas Z1 e ZP1, indicando que o mesmo foi removido durante a permeação de água.

Na compactação das membranas funcionalizadas com MOF-HKUST 1 (Figura 48), percebe-se que a utilização da combinação do adsorvente com a PEI proporcionou uma diminuição de fluxo permeado (membrana MP1), em comparação com a membrana comercial C1, de modo que somente a membrana M1 obteve fluxo permeado semelhante ao da membrana C1. O tempo necessário para a estabilização do fluxo foi semelhante para todas as membranas, 30 minutos.

Figura 48 - Fluxo permeado na compactação das membranas funcionalizadas com MOF-HKUST 1 a 0,026 bar



Fonte: Autoria própria (2022)

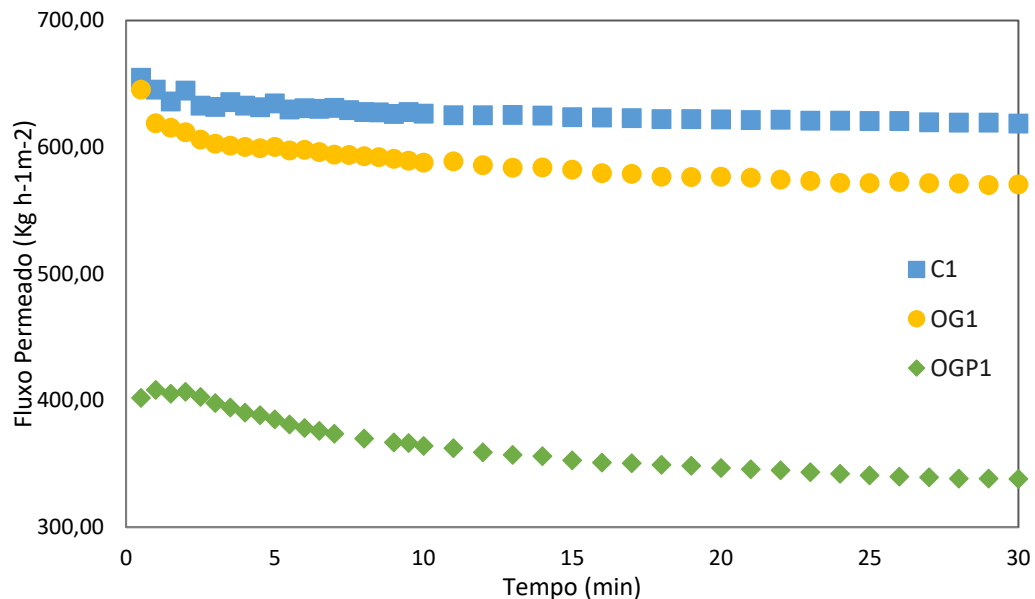
É possível observar que a utilização da PEI na funcionalização proporcionou a redução do fluxo permeado, sendo que o menor fluxo obtido pela membrana MP1 ($515,46 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$).

A diminuição do fluxo obtido pela membrana MP1, está relacionada com a adição da solução de PEI, responsável pela formação de um filme na superfície da membrana, com menor diâmetros de poros, o que aumentando a resistência ao fluxo.

Embora a membrana M1 tenha apresentado resultados semelhantes à membrana C1 em termos de fluxo, ao final da compactação o adsorvente não era mais evidente na superfície da membrana, assim como, o ocorrido nas membranas com a zeólita Y.

Na comparação da compactação das membranas funcionalizada com OG (Figura 49), observa-se que o material adsorvente também diminui o fluxo permeado da membrana (membranas OG1 e OGP1) e se assemelha à compactação obtida para as membranas Z1 e ZP1.

Figura 49 - Fluxo permeado na compactação das membranas funcionalizadas com óxido de grafeno a 0,026 bar



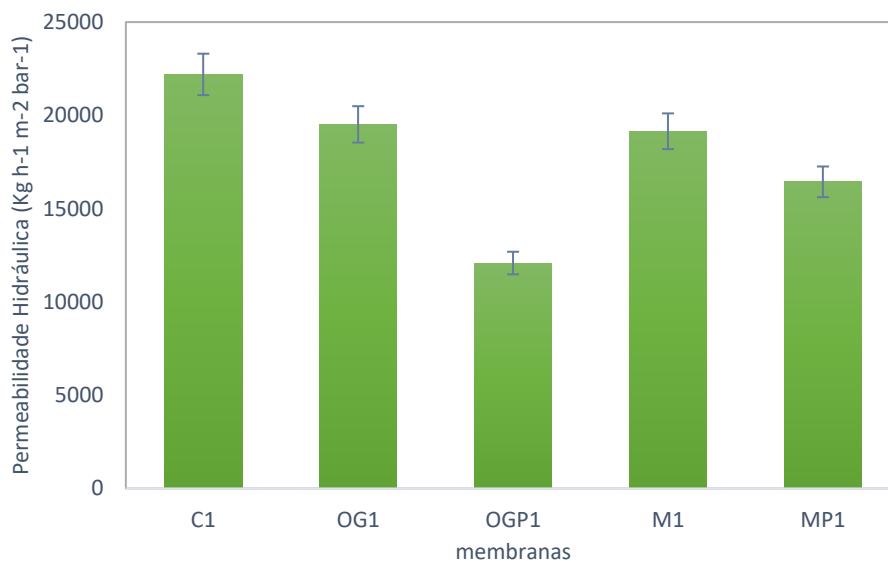
Fonte: Autoria própria (2022)

A maior redução de fluxo obtida pela membrana OGP1 se deve principalmente à utilização da PEI combinada com o OG, devido à formação de um filme na superfície. Além disso, a diminuição do fluxo gera um maior tempo de contato com o OG, o que favorece a formação de aglomerados do adsorvente que são responsáveis pela resistência no transporte do fluxo e estreitamento dos poros. Assim o aumento do fluxo inicial é decorrente dessa resistência, o que dificulta a passagem da água pela membrana. O mesmo comportamento é relatado por Homem *et al.* (2019) e Zhang *et al.* (2016) com a utilização de OG na funcionalização de membranas.

Embora os resultados de compactação dos adsorventes zeólita Y e óxido de grafeno sejam próximos, a utilização da zeólita como aditivo para a funcionalização das membranas foi descontinuada devido à falta de homogeneidade, fixação e a aparência granulada do material na superfície da membrana.

5.5.5 Permeabilidade Hidráulica da membrana

Já a permeabilidade hidráulica apresentada na Figura 50, mostra que a funcionalização das membranas ocasiona uma diminuição da permeabilidade hidráulica, o que já era esperado pela compactação realizada na seção 5.5., pois todos os fluxos foram semelhantes ou inferiores aos obtidas pela membrana C1.

Figura 50 - Comparativo de permeabilidade hidráulica das membranas

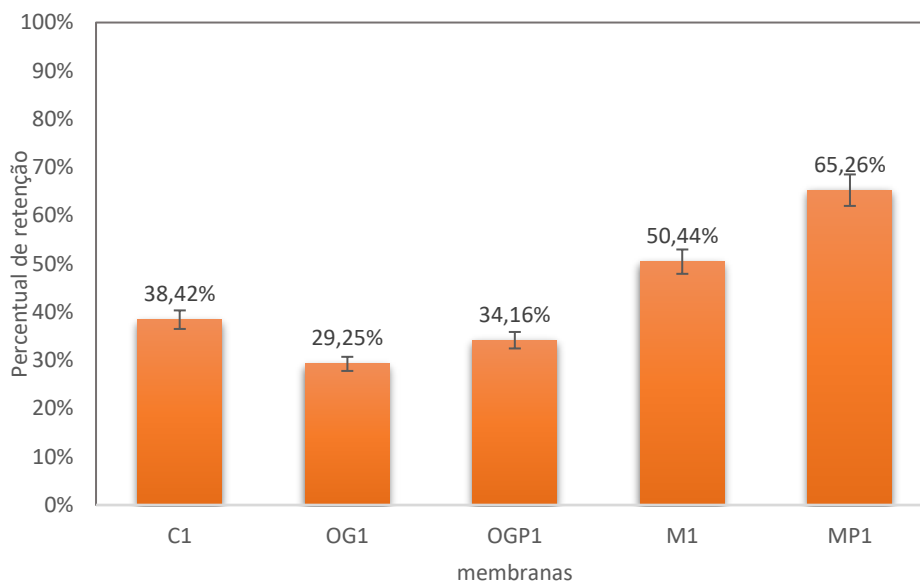
Fonte: Autoria própria (2022)

Essa menor permeabilidade é decorrente da funcionalização e adição do polímero PEI, o qual auxilia na formação de um filme na superfície da membrana, o que ocasiona uma diminuição efetiva do tamanho dos poros da membrana, aumentando assim, a resistência ao fluxo, acarretando a diminuição da permeabilidade (IGBINIGUN *et al.*, 2016). A formação desta película também foi obtida por Homem *et al.* (2019) em seu estudo, corroborando que a funcionalização modifica a superfície da membrana.

Cabe ressaltar, que a maior diminuição de permeabilidade foi obtida pela membrana OGP1 (12.086 Kg h⁻¹ m⁻² bar⁻¹), que combina a PEI com o óxido de grafeno, a qual além da espécie de filme gerado pela PEI, a menor porosidade do material.

5.6 Avaliação da retenção de Amoxicilina

A Figura 51 apresenta os resultados de retenção da amoxicilina nas membranas funcionalizadas.

Figura 51 - % de retenção da amoxicilina

Fonte: Autoria própria (2022)

As membranas funcionalizadas com MOF-HKUST 1, foram as que obtiveram os melhores resultados em termos de retenção da amoxicilina, tendo a MP1 alcançado uma retenção de 65,2% do contaminante. Essa retenção expressiva pode ser decorrente da combinação de retenção da amoxicilina pela membrana e sua adsorção pela utilização da MOF-HKUST 1, a qual acontece, quando o contaminante entra em contato com o adsorvente.

Embora os resultados de retenção tenham sido otimizados nas membranas M1 e MP1 as membranas funcionalizadas com óxido de grafeno (OG1 e OGP1), não apresentaram uma variação significativa em termos de retenção, assim, sua modificação não influencia na retenção da amoxicilina pela membrana.

Na Tabela 17 são apresentadas as membranas produzidas por diferentes metodologias e seus dados de permeabilidade hidráulica e remoção com diversas soluções de contaminantes.

Tabela 17 - Comparativo de resultados obtidos por membranas

Método	membrana	Solução de alimentação	Permeabilidade e hidráulica (L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹)	Retenção (%)	Referência
Camada por camada	mPES/PEI0 + OG0.025 + PEI1.5	Corazol Azul	107,4	97,2	(HOMEM <i>et al.</i> , 2019)
Camada por camada	MF/H2SO4+OG	Corante azul de metileno	-	92,1	(HOMEM <i>et al.</i> , 2017)

Inversão de fase	PES-Cu@Fe3O4	proteína	69	85	(ABDEL-KARIM <i>et al.</i> , 2021)
Síntese interfacial	HKUST-1	Diclofenaco	33,1	99,5	(PASETA <i>et al.</i> , 2019)
Inversão de fase	ZIF-8/PSF e ZIF-8/PA	Paracetamol	4	55	(BASU; BALAKRISHNAN, 2017)
Inversão de fase	PES/PVP/Brij®58	Amoxicilina	-	56,49 a 99,09	(MOAREFIAN; GOLESTANI; BAHMANPOUR, 2014)
Mistura em fibra oca	PES-ZIF-L/cOG compósito HFMs	Amoxicilina	-	74,4 a 98,9	(MODI; BELLARE, 2020)
Inversão de fase	Acrylic acid-grated Psf membranes	Amoxicilina	8	52	(DERAKHSHESHPOOR <i>et al.</i> , 2013)
Camada por camada	PES\PEI+MOF (MP1)	Amoxicilina	16.439	65,2	Este estudo
Camada por camada	PES\PEI+OG (OGP1)	Amoxicilina	12.086	34,1	Este estudo

Fonte: Autoria própria (2022)

Comparando os resultados obtidos por outros autores com os obtidos neste trabalho, percebe-se que a retenção da amoxicilina pelas membranas funcionalizadas com MOF-HKUST 1, apresenta resultados comparáveis aos resultados obtidos por Modi e Bellare (2020) com a utilização de membranas modificadas de fibra oca com remoções que variam de 74,4 à 98,9%.

Em comparação com o trabalho de Pasetta *et al.* (2019), que também utilizaram a MOF-HKUST 1 em membranas produzidas para retenção de diclofenaco (Tabela 17), são obtidos resultados semelhantes ao deste trabalho, sendo sua retenção de 99,5% para o diclofenaco.

As membranas OG1 e OGP1 não apresentaram diferença significativa em termos de retenção da amoxicilina, com um valor médio de 34,1%. Comparando com os trabalhos de Homem *et al.* (2019), que apresentaram uma retenção de 97,2% na remoção do corante corazol azul e de Homem *et al.* (2017) com remoção de 92,1% para a retenção do corante azul de metileno (Tabela 17), este menor valor de retenção obtido neste presente trabalho pode ser decorrente da quantidade de PEI utilizada, assim como o contaminante diferente, que apresenta tamanho de 1,6 nm, que é muito maior do que a molécula de amoxicilina.

De uma forma geral, a comparação deste estudo com outros autores relacionados na Tabela 17 indica que a utilização da MOF-HKUST 1 com a combinação do polímero PEI na funcionalização de membranas de PES, apresenta resultados relevantes para a retenção de amoxicilina.

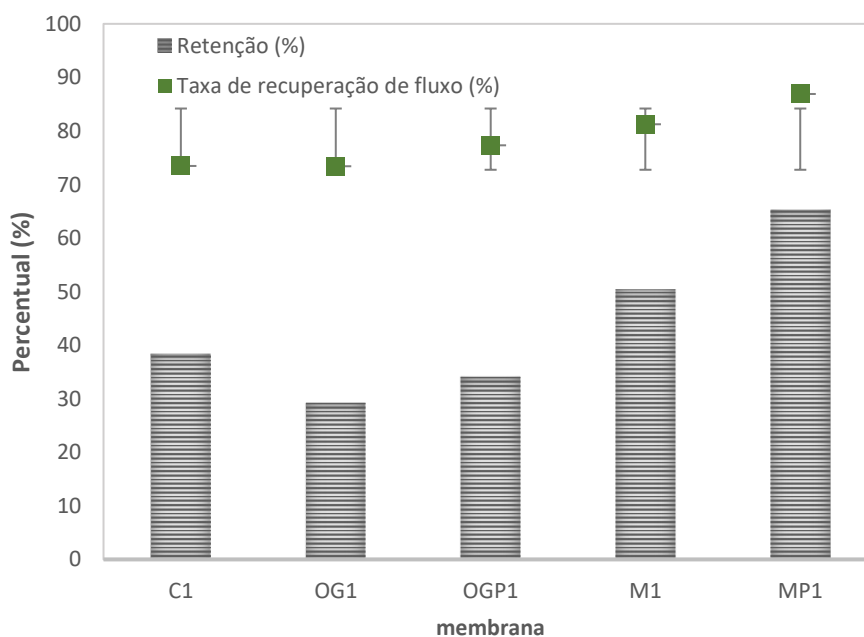
5.7 Avaliação do *Fouling*

Ao longo do processo de filtração acontece o entupimento da membrana, devido ao acúmulo de substâncias em sua superfície e poros (NIU *et al.*, 2022). A adição de adsorventes é utilizada principalmente para ajudar a minimizar o *fouling* da membrana, sendo o fluxo permeado um dos parâmetros utilizados para a análise do *fouling*. A partir dos dados de fluxo permeado obtidos na seção 5.5, fluxo permeado com a solução contaminante e fluxo permeado após a limpeza da membrana, realizada como previsto na metodologia seção 4.6.2, foi possível calcular a taxa de recuperação de fluxo (TRF) pela Equação 10, cujos resultados são apresentados na sequência.

5.7.2 Recuperação de fluxo das membranas

A Figura 52 apresenta a taxa de recuperação de fluxo para todas as membranas avaliadas, em comparação com o percentual de remoção da amoxicilina.

Figura 52 - Avaliação da retenção de amoxicilina e taxa de recuperação do fluxo



Fonte: Autoria própria (2022)

É possível observar que tanto a adição de adsorventes quanto a combinação do adsorvente com PEI, melhoraram a taxa de recuperação de fluxo em relação à obtida na membrana comercial de PES (C1), partindo de uma TRF de 73,04% e alcançando 86,9% na membrana MP1. Assim, pode-se concluir que a utilização dos materiais adsorvente OG e MOF-HKUST 1, contribuem para a melhoria na taxa de recuperação de fluxo, adicionando propriedades *antifouling* à membrana funcionalizada.

Os resultados obtidos demonstram, também, que a retenção não apresenta interferência na TRF, pois todas as membranas modificadas apresentaram níveis próximos de TRF, mesmo com diferentes valores de retenção. É possível destacar a membrana MP1, que alcançou a maior taxa de recuperação e também apresentou a melhor retenção, evidenciando assim, que a utilização de material adsorvente combinado com a solução polimérica de PEI proporcionou os melhores resultados, de seletividade e propriedade *antifouling*.

Os dados apresentados na Tabela 18 evidenciam a diferença de retenção entre as membranas funcionalizadas com OG e MOF-HKUST 1, em que a MOF-HKUST 1 apresentou os melhores resultados. Mesmo quando se comparada com a membrana C1, os resultados da funcionalização com OG não apresentam uma diferença significativa, o que pode ser decorrente de diversos fatores, tais como: a menor capacidade de adsorção do OG, evidenciada na seção 5.3 nos ensaios de adsorção, o bloqueio das ligações internas dos poros e o estreitamento dos poros pela formação de aglomerados de OG. Esses fatores, acarretam uma menor eficiência de retenção do contaminante, podendo implicar na falta de contato entre a molécula de amoxicilina e o adsorvente, que está preferencialmente interagindo entre si, deixando com que a água arraste as moléculas de amoxicilina.

Diferentes autores obtiveram resultados semelhantes referentes à taxa de recuperação de fluxo e remoção com diferentes contaminantes (Tabela 18). Os resultados obtidos neste trabalho são comparáveis a eles, principalmente com o estudo realizado por Homem *et al.* (2019) e Beluci *et al.* (2020), na funcionalização de membranas de PES. Em Homem *et al.* (2019), a membrana que apresentou os melhores resultados em termos de retenção e TRF, alcançou retenção de 97,8% do corante azul corazol e 84,6% de TRF, enquanto que os resultados obtidos por Beluci *et al.* (2020) apresentam uma melhor TRF (96,4%), com a utilização de um polímero natural constituído por Moringa.

Tabela 18 - Desempenho das membranas

Membrana	Solução contaminante	Remoção (%)	TRF (%)	Referência
mPES/PEI3.0 + GO0.025 + PEI1.5	corazol azul	97,8	84,6	(HOMEM <i>et al.</i> , 2019)
MMO-bio500-GO	azul de metileno	96,2	96,4	(BELUCI <i>et al.</i> , 2020)
PZ3	ácido húmico	94	38,8	(AHMAD; SUGUMARAN; SHOPARWE, 2018)
Ag@UiO-66-NH ₂ /PA	bisfenol A	94,6	95,6	(CHEN <i>et al.</i> , 2022)
TA-Fe(III)/HNTs/PVDF	azul de metileno	98,2	91,3	(ZHANG <i>et al.</i> , 2021)
PES/PEI+MOF (MP1)	bisfenol A	90,3		
PES/PEI+MOF (MP1)	amoxicilina	65,25	86,9	Este estudo
PES/PEI+OG (OGP1)	amoxicilina	34,1	77,1	Este estudo

(PZ3) – PES 18wt%+1,0 wt% ZnO

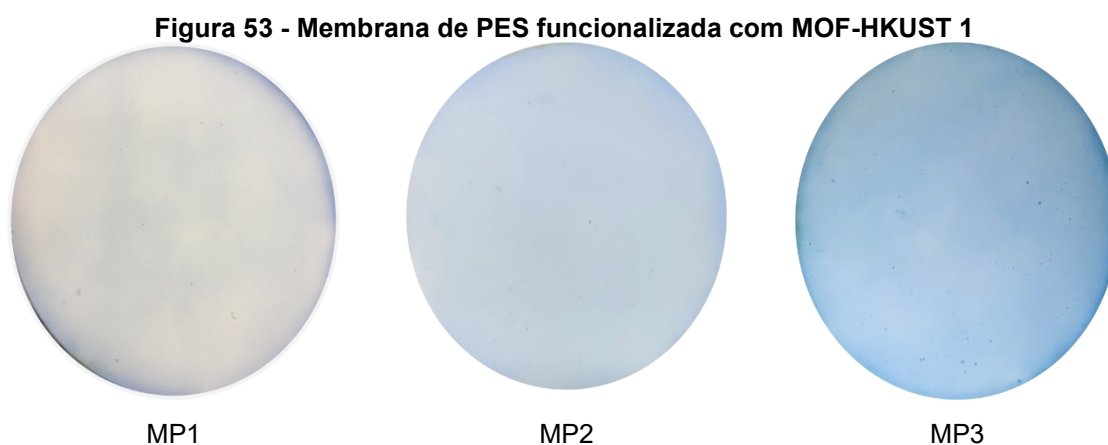
Fonte: Autoria própria (2022)

A partir das informações relacionadas na Tabela 18, pode-se perceber que os resultados obtidos neste trabalho são próximos aos de outros autores, com utilização de diferentes membranas modificadas, em que todos atingem retenções acima de 90%. Os valores de TRF reportados na literatura variaram entre 38,8% obtido por Ahmad, Sugumaran e Shoparwe (2018) e 96,4% de Beluci *et al.* (2020), sugerindo assim, que o TRF de 92,2% obtido com a membrana MP3 é um indicativo da propriedade *antifouling* desta membrana.

Sendo assim, os resultados obtidos indicam o potencial de utilização da MOF-HKUST 1 na funcionalização de membranas poliméricas comerciais a serem aplicadas no tratamento de soluções contendo amoxicilina, neste intuito, optou-se por adicionar novas concentrações na funcionalização das membranas com MOF-HKUST 1 para avaliar se em uma maior concentração de material adsorvente, os resultados seriam otimizados.

5.8 Alteração na funcionalização das membranas contendo MOF-HKUST 1 – segunda fase

Para verificar a eficiência da MOF-HKUST 1 na funcionalização de membranas. Foram comparadas membranas com diferentes concentrações do adsorvente na funcionalização, sendo eles as membranas MP1 (PES com 1 g L⁻¹ de MOF-HKUST 1 e 1,5 g L⁻¹ PEI) observada nos testes anteriores, e as membranas MP2 (PES com 2 g L⁻¹ de MOF-HKUST 1 e 1,5 g L⁻¹ PEI) e MP3 (PES com 4 g L⁻¹ de MOF-HKUST 1 e 1,5 g L⁻¹ PEI), representadas na Figura 53.



Fonte: Autoria própria (2022)

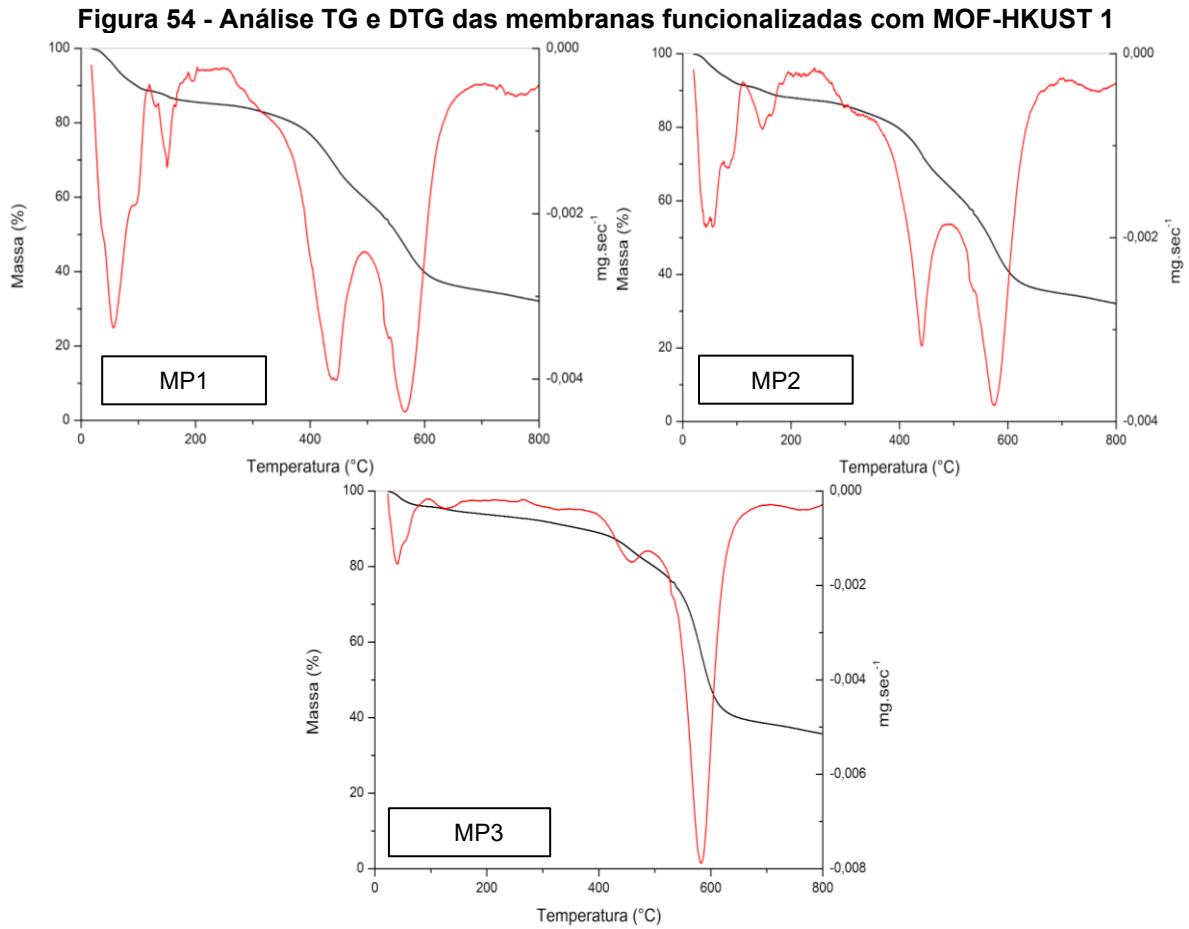
5.8.1 Caracterização membranas segunda fase

Realizou-se algumas caracterizações com as membranas funcionalizadas com MOF-HKUST 1, com o TGA e ângulo de contato e comparação com os resultados obtidos anteriormente, e as análises de MEV, FTIR, pH_{pcz} apenas com a melhor membrana e seu comparativo.

5.8.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na análise termogravimétrica as membranas MP1 e MP2 apresentam similaridades (Figura 54), apresentando uma maior perda inicial de água, e posteriormente uma seção dupla entre 400 e 600°C, que representam as reações de decomposição da MOF-HKUST 1 e a clivagem da ligação C-O do polímero (MAKHETHA; MOUTLOALI, 2018; XU *et al.*, 2015; YOUSEF *et al.*, 2022a; ZHOU *et al.*, 2018). Já a membrana MP3, apresenta uma menor perda de água e, também,

uma pequena reação de decomposição da MOF-HKUST 1, se assemelhando ao TGA obtido pela membrana comercial.



Fonte: Autoria própria (2022)

5.8.1.2 Avaliação da hidrofiliicidade das membranas com MOF-HKUST 1

A Tabela 19, apresenta os resultados obtidos na análise do ângulo de contato das membranas MP1, MP2 e MP3, em comparação com a Comercial.

Tabela 19 - Análise de ângulo de contato das membranas com MOF-HKUST 1

Membrana	Ângulo de contato	Imagem
Comercial	71±2	
MP1	59±1	
MP2	54±2	
MP3	50±3	

Fonte: Autoria própria (2022)

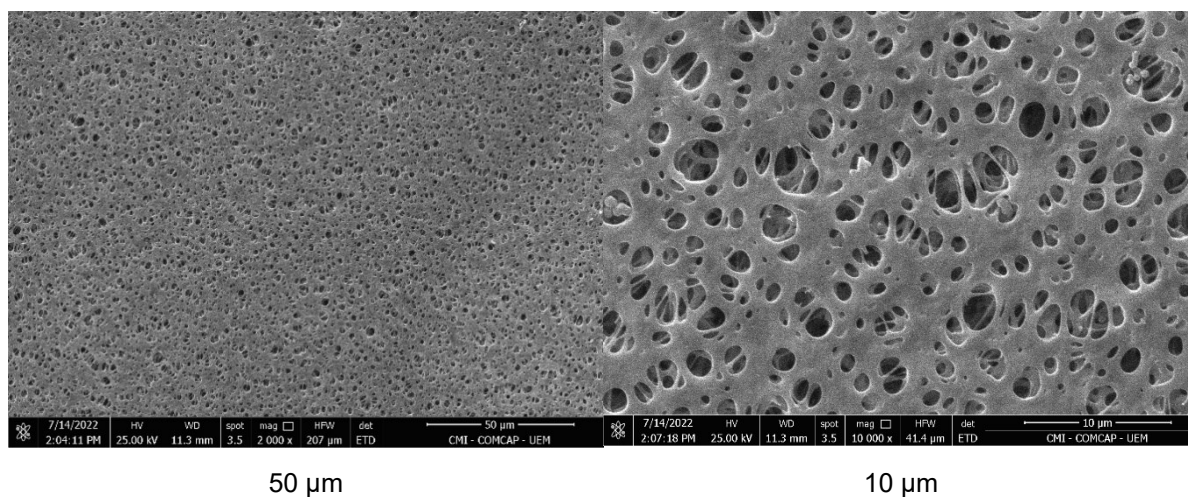
Observando o ângulo de contato, percebe-se que a adição da MOF-HKUST-1 reduz o ângulo de contato da membrana comercial entre 15% e 30%, o que melhorou a propriedade hidrofílica da membrana, conforme o aumento da quantidade de adsorvente utilizada. Logo, a funcionalização das membranas pela adição de MOF-HKUST 1, propicia características hidrofílicas à membrana, acarretando a diminuição no *fouling*. Portanto, a modificação implicara em um melhor desempenho da membrana, em decorrência do aumento da hidrofílicidade da mesma, tendo o seu melhor resultado na membrana mais hidrofílica, neste caso, a membrana MP3.

As demais análises foram realizadas apenas com a membrana funcionalizada MP3 e OGP1 para efeito de comparação da estrutura e dos resultados obtidos. As demais membranas funcionalizadas com a combinação de MOF-HKUST 1 e PEI, embora tenham apresentado resultados promissores, não foram caracterizadas devido à sua composição ser semelhante à membrana MP3, presumindo-se que os resultados de MEV, FTIR e pH_{pcz} sejam semelhantes aos obtidos com a membrana MP3, que se distingue apenas pela concentração dos materiais utilizados.

5.8.1.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 55, 56 e 57, mostram as análises de microscopia eletrônica de varredura, em que se observa a morfologia da superfície da membrana comercial e membranas MP3 e OGP1.

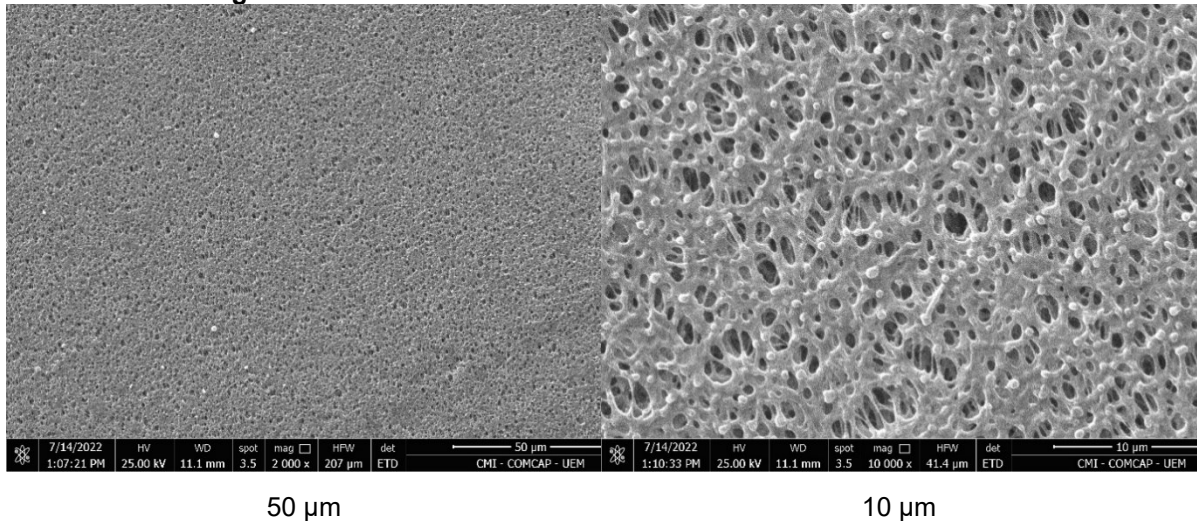
Figura 55 - MEV membrana comercial de PES



Fonte: Autoria própria (2022)

A membrana comercial Figura 55, apresenta uma superfície típica de membranas de microfiltração, estrutura assimétrica (KOUHESTANI *et al.*, 2019), com presença de poros de diferentes tamanhos ao longo de sua estrutura em multicamadas.

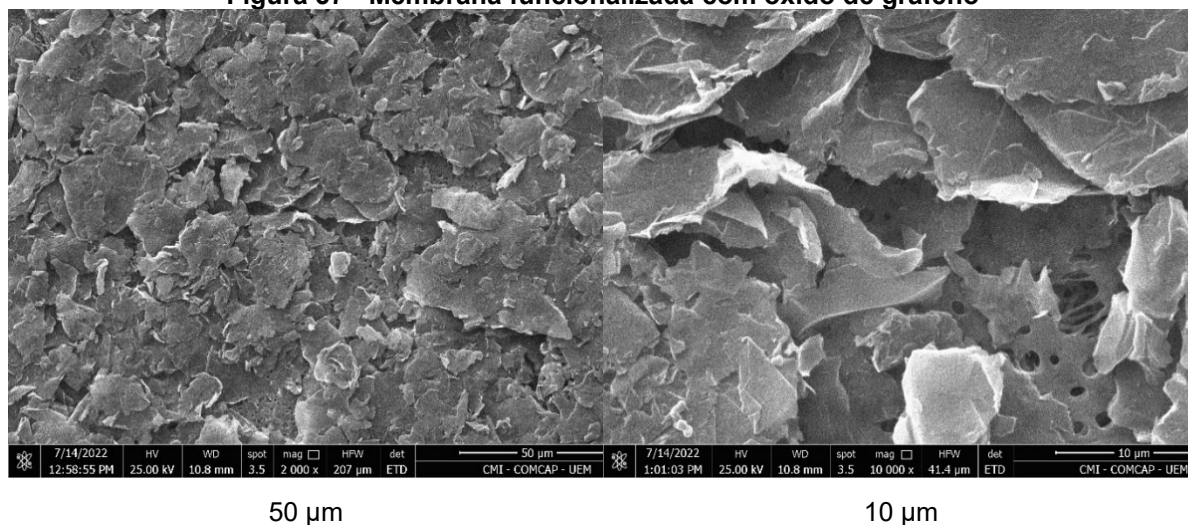
Figura 56 - MEV membrana funcionalizada com MOF-HKUST 1



Fonte: Autoria própria (2022)

A membrana MP3 (Figura 56) apresenta uma morfologia semelhante à membrana comercial, menos lisa, com a adição de novas camadas assimétricas, com diferentes tamanhos de poros, sendo eles, menores que o da membrana comercial, e em maior presença ao longo de toda superfície, decorrente da funcionalização com MOF-HKUST 1. A nova camada possibilita maior contato com o contaminante, promovendo tanto a adsorção quanta a retenção, o que influencia na eficiência do processo.

Figura 57 - Membrana funcionalizada com óxido de grafeno



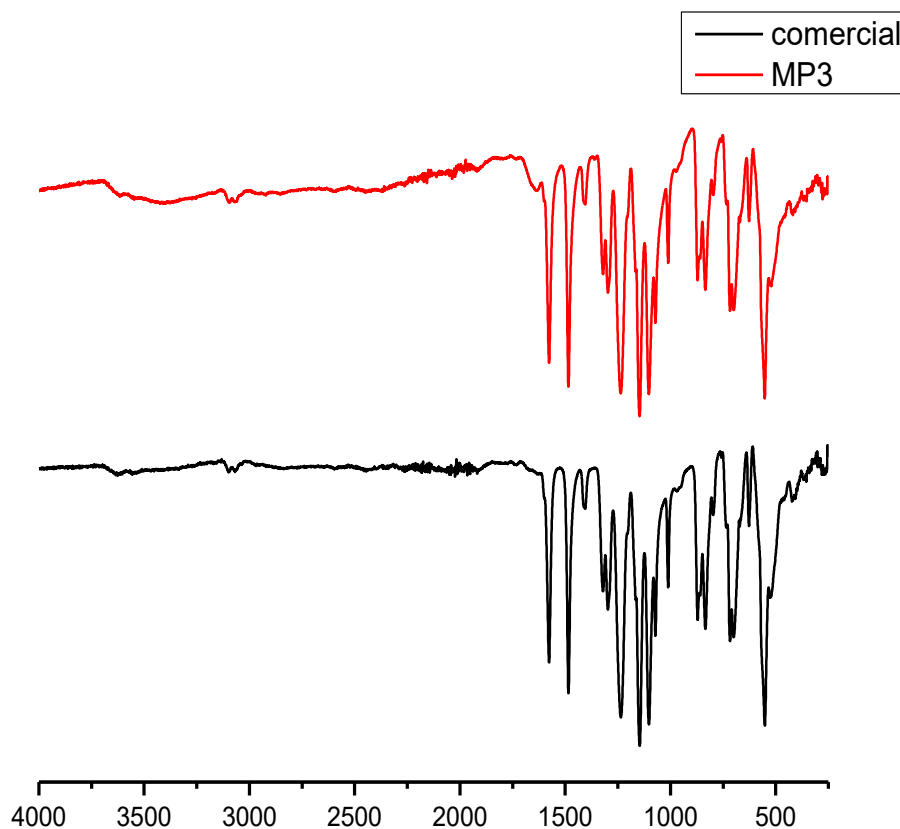
Fonte: Autoria própria (2022)

A Figura 57, referente à membrana OGP1, modificada com a combinação de PEI e OG, apresenta uma cobertura da superfície da membrana comercial, sendo recoberta com as folhas de OG, formando uma nova camada não uniforme, devido à dobragem das folhas de OG durante o processo de montagem da camada, também observado por outros autores (GUAN *et al.*, 2017; HOMEM, NATÁLIA CÂNDIDO *et al.*, 2019; NAN; LI; CAO, 2016). A formação desta camada, proporciona declínio no fluxo permeado, decorrente da dificuldade, em quem a solução tem de adentrar os poros da membrana. Além da falta de poros dificultar a remoção do contaminante, sua estrutura em camadas irregulares e não porosas aumentam o *fouling* total, devido à obstrução dos canais.

5.8.1.4 Análise de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Nesta seção, são apresentados os espectros de FTIR da membrana comercial e da melhor membrana funcionalizada (MP3), que foram obtidas em atmosfera de argônio. Apresentados na Figura 58.

Figura 58 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da membrana comercial



Fonte: Autoria própria (2022)

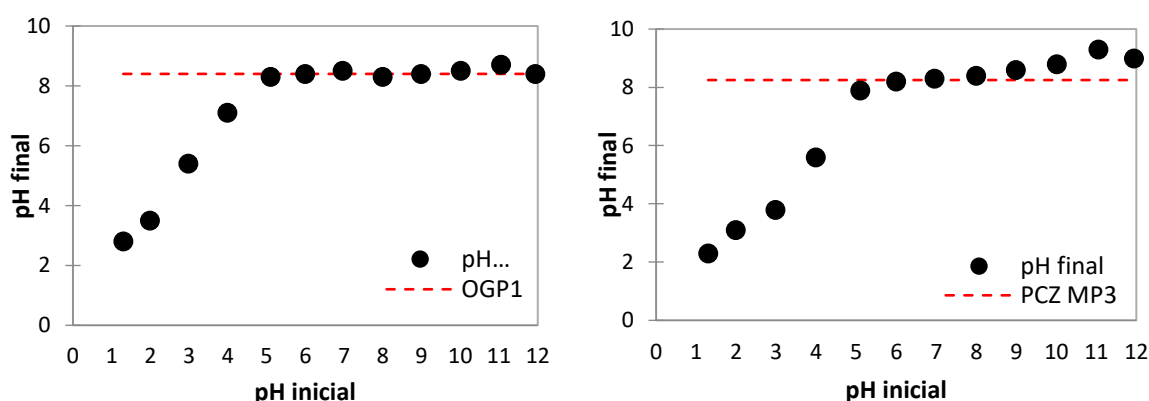
O FTIR da membrana comercial (Figura 58), exibiu bandas em 500-600 cm^{-1} referente a deformação em “tesoura” do SO_2 . Uma banda dupla em 1100-1200 cm^{-1} , é referente a vibração por estiramento do grupo sulfona (SO_2) (Januário *et al.*, 2020), e são característicos de membranas PES, e uma banda em, aproximadamente, 1300 cm^{-1} indicando o estiramento -O-C-O. As bandas em 1300-1350 cm^{-1} , também são referentes ao estiramento assimétrico SO_2 , a banda em 1700 cm^{-1} indica a presença do grupo carboxila (-C=O). A banda de 1500-1600 cm^{-1} é devida a ligação de C=C do anel aromático presente na composição da membrana, e em aproximadamente, a banda 1100 cm^{-1} indicando a vibração de estiramento -C-O, e em aproximadamente, 3000 cm^{-1} uma banda do estiramento do CH aromático e por fim, a banda em 3500 cm^{-1} indica as vibrações de ligações simples do OH (CRAN *et al.*, 2022; KUSWORO *et al.*, 2020; RAFIEIAN *et al.*, 2020; YOUSEF *et al.*, 2022), decorrentes das moléculas de água adsorvidas de grupos sulfônicos obtidos na sulfonação e na solução dos materiais.

Já o espectro de infravermelho da membrana funcionalizada (Figura 58), além de apresentar as mesmas bandas características da membrana comercial, apresenta um alongamento da ligação de hidrogênio na banda em aproximadamente 3400 cm^{-1} (LIU, Y. *et al.*, 2019), além de, um aumento na intensidade da banda de $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, referente as ligações de C=C do anel aromático. (CRAN *et al.*, 2022; KUSWORO *et al.*, 2020; RAFIEIAN *et al.*, 2020; YOUSELF *et al.*, 2022).

5.8.1.5 Análise do ponto de carga zero (pH_{pcz})

A Figura 59, apresenta os resultados de ponto de carga zero para membranas funcionalizadas. Como visto na análise de pH_{pcz} dos materiais o pH_{pcz} corresponde à variação de pH final que se mantém constante, sendo que este parâmetro afeta a carga superficial da membrana e determina o grau de distribuição das espécies químicas.

Figura 59 - pH_{pcz} das membranas funcionalizadas



Fonte: Autoria própria (2022)

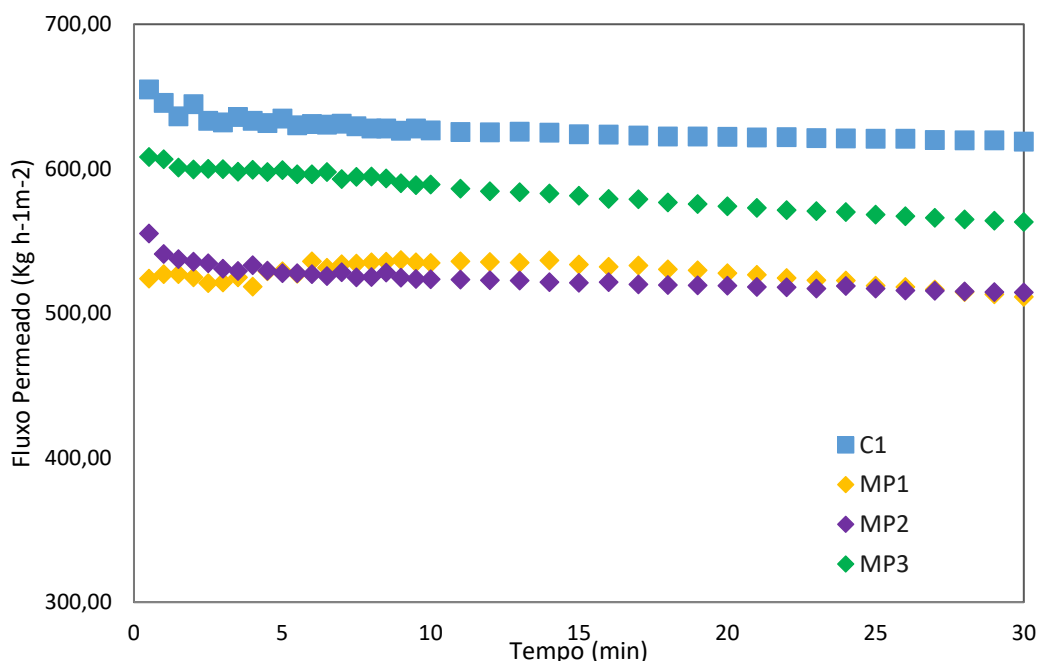
A membrana OGP1 e MP3, apresentam pH_{pcz} na faixa de pH inicial entre 5 e 12, sendo o pH_{pcz} de $8,4 \pm 0,1$ e $8,25 \pm 0,3$, respectivamente. Constatando-se assim, que pode ocorrer a adsorção na superfície de ambas dependendo do pH no qual for trabalhada. Neste estudo, utilizou-se pH natural da solução de amoxicilina de 8,4, sendo está próxima ao valor de pH_{pcz} das membranas, o que representa uma baixa adsorção em termos de cargas, assim a retenção do processo, é causada principalmente pela barreira da membrana e a modificação, o que pode ocasionar a adsorção, mas sem a interferência de repulsão. Estabelecendo, que a molécula de

amoxicilina possa estar em sua forma zwitteriônica, com ambas as cargas ao longo do processo, ou seja, neutra.

5.8.2 Compactação e permeabilidade hidráulica

Na compactação das membranas funcionalizadas com MOF-HKUST 1 (Figura 60), percebe-se que a utilização da combinação do adsorvente com a PEI proporcionou uma diminuição de fluxo permeado (membranas MP1, MP2 e MP3) em comparação com a membrana comercial C1. O tempo necessário para a estabilização do fluxo foi semelhante para todas as membranas, 30 minutos.

Figura 60 - Fluxo permeado na compactação das membranas funcionalizadas com MOF-HKUST 1 a 0,026 bar



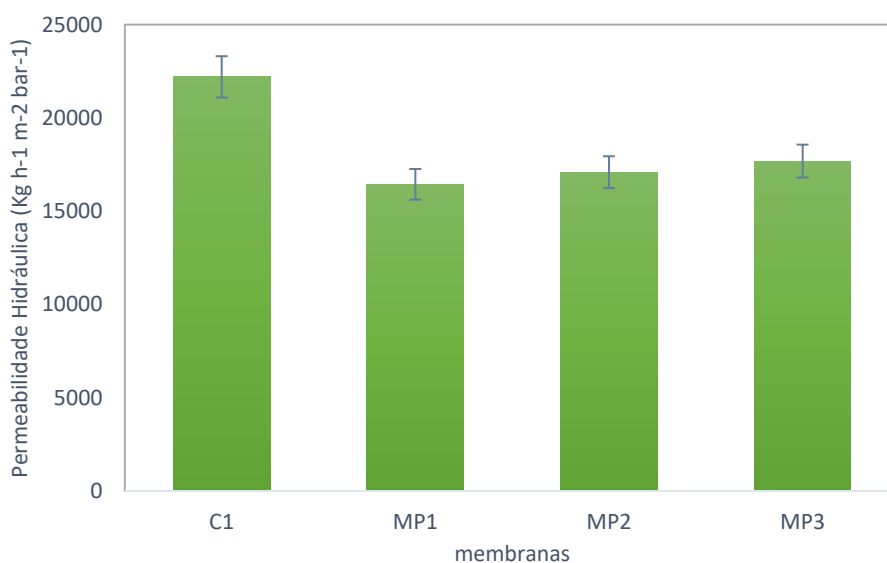
Fonte: Autoria própria (2022)

Como visto anteriormente a utilização da PEI na funcionalização proporcionou a redução do fluxo permeado, sendo observado valores de fluxo semelhantes nas membranas MP1 (515,46 kg h⁻¹ m⁻²) e MP2 (516,32 kg h⁻¹ m⁻²). No entanto, a membrana MP3 (566,69 kg h⁻¹ m⁻²) apresentou um fluxo superior às membranas MP1 e MP2, mas inferior à membrana C1, esse aumento da permeabilidade em comparação as membranas MP1 e MP2, é decorrente da concentração superior de MOF-HKUST 1 adicionada à membrana, o que proporcional um aumento na hidrofiliicidade, o que facilita a passagem de água pela

membrana, e conseqüentemente a melhora do fluxo. Enquanto que a diminuição do fluxo está relacionada com a adição da solução de PEI, responsável pela formação de um filme na superfície da membrana, com menor diâmetros de poros, o que aumentando a resistência ao fluxo.

Com este comportamento, percebe-se que a permeabilidade hidráulica (Figura 61) obtidas nas membranas funcionalizadas com MOF-HKUST 1 não apresentaram diferenças significativas, devido a seus valores próximos de fluxo.

Figura 61 - Comparativo de permeabilidade hidráulica das membranas

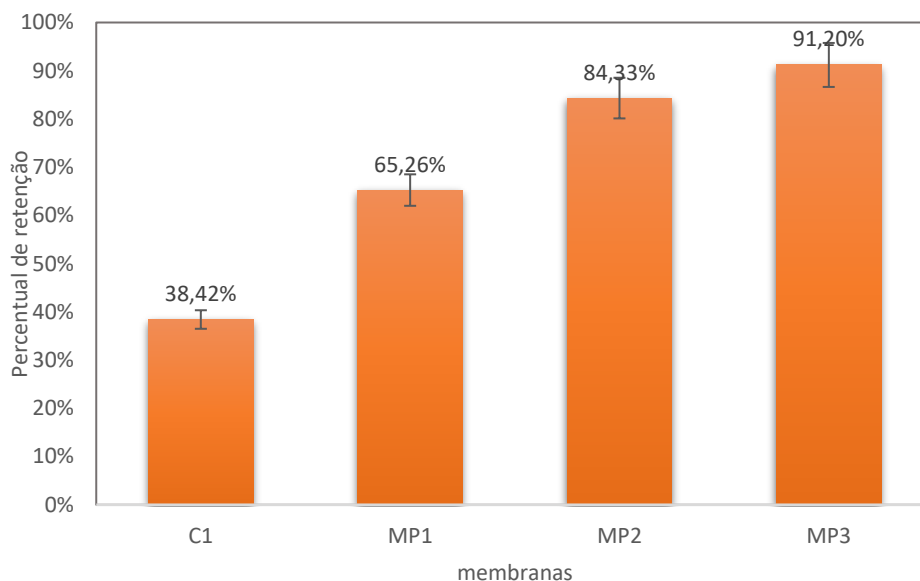


Fonte: Autoria própria (2022)

Apresentando apenas um aumento da permeabilidade hidráulica com o aumento da concentração de MOF-HKUST 1.

5.8.3 Avaliação da retenção de Amoxicilina nas membranas com MOF-HKUST 1

A Figura 62 apresenta os resultados de retenção da amoxicilina nas membranas contendo MOF-HKUST 1.

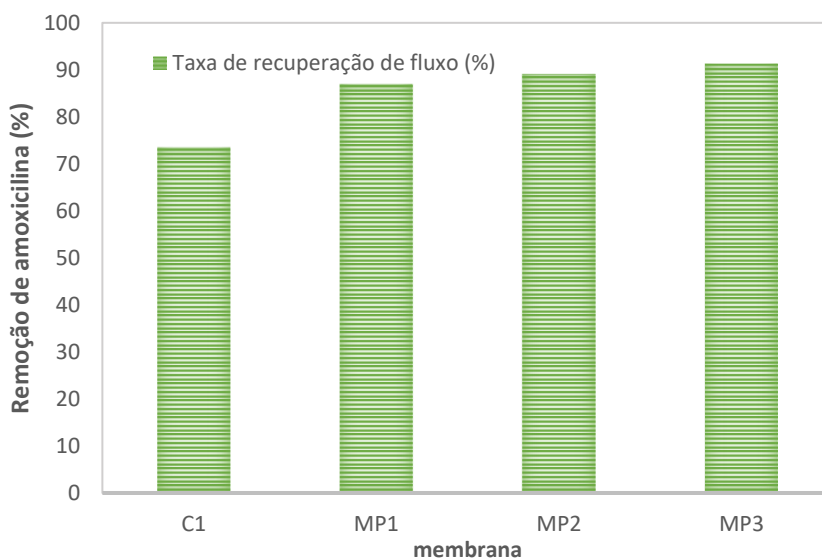
Figura 62 - % de retenção da amoxicilina nas membranas com MOF-HKUST 1

Fonte: Autoria própria (2022)

As membranas funcionalizadas com MOF-HKUST 1, foram as que obtiveram os melhores resultados em termos de retenção da amoxicilina, tendo a MP3 alcançado uma retenção de 91,2% do contaminante. Essa retenção expressiva pode ser decorrente da combinação de retenção da amoxicilina pela membrana e sua adsorção pela utilização da MOF-HKUST 1, a qual acontece, quando o contaminante entra em contato com o adsorvente, devido a maior disponibilidade de adsorvente a membrana MP3 apresenta resultados superiores as demais. Logo, a taxa de crescimento na retenção está relacionada ao aumento da concentração de adsorvente.

5.8.4 Avaliação do *Fouling* nas membranas com MOF-HKUST 1

Realizou-se um comparativo da quantidade de MOF, com a avaliação do *fouling*, medindo a taxa de recuperação de fluxo (TRF) (Figura 63) e o *fouling* total da melhor membrana (Figura 64).

Figura 63 – Avaliação da TRF nas membranas com MOF-HKUST 1

Fonte: Autoria própria (2022)

Sobre a TRF nas membranas com MOF-HKUST 1, pode-se estabelecer resultados semelhantes em termo de recuperação de fluxo, tendo o melhor resultado a membrana MP3 com 91,3% de recuperação, indicando que o aumento do adsorvente na funcionalização, proporciona uma melhora na recuperação do fluxo. Além de, apresentar a melhor retenção, evidenciando assim, que a utilização de uma maior quantidade de material adsorvente combinado com a solução polimérica de PEI proporcionou os melhores resultados, de seletividade e propriedade *antifouling*.

Desde modo, optou-se por realizar as análises de fouling total e ciclos de utilização com a melhor membrana funcionaliza, sendo está a MP3, utilizando como base de comparação as membranas OGP1 e C1 nos testes de *fouling*.

5.8.4.1 Avaliação do *fouling* total

De acordo com Yang *et al.* (2017) a principal razão para a formação de incrustações é a hidrofobicidade da superfície da membrana. A modificação da superfície da membrana é um dos esforços para melhorar as propriedades *antifouling* e de hidrofiliidade.

Neste intuito, a avaliação do fouling é de extrema importância e o desempenho da capacidade *antifouling* de cada membrana é separado em: *fouling* reversível (FR), que se dá pela fraca adsorção das moléculas na superfície da membrana e *fouling* irreversível (FI), que acontece quando as moléculas são

fortemente adsorvidas pela superfície e alojadas dentro dos poros (BELUCI, N. DE C. L. *et al.*, 2020).

A avaliação do fouling realizada conforme a metodologia seção 4.7, com o auxílio das Equações 8, 9 e 10, estabelece a quantidade e modelo de *fouling*, pode ser observada na Tabela 20.

Tabela 20 - Análise de *fouling*

Membrana	Fouling Total (%)	Fouling reversível (%)	Fouling irreversível (%)
C1	65,61 ± 0,21	37,04 ± 2,11	28,56 ± 1,89
OGP1	59,08 ± 1,27	36,21 ± 2,77	22,86 ± 3,42
MP3	51,08 ± 1,17	43,35 ± 3,34	7,72 ± 3,51

Fonte: Autoria própria (2022)

Com os dados obtidos na Tabela 20, constata-se que a membrana funcionalizada com MOF-HKUST 1 apresentam *fouling* total menor que o obtido pela membrana sem modificações, a membrana funcionalização com MOF-HKUST 1 apresentou uma diminuição na taxa de *fouling* irreversível de 28,56% para 7,72%, indicando que a funcionalização da membrana com o material adsorvente propicia a melhoria das propriedades *antifouling* da membrana.

Embora, a modificação tenha ocasionado a diminuição do *fouling* irreversível, o aumento de *fouling* reversível, podendo este, ser obtido pela interação eletrostática, pois quando o contaminante e a superfície apresentam cargas oposta ocorrem as forças de atração, enquanto que quando as cargas são semelhantes ocorrem forças repulsivas que auxiliam com que o fluxo seja estável e minimiza o *fouling* (LIN, T.; LU; CHEN, 2014). Logo, as forças de atração estão relacionadas ao *fouling* reversível durante o processo de filtração já que a solução contendo a amoxicilina apresenta cargas positivas e zwitteriônica, enquanto que a superfície das membranas apresenta cargas negativas.

O maior percentual de *fouling* irreversível foi obtido pela membrana sem modificações, o que está relacionada ao tamanho da abertura dos poros e sua acessibilidade (LEAM *et al.*, 2020), que pode ocasionar uma obstrução do poro da membrana, assim, a funcionalização propicia a diminuição deste efeito.

Assim, a utilização da MOF-HKUST 1 na modificação da superfície da membrana, é responsável por adicionar outras propriedades as membranas, tais como, propriedades hidrofóbicas e hidrófilas e rugosidade da superfície que ao

serem analisadas servem como complementos para as discussões relacionadas ao *fouling* e o tipo de interação (KOCHKODAN; HILAL, 2015). Neste contexto, a caracterização possibilitará a estruturação e fundamentação das possíveis teorias apresentadas neste estudo.

5.8.4.2 Avaliação de ciclos

A avaliação dos ciclos de filtração da membrana MP3, foi conduzida inicialmente pela filtração de água (J_0) por 30 minutos e avaliada a massa do permeado. Posteriormente, substituiu-se a água pela solução contendo amoxicilina e a filtração (J_1) foi conduzida por 60 minutos, seguida da limpeza da membrana, como descrito na seção 4.6.2, e na sequência um novo ciclo de água (J_2) com duração de 30 minutos, e assim sucessivamente para todos os ciclos. O fluxo final de água de cada ciclo representa o fluxo inicial da água do próximo ciclo.

Foram conduzidos 4 ciclos completos com a membrana MP3, de maneira a verificar seu desempenho após as utilizações. A Tabela 21, apresenta os resultados obtidos nos ciclos de utilização.

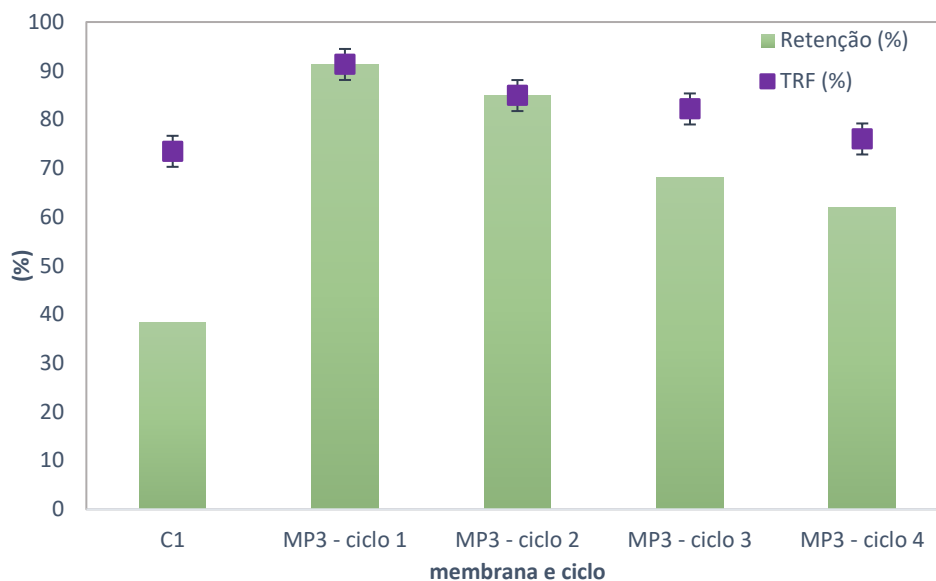
Tabela 21 - Ciclos de filtração com a membrana MP3

Parâmetros	Ciclos			
	1	2	3	4
J0	566,69 ± 3,71	522,90 ± 4,56	448,50 ± 3,53	371,90 ± 4,01
J1 (kg h ⁻¹ m ⁻²)	277,19 ± 1,48	244,59 ± 4,12	210,84 ± 2,68	198,65 ± 6,42
J2	522,90 ± 4,52	448,50 ± 3,53	371,90 ± 4,01	285,50 ± 4,87
retenção (%)	91	85	68	62
TRF (%)	91	85	82	76

Fonte: Autoria própria (2022)

Observa-se que o fluxo permeado apresentou redução com o passar dos ciclos, assim como, a retenção de amoxicilina (Figura 64). A taxa de recuperação de fluxo também apresentou queda de 5%, ao longo de cada ciclo, o que pode ser decorrente do *fouling* irreversível que vai ocorrendo na membrana a cada ciclo, e também ao desgaste da camada de funcionalização.

Figura 64 - Comparação dos ciclos



Fonte: Autoria própria (2022)

Embora a MP3 não tenha mantido a mesma eficiência, os resultados são satisfatórios quando comparados com a membrana sem modificações (C1) (Figura 64), no qual, tanto sua retenção quanto a TRF é superior a C1 em todos os ciclos realizados, assim como, o percentual de retenção, que a cada ciclo obteve uma perda de eficiência de aproximadamente 9%.

De acordo com os resultados obtidos no estudo, pode-se apresentar que a utilização da MOF-HKUST 1, juntamente com o polímero PEI, proporciona uma melhoria nas propriedades da membrana, melhorando sua seletividade, resistência e propriedade *antifouling*. Além disso, possibilita sua reutilização por pelo menos 2 ciclos com leve declínio de eficiência, sendo importante ressaltar que a baixa concentração de amoxicilina nos efluentes, entre 0,00013-0,744 $\mu\text{g L}^{-1}$ (LIMA, 2017; CASTRO, 2017), possibilita que esta metodologia seja empregada no tratamento de efluentes.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos ensaios de adsorção com os adsorventes MOF HKUST 1, óxido de grafeno e zeólita Y, observou-se que o tempo de duas horas é suficiente para alcançar o equilíbrio de adsorção da amoxicilina. A MOF-HKUST 1 foi o material adsorvente que apresentou o melhor percentual de remoção da amoxicilina, com remoção superior à 95%, com capacidade máxima de adsorção de 79 mg g⁻¹, além de apresentar a melhor velocidade de reação.

No processo de funcionalização da membrana, destaca-se negativamente a adição da zeólita Y nas membranas Z1 e ZP1, a qual não atinge aspectos desejados como a homogeneidade da superfície, secagem da camada e reprodutibilidade. Alguns destes fatores também são aparentes nas membranas funcionalizadas com OG, principalmente a falta da homogeneidade da superfície, que é variável conforme a deposição do material. Sendo assim, as membranas funcionalizadas com MOF-HKUST 1 apresentaram melhor aspecto visual em relação à homogeneidade, secagem e reprodutibilidade.

Além dos aspectos visuais, a avaliação das membranas feitas pela compactação, permeabilidade hidráulica, remoção de amoxicilina e *fouling*, observou-se que a membrana MP3 proporcionou os melhores resultados em termos de retenção da amoxicilina (91,2%) e recuperação de fluxo (87,37%). Estes resultados demonstram a possibilidade de funcionalização de membranas poliméricas comerciais, conferindo características específicas para aumentar o desempenho de processos de filtração.

A membrana MP3 pode ser utilizada em 4 ciclos de filtração, com uma perda de eficiência de retenção de 9% e perda de 5% na recuperação de fluxo por ciclo realizado. Embora a perda de eficiência aconteça ao longo do processo, devido ao entupimento e desgaste, os resultados obtidos nos ciclos ainda são superiores aos obtidos pela membrana comercial sem modificações.

Mediante a caracterização, pode-se verificar que a adição de MOF-HKUST1 proporcionou aumento da hidrofobicidade da membrana, o que corrobora a sua melhor efetividade de TRF e sua utilização em ciclos. Além disso, pode-se verificar que a funcionalização acarretou uma redução dos poros da membrana comercial e a formação de novas cavidades; assim, o revestimento realizado pela funcionalização é o responsável pela melhor retenção da amoxicilina, que ao entrar em contato com

a superfície da membrana coberta com a MOF-HKUST 1 é adsorvida, e assim aumentando a eficiência do processo.

Em trabalhos futuros, diferentes MOFs, poderiam ser empregadas, por meio de misturas de adsorventes, na funcionalização de membranas para a utilização em uma variedade de fármacos, a fim de promover uma membrana que possa realizar a filtração e adsorção de diversos de medicamentos.

REFERÊNCIAS

- ABAZARI, R.; MAHJOUR, 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, p. 439–451, 15 mar. 2019.
- ABDEL-KARIM, A. *et al.* Antifouling PES/Cu@Fe₃O₄ mixed matrix membranes: Quantitative structure–activity relationship (QSAR) modeling and wastewater treatment potentiality. **Chemical Engineering Journal**, v. 407, 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, 1 set. 2020.
- AHMAD, A. L.; SUGUMARAN, J.; SHOPARWE, N. F. Antifouling Properties of PES Membranes by Blending with ZnO Nanoparticles and NMP–Acetone Mixture as Solvent. **Membranes 2018, Vol. 8, Page 131**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 131, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2077-0375/8/4/131/html>. Acesso at: 20 May 2022.
- AKUBO, K.; NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Aromatic fuel oils produced from the pyrolysis-catalysis of polyethylene plastic with metal-impregnated zeolite catalysts. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 1, p. 195–202, 1 fev. 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, 1 jul. 2021.
- 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.
- ALVER, E.; METIN, A. Ü. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 59–67, 15 ago. 2012.
- ANCHIQUE, L. *et al.* Predicting the Adsorption of Amoxicillin and Ibuprofen on Chitosan and Graphene Oxide Materials: A Density Functional Theory Study Citation: Anchique. **Polymers**, v. 13, p. 1620, 2021.
- ANDRADE ARAGÃO, R. B. *et al.* Pharmaceutical market, environmental public policies and water quality: The case of the São Paulo Metropolitan Region, Brazil. **Cadernos de Saude Publica**, v. 36, n. 11, 2020.
- AQUINO, S. F.; 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.

ARIONO, D.; WARDANI, A. K. Modification and Applications of Hydrophilic Polypropylene Membrane. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 214, n. 1, 6 jul. 2017.

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**, v. 41, n. 18, p. 2360–2371
<https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1567603>, 10 ago. 2019.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química - Fundamentos**, 6ª edição, 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 maio 2022.

AWAD, M. A.; JASIM, L. S. Adsorption of amoxicillin onto graphene oxide poly (Carboxymethyl cellulose-co-acrylic acid) hydrogel: Isotherm and thermodynamic studies. **International Journal of Pharmaceutical Quality Assurance**, v. 12, n. 2, p. 88–94, 2021.

BALARAK, D.; BAZRAFSHAN, E. Adsorption of fluoride from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetic, and thermodynamic parameters. **Fluoride**, v. 52, n. 4, p. 546-552, 2019.

BALARAK, D.; MOSTAFAPOUR, F.; JOGHTAEI, A. Thermodynamic Analysis for Adsorption of Amoxicillin onto Magnetic Carbon Nanotubes. **British Journal of Pharmaceutical Research**, v. 16, n. 6, p. 1–11, 10 jan. 2017.

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.

BARROS, J. J. P. **Obtenção de zeólita sintética para produção de fluidos de perfuração base oleosa**. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal da Paraíba, Programa de Engenharia de Materiais, João Pessoa, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/13368>. Acesso em: 29 mar. 2022.

BASU, S.; BALAKRISHNAN, M. Polyamide thin film composite membranes containing ZIF-8 for the separation of pharmaceutical compounds from aqueous streams. **Separation and Purification Technology**, v. 179, p. 118–125, 2017. Disponível em: Acesso at: 29 Apr. 2022.

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

BELUCI, N. *et al.* Modificação da permeabilidade de membrana de microfiltração modificada por Sulfonação seguida de Dip-Coating com Nanopartículas de TiO₂. **VI Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia**, Londrina, 2017.

BEZERRA, I. M. **Estudo dos equilíbrios sólido-líquido presentes na síntese enzimática de antibióticos β -lactâmicos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Salvador, 2016.

BI, X. *et al.* Composite SPE Paper Membrane Based on the Functional Superstructure of Metal-Organic Frameworks and Ionic Liquids for Detection of Tetracycline-like Antibiotics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 14, n. 1, p. 2102–2112, 12 jan. 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, 2 jan. 2022.

BLOMQUIST, N. *et al.* Large-Scale Production of Nanographite by Tube-Shear Exfoliation in Water. **PLOS ONE**, v. 11, n. 4, p. e0154686, 29 abr. 2016.

BOER, J. H. *et al.* The t-curve of multimolecular N₂-adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 21, n. 4, p. 405–414, 1 abr. 1966.

BOKHARY, A. *et al.* Membrane Fouling Prevention and Control Strategies in Pulp and Paper Industry Applications: A Review. **Journal of Membrane Science and Research**, v. 4, n. 4, p. 181–197, 1 nov. 2018.

BRASCHI, I. *et al.* Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 218–225, 15 jun. 2010.

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: 6 abr. 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> Resolução N° 430. 2011. Acesso em: 6 abr. 2022.

CARVALHO, E. A. R. *et al.* Descarte de resíduos de medicamentos: consciência ambiental na cidade de Catalão/GO/ Drug waste disposal: environmental

awareness in the city of Catalan/GO. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, p. 12704–12714, 8 fev. 2021.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; DE IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358–363, 2010.

CESSA, R. M. A. *et al.* Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 33, p. 1153-1162, 2009.

CHAU, J. L. H.; LEUNG, A. Y. L.; YEUNG, K. L. Zeolite micromembranes. **Lab on a Chip**, v. 3, n. 2, p. 53–55, 2003.

CHEMTUBE3D. **HKUST-1 Metal Organic Framework**. Disponível em: <<https://www.chemtube3d.com/mof-hkust-1-2/>>. Acesso em: 6 abr. 2022.

CHEN, Q. C. *et al.* High Flux and Antifouling Nanofiltration Membrane Modified by Ag@UiO-66-NH₂ and Its Application for Biphenol A Removal. **Advances in Polymer Technology**, v. 2022.

COSTA, F. C. R. *et al.* Biofouling in membrane distillation applications - a review. **Desalination**, v. 516, p. 115241, 15 nov. 2021.

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

CUNDY, A. B. *et al.* A systematic review of emerging contaminants in the Greater Bay Area (GBA), China: Current baselines, knowledge gaps, and research and management priorities. **Environmental Science & Policy**, v. 131, p. 196–208, 1 maio 2022.

DENG, L. *et al.* Fabrication of antifouling thin-film composite nanofiltration membrane via surface grafting of polyethyleneimine followed by zwitterionic modification. **Journal of Membrane Science**, v. 619, p. 118564, 1 fev. 2021.

DERAKHSHESHPOOR, R. *et al.* Amoxicillin separation from pharmaceutical wastewater by high permeability polysulfone nanofiltration membrane. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 11, n. 1, p. 1–10, 2013.

DIAGBOYA, P. N.; OLU-OWOLABI, B. I.; ADEBOWALE, K. O. Synthesis of covalently bonded graphene oxide–iron magnetic nanoparticles and the kinetics of mercury removal. **RSC Advances**, v. 5, n. 4, p. 2536–2542, 8 dez. 2014.

JANUÁRIO, D. E. F. *et al.* Functionalization of membrane surface by layer-by-layer self-assembly method for dyes removal. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 134, p. 140–148, 1 fev. 2020.

EBELEGI, A. N. *et al.* Interpretation of Adsorption Thermodynamics and Kinetics. **Open Journal of Physical Chemistry**, v. 10, n. 3, p. 166–182, 3 ago. 2020.

FERREIRA, R. S. B. *et al.* Modificação da Morfologia de Membrana de Polietersulfona a Partir da Presença de Argila Montmorilonita. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, p. 171–178, 2016.

FISCHER, K. *et al.* Photoactive microfiltration membranes via directed synthesis of TiO₂ nanoparticles on the polymer surface for removal of drugs from water. **Journal of Membrane Science**, v. 478, p. 49–57, 5 mar. 2015.

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.

FREM, R. C. G. *et al.* MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS): uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos. **SciELO**, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 1 dez. 2018.

CHIAVELLI, G. H. R. *et al.* Remoção de fármacos por adsorção em carvão ativado granular e pulverizado em águas de abastecimento. **IX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**, 2019, Ponta Grossa. Anais eletrônicos. Disponível em: <https://aprepro.org.br/conbrepro/2019/anais/arquivo>. Acesso em: 27 abr. 2021.

GU, Z. Y. *et al.* Metal-organic frameworks for analytical chemistry: From sample collection to chromatographic separation. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 5, p. 734–745, 15 maio 2012.

GUAN, K. *et al.* 3D nanoporous crystals enabled 2D channels in graphene membrane with enhanced water purification performance. **Journal of Membrane Science**, v. 542, p. 41–51, 15 nov. 2017.

GUERRA, A. C. S. *et al.* Adsorption of sodium diclofenac in aqueous medium using graphene oxide nanosheets. **Environmental Technology**, v. 42, n. 16, p. 2599–2609, 2019.

GUERRA, A. C. S. *et al.* **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.

HABERT, A. C. *et al.* **Processos de separação por membranas. Purificação de produtos biotecnológicos: perações e processos com aplicação industrial**. Editora Blucher, 2020. p. 139–200. Disponível em: <<https://www.blucher.com.br/livro/detalhes/purificacao-de-produtos-biotecnologicos-1626>>. Acesso em: 28 jun. 2021.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1–2, p. 381–394, 17 ago. 2007.

HEGAB, H. M.; ZOU, L. Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification. **Journal of Membrane Science**, v. 484, p. 95–106, 5 jun. 2015.

HIDALGO, A. M. *et al.* Ibuprofen Removal by Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Coated Polysulfone Nanofiltration Membranes. **Membranes**, v. 12, n. 6, p. 562, 28 maio 2022.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115–124, 1 jun. 1998.

ABRADIMEX. Associação Brasileira dos distribuidores de medicamentos especializados, excepcionais e hospitalares. **Relatório IQVA**. Disponível em: <http://www.abradimex.com.br/a/>. Acesso em: 28 jun. 2021.

HOMEM, N. C. *et al.* Surface Modification of Microfiltration Membrane with GO Nanosheets for Dyes Removal from Aqueous Solutions. **Chemical engineering transactions**, v. 60, p. 2017, 2017.

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**. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788522124084/pageid/0>. Acesso em: 25 abr. 2022.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1 mar. 1958.

IGBINIGUN, E. *et al.* Graphene oxide functionalized polyethersulfone membrane to reduce organic fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 514, p. 518–526, 15 set. 2016.

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**, v. 66, n. 1, p. 389–403, 14 jan. 2021.

ION-EBRASU, D. *et al.* Graphene modified fluorinated cation-exchange membranes for proton exchange membrane water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 21, p. 10190–10196, 23 abr. 2019.

JAFARI, K.; HEIDARI, M.; RAHMANIAN, O. Wastewater treatment for Amoxicillin removal using magnetic adsorbent synthesized by ultrasound process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 45, p. 248–256, 1 jul. 2018.

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.

JIN, X.; PELDSZUS, S. Selection of representative emerging micropollutants for drinking water treatment studies: A systematic approach. **Science of The Total Environment**, v. 414, p. 653–663, 1 jan. 2012.

- KALHOR, M.; BANIBAIRAMI, S.; MIRSHOKRAIE, S. A. Ni@zeolite-Y nanoporous; a valuable and efficient nanocatalyst for the synthesis of N-benzimidazole-1,3-thiazolidinones. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 11, n. 3, p. 334–344, 3 jul. 2018.
- KAVITHA, E. *et al.* Current status and future prospects of membrane separation processes for value recovery from wastewater. **Chemosphere**, v. 291, p. 132690, 1 mar. 2022.
- KILIKIAN, B. V.; JR., A. P. Purificação de produtos biotecnológicos: operações e processos com aplicação industrial. **Purificação de produtos biotecnológicos**, 2. ed., 6 jun. 2020.
- KIM, S. *et al.* A metal organic framework-ultrafiltration hybrid system for removing selected pharmaceuticals and natural organic matter. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 122920, 15 fev. 2020.
- KOCHKODAN, V.; HILAL, N. A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation. **Desalination**, v. 356, p. 187–207, 15 jan. 2015.
- KOUHESTANI, F. *et al.* Enhancement strategy of polyethersulfone (PES) membrane by introducing pluronic F127/graphene oxide and phytic acid/graphene oxide blended additives: preparation, characterization and wastewater filtration assessment. **Desalination and water treatment**, v. 171, p. 44-56, 5 ago. 2019.
- 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.
- LAHNAFI, A. *et al.* Hydrothermal synthesis and electrochemical characterization of novel zeolite membranes supported on flat porous clay-based microfiltration system and its application of heavy metals removal of synthetic wastewaters. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 334, p. 111778, 1 mar. 2022.
- LEAM, J. J. *et al.* Membrane Technology for Microalgae Harvesting. **Microalgae Cultivation for Biofuels Production**, p. 97–110, 1 jan. 2020.
- LI, H.; CHEN, V. Membrane Fouling and Cleaning in Food and Bioprocessing. **Membrane Technology**, p. 213–254, 1 jan. 2010.
- LI, K. *et al.* Removal of Tetracycline in Sewage and Dairy Products with High-Stable MOF. **Molecules**, v. 25, n. 6, p. 1312, 13 mar. 2020.
- 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, K.-Y. A.; 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.

LIN, T.; LU, Z. J.; CHEN, W. Interaction mechanisms and predictions on membrane fouling in an ultrafiltration system, using the XDLVO approach. **Journal of Membrane Science**, v. 461, p. 49–58, 1 jul. 2014.

LITSKAS, V. D. *et al.* Effects of the antibiotic amoxicillin on key species of the terrestrial environment. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 100, n. 4, p. 509–515, 1 abr. 2018.

LIU, L. *et al.* Analyzing the adsorptive behavior of Amoxicillin on four Zr-MOFs nanoparticles: Functional groups dependence of adsorption performance and mechanisms. **Journal of Environmental Management**, v. 268, p. 110630, 15 ago. 2020.

LIU, S. X.; KIM, J. T. Characterization of surface modification of polyethersulfone membrane. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 25, n. 1–3, p. 193–212, 1 jan. 2012.

LIU, Y. *et al.* A polydopamine-modified reduced graphene oxide (RGO)/MOFs nanocomposite with fast rejection capacity for organic dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 47–57, 1 mar. 2019.

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.

LUO, X. *et al.* Recent advances in oil-water separation materials with special wettability modified by graphene and its derivatives: A review. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 170, p. 108678, 1 jan. 2022.

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, 1 jan. 2019.

MAJUMDAR, R.; MISHRA, U.; BHUNIA, B. Advanced functional membranes for microfiltration and ultrafiltration. **Materials Research Foundations**, v. 120, p. 43–71, 15 mar. 2022.

MAKHETHA, T. A.; MOUTLOALI, R. M. Antifouling properties of Cu(tpa)@GO/PES composite membranes and selective dye rejection. **Journal of Membrane Science**, v. 554, p. 195–210, 15 maio 2018.

MAXIMOUS, N. *et al.* Preparation, characterization and performance of Al₂O₃/PES membrane for wastewater filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 341, n. 1–2, p. 67–75, 30 set. 2009.

- MEDEIROS, K. M. DE *et al.* Membranas microporosas híbridas assimétricas: influência da argila na morfologia das membranas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 2, 2017.
- MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 340–346, dez. 2010.
- MELO, D. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2 ed. Fortaleza: Imprensa universitária: Fortaleza, 2020.
- MIMURA, M. A. S.; SALES, J. R. C.; PINHEIRO, P. C. Atividades experimentais simples experimentação no ensino de química. **Química nova na escola**, v. 32, n. 1, p. 53-56, 1 fev. 2010.
- MOAREFIAN, A.; GOLESTANI, H. A.; BAHMANPOUR, H. Removal of amoxicillin from wastewater by self-made Polyethersulfone membrane using. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, n. 1, p. 1–10, 2014.
- MOCCIA, F. *et al.* Hydrolyzable vs. Condensed wood tannins for bio-based antioxidant coatings: Superior properties of Quebracho Tannins. **Antioxidants**, v. 9, n. 9, p. 1–12, 1 set. 2020.
- 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.
- MORADI, S. E. Highly Efficient Removal of Amoxicillin from Water by Magnetic Graphene Oxide Adsorbent. **Univ. Timisoara**, v. 60, n. 74, 2015.
- MOREIRA, E. G.; ROCHA, J. DE C. G.; RAMOS, A. M. **A ultrafiltração e sua aplicabilidade na área de alimentos - Tratamento de Água**, 2011. Disponível em: <https://tratamentodeagua.com.br/artigo/a-ultrafiltracao-e-sua-aplicabilidade-na-area-de-alimentos/>. Acesso em: 6 nov. 2021.
- MOTSI, T.; ROWSON, N. A.; SIMMONS, M. J. H. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 92, n. 1–2, p. 42–48, 1 jul. 2009.
- MUSA, M. A. A.; YIN, C. Y.; SAVORY, R. M. Analysis of the textural characteristics and pore size distribution of a commercial zeolite using various adsorption models. **Journal of Applied Sciences**, v. 11, n. 21, p. 3650–3654, 16 dez. 2011.
- NADY, N. *et al.* Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification. **Desalination**, v. 275, p. 1-9, 15 jul. 2015.
- NAN, Q.; LI, P.; CAO, B. Fabrication of positively charged nanofiltration membrane via the layer-by-layer assembly of graphene oxide and polyethylenimine for desalination. **Applied Surface Science**, v. 387, p. 521–528, 30 nov. 2016.
- NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C. A; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção:**

aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NIERO, G. *et al.* Using basic parameters to evaluate adsorption potential of alternative materials: example of amoxicillin adsorption by activated carbon produced from termite bio-waste. **Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering**, v. 56, n. 1, p. 32–43, 2021.

NIU, C. *et al.* Artificial intelligence-incorporated membrane fouling prediction for membrane-based processes in the past 20 years: A critical review. **Water Research**, v. 216, p. 118299, 2022.

OLIVEIRA NETO, G. L. **Processo de separação água/óleo usando sistema modular de membranas cerâmicas: modelagem avançada e simulação via CFD.** 2020. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Campina Grande, 2020. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/xmlui/handle/riufcg/14284>. Acesso em: 5 abr. 2022.

PAIXÃO, R. M. *et al.* Membranas de microfiltração modificadas superficialmente para remoção do corante azul brilhante. **Encontro Internacional de Produção Científica (XI EPCC)**, 2019.

PARSAZADEH, N. *et al.* Preparation and characterization of monoliths HKUST-1 MOF via straightforward conversion of Cu(OH)₂-based monoliths and its application for wastewater treatment: artificial neural network and central composite design modeling. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 12, p. 10327–10336, 11 jun. 2018.

PASETA, L. *et al.* 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.

PASTI, L. *et al.* Factors affecting drug adsorption on beta zeolites. **Journal of Separation Science**, v. 36, n. 9–10, p. 1604–1611, 1 maio 2013.

PAVONI, J. M. F. **Avaliação do pré-tratamento de uma corrente de purga para um sistema de filtração com membranas de osmose inversa descartadas.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2013. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/96473>>. Acesso em: 6 nov. 2021.

PERTILE, C. **Avaliação de processos de separação por membranas como alternativas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2013.

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. **Amoxicillin** | *C16H19N3O5S* - *PubChem*. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Amoxicillin#section=Experimental-Properties>. Acesso em: 25 abr. 2022.

QUARTINELLO, F.; GUEBITZ, G. M.; RIBITSCH, D. Surface functionalization of polyester. **Methods in Enzymology**, v. 627, p. 339–360, 1 jan. 2019.

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.

RAGANATI, F. *et al.* Kinetic study and breakthrough analysis of the hybrid physical/chemical CO₂ adsorption/desorption behavior of a magnetite-based sorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 526–535, 2019.

RAJABI, M.; MORADI, • O; ZARE, • K. Kinetics adsorption study of the ethidium bromide by graphene oxide as adsorbent from aqueous matrices. **International Nano Letters**, v. 7, n. 1, p. 35–41, 30 jan. 2017.

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, 28 abr. 2021.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. **The engineering of Pt/carbon catalyst preparation**. 2004. Report. University of Illinois at Chicago. Disponível em: https://amrel.bioe.uic.edu/NSFREU2004/Reports2004/Jaime%20Robles_Final%20Report.pdf. Acesso em: 26 abr. 2022.

RIBAS, M. C. *et al.* Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 315–326, 15 jul. 2014.

ROCHA, A. C. DE L. **Principais processos de tratamento de efluentes da produção de antibióticos e seu potencial reúso na indústria farmacêutica**. 2018. Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), Rio de Janeiro, 2018.

RODBARI, R. J. *et al.* Study of physical chemistry characterization of nanocomposite polystyrene/ graphene oxide high acidity can be applied in thin films. **Ciência e Tecnologia dos materiais**, v. 8, n. 2, p. 112-125, 1 ago. 2016

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.

SARTORIUS. **Polyethersulfone Membrane Filters** . Disponível em: <https://www.sartorius.com/shop/ww/pt/brl/applications-laboratory-filtration/polyethersulfone-membrane-filters---type-15407--0-2-%c2%b5m-pore-size-90-mm-diameter--50-pieces-per-pack/p/15407--90---MIK>. Acesso em: 15 ago. 2022.

SCHEUFELE, F. B. *et al.* Biosorption of direct black dye by cassava root husks: Kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism assessment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, 1 abr. 2020.

SELATILE, M. K. *et al.* Recent developments in polymeric electrospun nanofibrous membranes for seawater desalination. **RSC Advances Royal Society of Chemistry**, v. 8, p. 37915-37938, 2 nov. 2018.

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.

SEYED DORRAJI, M. S.; VATANPOUR, V. Organic–inorganic composite membrane preparation and characterization for biorefining. **Membrane Technologies for Biorefining**, p. 85–102, 1 jan. 2016.

SILVA, J. M. DA. **Modelagem numérica do escoamento num tubo permeável aplicada ao processo de filtração tangencial**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, São Carlos, 2020. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18135/tde-13062008-085727/>. Acesso em: 6 nov. 2021.

SNATURAL AMBIENTE. **Microfiltração, Nanofiltração, Ultrafiltração e Osmose Reversa**. Disponível em: <https://www.snatural.com.br/membranas-ultrafiltracao-filtracao-agua/>. Acesso em: 25 abr. 2022.

SOUSA, D. N. R. *et al.* Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of antibiotics from aqueous solutions onto powdered zeolites. **Chemosphere**, v. 205, p. 137–146, 1 ago. 2018.

SOUSA, R. D. C. S. *et al.* Adsorção de alfa-lactalbumina do soro de leite em hidroxiapatita: efeito do pH e da temperatura e análise termodinâmica. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 950–955, 2014.

SOUTO, K. M. *et al.* Classificação de Membranas Cerâmicas e Poliméricas quanto à faixa de porosidade utilizando um sistema de separação óleo/água em escala de laboratório. **Revista Matéria**, v. 10, n. 3, p. 437–446, 2005.

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.

STRATHMANN, H. **Ion-exchange membrane separation processes**. 1 ed. p. 348, 2004.

STRATHMANN, H.; GIORNO, L.; DRIOLI, E. Basic aspects in polymeric membrane preparation. **Comprehensive Membrane Science and Engineering**, v. 1, p. 91–112, 1 jan. 2010.

- SU, S. *et al.* Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 3, p. 469–474, 1 maio 2012.
- SUÁREZ, C.; GUDIOL, F. Beta-lactam antibiotics. **Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica**, v. 27, n. 2, p. 116–129, 2009.
- SUDESH *et al.* Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB₂. **Superconductor Science and Technology**, v. 26, n. 9, set. 2013.
- SUMARI, S. *et al.* Synthesis and Characteristics of Zeolite-Y from Malang-Quartzite Silica Nanocrystalline Zeolite Y: Synthesis and Characterization. **Applied Sciences**, v. 8, p. 1-10, 22 jul. 2019.
- SUMARI, S. *et al.* Effect of Temperature Synthesis on Structural Behaviours of NaY Zeolite Using Local Sand as A Silica Source. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 515, 1 abr. 2019.
- TADYSZAK, K.; WYCHOWANIEC, J. K.; LITOWCZENKO, J. Biomedical applications of graphene-based structures. **Nanomaterials**, v. 8, p. 1-20, 16 nov. 2018.
- TANNUS, M. M. **Poluição ambiental causada por fármacos para usos humanos e veterinários**. 2016. Centro de Pós-Graduação, Pesquisa e Extensão Oswaldo Cruz, 2020.
- TAVARES, D. J. DE M. C. **Métodos para determinação do coeficiente de difusão de COVs em materiais de construção: estudo comparativo**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2009.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, nov. 2001.
- TELI, S. B. *et al.* Preparation, characterization and antifouling property of polyethersulfone–PANI/PMA ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 299, p. 113–122, 1 ago. 2012.
- THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.
- TRAN, T. VAN *et al.* Metal-organic framework HKUST-1-based Cu/Cu₂O/CuO@C porous composite: Rapid synthesis and uptake application in antibiotics remediation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101319, 1 ago. 2020.
- TRAN, T. 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**, v. 93, p. 137–150, 2020.

TURELLA, T. C. **Avaliação da remoção de pesticidas em vinho branco por membranas de microfiltração**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo e Tecnologias) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade de Caixias do Sul, Caixias do Sul, 2020.

TUYEN, N. T. K. *et al.* Removal of copper (II) ion from aqueous solution using zeolite Y synthesized from rice husk ash: Equilibrium and kinetic study. **AIP Conference Proceedings**, v. 1878, n. 1, p. 020016, 15 set. 2017.

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.

VALDERRAMA, C. *et al.* Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2–3, p. 386–396, 15 set. 2008.

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.

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

VICENTE, J. G. P.; LIMA, P. M.; CARDOSO, D. Propriedades e avaliação catalítica da zeólita x nanométrica contendo cátions metilamônio. **Química Nova**, v. 39, n. 6, p. 655–660, 1 jul. 2016.

VICENTIN, B. M. **Estudo da remoção do antibiótico amoxicilina em meio aquoso: utilização da perlita expandida e casca de pistache in natura como adsorventes**. 2019. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2019. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/4592>. Acesso em: 4 jun. 2022.

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, 10 maio 2019.

VITORETTE, P. J. **Resíduo sólido de estação de tratamento de água como componente circular para adsorção de flúor de águas subterrâneas**. 2019. Dissertação (Mestrado Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

WANG, Q. *et al.* A study of the mechanism and separation of structurally similar phenolic acids by commercial polymeric ultrafiltration membranes. **Membranes**, v. 12, n. 3, p. 285, 1 mar. 2022.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1–2, p. 175–188, 1 jun. 2000.

WESTRUP, J. L. **Remoção de compostos desreguladores endócrinos (EDC) empregando microfibras poliméricas obtidas por eletrofição**. 2020. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

WOO, Y. C. *et al.* Introduction: Membrane desalination today, past, and future. **Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Membrane Desalination Systems: The Next Generation**, p. xxv–xlvi, 1 jan. 2018.

XIONG, S. *et al.* Atomic layer deposition for membrane modification, functionalization and preparation: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 658, p. 120740, 15 set. 2022.

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.

YANG, M. *et al.* Preparation of graphene oxide modified poly(m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane with improved water flux and antifouling property. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 149–159, 1 fev. 2017.

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.

ZARAGOZA, I. P. DFT study of interaction between a hydrogen molecule and agY-zeolite. **Revista Mexicana de Física**, v. 60, p. 460–465, 1 de nov. 2014.

ZELINSKI, D. W. *et al.* Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants: Artificial Sweeteners. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 229, n. 6, p. 1–12, 1 jun. 2018.

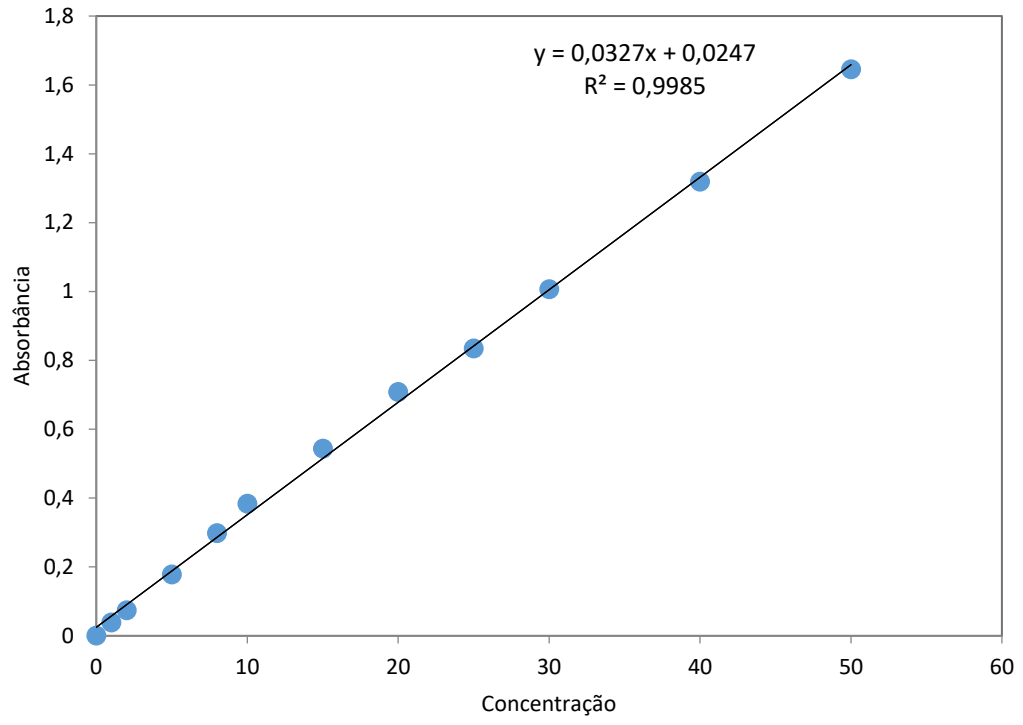
ZHANG, Y. *et al.* Layer-by-layer construction of graphene oxide (GO) framework composite membranes for highly efficient heavy metal removal. **Journal of Membrane Science**, v. 515, p. 230–237, 1 out. 2016.

ZHANG, R. *et al.* Preparation of polyvinylidene fluoride modified membrane by tannin and halloysite nanotubes for dyes and antibiotics removal. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 17, p. 10218–10230, 2021.

ZHOU, L. *et al.* Effect of Lithium Doping on the Structures and CO₂ Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks HKUST-1. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 45, p. 12865–12870, 6 dez. 2018.

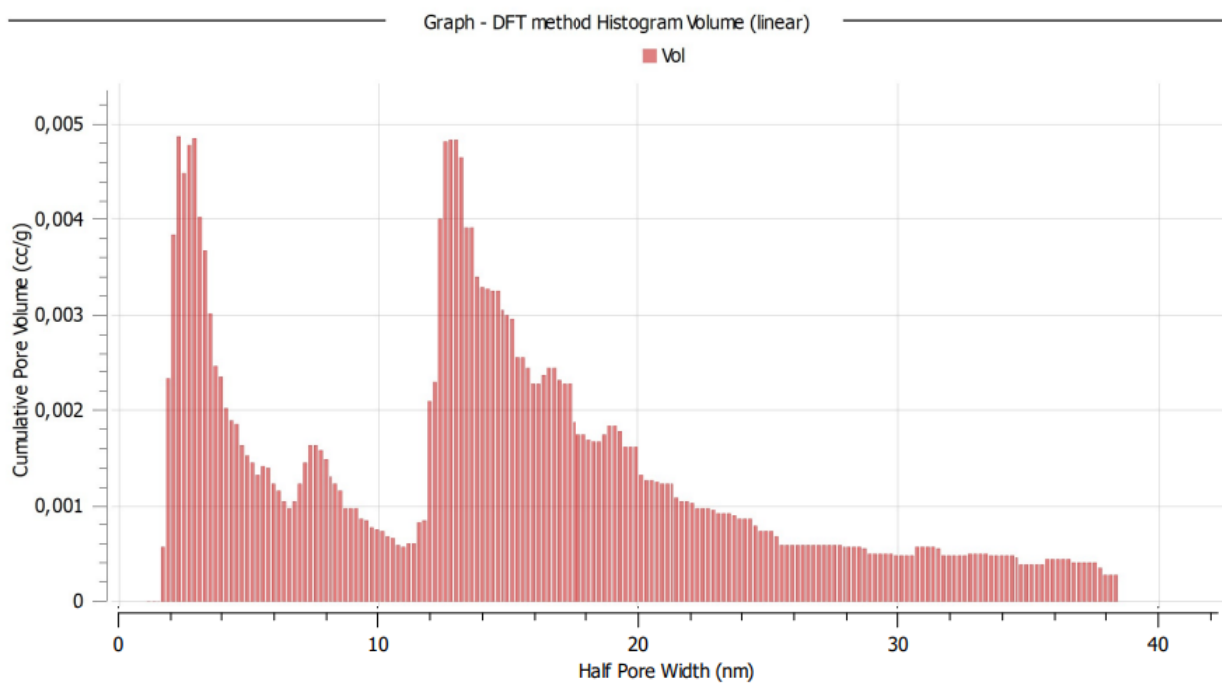
ZU, D. D. *et al.* Improving hydrothermal stability and catalytic activity of metal-organic frameworks by graphite oxide incorporation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 34, p. 19910–19917, 2014.

APÊNDICE A - Curva de calibração da solução contendo amoxicilina

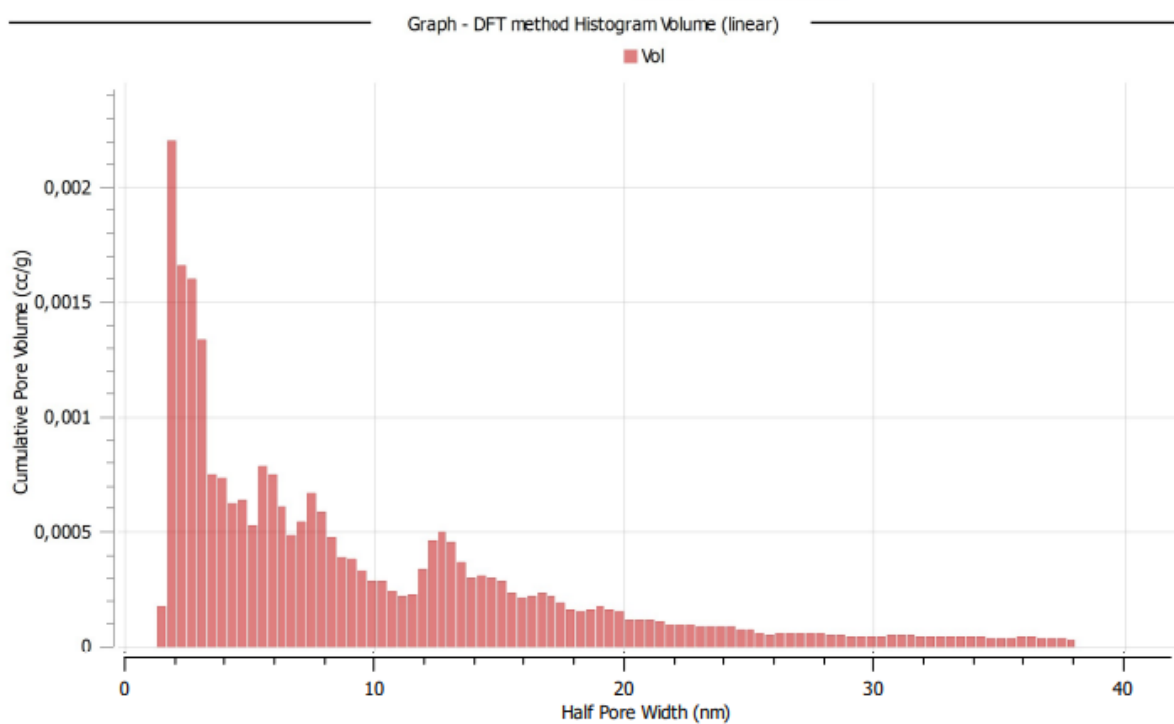


APÊNDICE B - Histograma de distribuição de tamanho de poros dos materiais adsorventes a) óxido de grafeno b) MOF HKUST-1 c) zeólita y

a)



b)



c)

