



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



ALINE MARIA DE JESUS MACHADO CARDOSO

Membranas compósitas de óxido de grafeno depositadas em fibras ocas cerâmicas para
purificação de efluentes contaminados com fármacos

Uberlândia - MG

2023

ALINE MARIA DE JESUS MACHADO CARDOSO

Membranas compósitas de óxido de grafeno depositadas em fibras ocas cerâmicas para
purificação de efluentes contaminados com fármacos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Miria Hespanhol Miranda Reis

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Vicelma Luiz Cardoso

Uberlândia - MG

2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

C268 2023	<p>Cardoso, Aline Maria de Jesus Machado, 1997- Membranas compósitas de óxido de grafeno depositadas em fibras ocas cerâmicas para purificação de efluentes contaminados com fármacos [recurso eletrônico] / Aline Maria de Jesus Machado Cardoso. - 2023.</p> <p>Orientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis. Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.68 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia química. I. Reis, Miria Hespanhol Miranda, 1978-, (Orient.). II. Cardoso, Vicelma Luiz, 1960-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Mestrado Acadêmico, 08/2023, PPGEQ				
Data:	10 de fevereiro de 2023	Hora de início:	13:30	Hora de encerramento:	16:00
Matrícula do Discente:	12112EQU002				
Nome do Discente:	Aline Maria de Jesus Machado Cardoso				
Título do Trabalho:	Membranas compósitas de óxido de grafeno depositadas em fibras ocas cerâmicas para purificação de efluentes contaminados com fármacos				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Processos de separação utilizando membranas				
ODS-ONU:	6. Água potável e saneamento				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professoras Doutoras: Patrícia Prediger - FT/UNICAMP, Sarah Arvelos Altino - PPGEQ/UFU, Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU, coorientadora, e Miria Hespanhol Miranda Reis - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, a presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente às examinadoras, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando a candidata:

Aprovada

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Miria Hespanhol Miranda Reis, Professor(a) Substituto(a) do Magistério Superior**, em 10/02/2023, às 15:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vicelma Luiz Cardoso, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/02/2023, às 15:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Patrícia Prediger, Usuário Externo**, em 10/02/2023, às 16:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sarah Arvelos Altino, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/02/2023, às 10:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4246880** e o código CRC **2735F0EF**.

Dedico este trabalho aos que ainda acreditam
na Ciência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por permitir que, apesar de todas as adversidades, esse objetivo se cumprisse e por trazer Luz nos momentos de escuridão.

Aos meus pais e às pessoas mais queridas por serem amparo sempre que precisei, por torcerem e zelarem pelo meu sucesso e compreenderem minha ausência nesses últimos meses.

Aos colegas do laboratório pela companhia nos dias bons e ruins.

Em especial, agradeço às professoras Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis e Dra. Vicelma Luiz Cardoso pela oportunidade de pesquisa e por todos os conhecimentos partilhados desde o meu ingresso no PPGEQ.

Por fim, agradeço aos técnicos dos laboratórios que me auxiliaram, aos órgãos de fomento e à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo apoio e estrutura cedidos.

“Lembrar de cada graveto de amor e de carinho, cada folha, cada galho prepararam o seu caminho. Lhe deram sabedoria pois já já será o dia de fazer seu próprio ninho.”

(Bráulio Bessa)

RESUMO

Micropoluentes como os fármacos, geralmente, não podem ser totalmente removidos ou degradados por processos convencionais de tratamento de água e esgoto, sendo então descartados diretamente ou auto depurados nos corpos hídricos. Diante disso, esse trabalho propôs uma alternativa de processo adicional aos tratamentos convencionais para purificação dos efluentes contendo fármacos por meio do uso de membranas compósitas de óxido de grafeno e etilenodiamina depositadas sobre fibras ocas de alumina pré-tratadas com dopamina. As fibras ocas de alumina foram produzidas pelo método de inversão de fases seguido de sinterização a 1400°C. Então, estes substratos foram revestidos com solução de dopamina a 0,01 M a fim de promover melhor adesão das membranas compósitas de óxido de grafeno. Os substratos apresentaram distribuição de poros assimétrica, com rugosidade na camada externa de $122,5 \pm 5,6$ nm e permeabilidade hidráulica de $2,47 \pm 0,08$ L h⁻¹ m⁻² kPa⁻¹. Após o pré-tratamento com dopamina, a rugosidade da camada externa do substrato diminuiu para $118,6 \pm 10,7$ nm. Suspensões de óxido de grafeno nas concentrações de 0,025, 0,050 e 0,075 mg mL⁻¹ com 5% m/m de etilenodiamina foram preparadas para recobrirem as fibras ocas de alumina, resultando nas membranas compósitas denominadas de OG25, OG50 e OG75, respectivamente. As membranas compósitas OG25, OG50 e OG75 apresentaram, respectivamente, espessura da camada de óxido de grafeno de $0,18 \pm 0,02$, $0,23 \pm 0,01$ e $0,27 \pm 0,01$ µm, rugosidade na camada externa de $96,43 \pm 3,13$, $79,90 \pm 4,49$ e $42,32 \pm 3,50$ nm e permeabilidade hidráulica de $0,4390 \pm 0,0161$, $0,4243 \pm 0,0097$ e $0,0746 \pm 0,0019$ L h⁻¹ m⁻² kPa⁻¹. Então, as membranas compósitas de óxido de grafeno foram aplicadas em testes de permeação dos sais NaCl e Na₂SO₄ e no processo de retenção dos fármacos rifampicina, azul de metileno e propranolol contidos em soluções aquosas. Os testes de permeação foram realizados a 5 bar e temperatura ambiente. A velocidade de cross-flow foi estabelecida em $0,461 \pm 0,003$ m/s. Para a solução salina de NaCl com concentração inicial de 2000 mg/L, as membranas OG25, OG50 e OG75 apresentaram, respectivamente, fluxo estabilizado de permeado de $449,18 \pm 0,40$, $33,05 \pm 0,66$ e $12,60 \pm 0,20$ L h⁻¹ m⁻² e retenção do NaCl de $1,63 \pm 0,01$, $7,48 \pm 0,06$, $3,81 \pm 0,02\%$. Para a solução salina de Na₂SO₄ com concentração inicial de 1000 mg/L, as membranas OG25, OG50 e OG75 apresentaram, respectivamente, fluxo de permeado de $41,37 \pm 0,44$, $10,44 \pm 0,17$ e $11,88 \pm 0,32$ L h⁻¹ m⁻² e retenção do Na₂SO₄ de $22,08 \pm 0,08$, $31,69 \pm 0,15$ e $40,97 \pm 0,11\%$. Os fluxos estabilizados de permeado pelas membranas OG25, OG50 e OG75 para filtração da solução de rifampicina foram de $67,63 \pm 1,94$, $11,25 \pm 0,32$ e $18,03 \pm 0,20$ L h⁻¹ m⁻², com retenções de $14,11 \pm 0,02$, $52,75 \pm 9,89$ e $52,44 \pm 7,01\%$. Para filtração da solução de propranolol, os fluxos estabilizados pelas membranas OG50 e OG75 foram de $6,24 \pm 0,05$ e $12,28 \pm 0,20$ L h⁻¹ m⁻², com retenções de $6,76 \pm 1,45$ e $34,49 \pm 4,07\%$, respectivamente. Para filtração da solução de azul de metileno, os fluxos estabilizados pelas membranas OG50 e OG75 foram de $20,58 \pm 0,76$ e $13,98 \pm 0,56$ L h⁻¹ m⁻², com retenções de $14,02 \pm 1,46$ e $38,45 \pm 0,86\%$, respectivamente. Conclui-se então, que o aumento da concentração da suspensão de óxido de grafeno diminuiu o fluxo de permeado, mas aumenta a seletividade da membrana. Por fim, o sistema aqui proposto é promissor para utilização como processo adicional/terciário ao tratamento convencional de efluentes contendo fármacos.

Palavras-chave: óxido de grafeno; membranas compósitas; fibra oca cerâmica; fármacos.

ABSTRACT

Micropollutants such as pharmaceuticals, generally, cannot be completely removed or degraded by conventional water and sewage treatment processes, and are therefore discarded directly or self-purified in water bodies. In view of this, this work proposed an additional process alternative to conventional treatments for the purification of effluents containing drugs through the use of composite membranes of graphene oxide and ethylenediamine deposited on hollow alumina fibers pretreated with dopamine. The alumina hollow fibers were produced by the phase inversion method followed by sintering at 1400°C. Then, these substrates were pretreated with a 0.01 M dopamine solution in order to promote better adhesion of the graphene oxide composite membranes. The substrates showed asymmetrical pore distribution, with an outer layer roughness of 122.5 ± 5.6 nm and hydraulic permeability of 2.47 ± 0.08 L h⁻¹ m⁻² kPa⁻¹. After pretreatment with dopamine, the roughness of the outer layer of the substrate decreased to 118.6 ± 10.7 nm. Suspensions of graphene oxide at concentrations of 0.025, 0.050 and 0.075 mg mL⁻¹ with 5% m/m of ethylenediamine were prepared to cover the hollow alumina fibers, resulting in the composite membranes called OG25, OG50 and OG75, respectively. The composite membranes OG25, OG50 and OG75 presented, respectively, thickness of the graphene oxide layer of 0.18 ± 0.02 , 0.23 ± 0.01 and 0.27 ± 0.01 μm, roughness in the outer layer of 96.43 ± 3.13 , 79.90 ± 4.49 and 42.32 ± 3.50 nm and hydraulic permeability of 0.4390 ± 0.0161 , 0.4243 ± 0.0097 and 0.0746 ± 0.0019 L h⁻¹ m⁻² kPa⁻¹. Then, the graphene oxide composite membranes were applied in tests of permeation of NaCl and Na₂SO₄ salts and in the retention process of drugs rifampicin, methylene blue and propranolol contained in aqueous solutions. Permeation tests were carried out at 5 bar and room temperature. The cross-flow velocity was set at 0.461 ± 0.003 m/s. For the saline NaCl solution with an initial concentration of 2000 mg/L, the membranes OG25, OG50 and OG75 presented, respectively, stabilized permeate flux of 449.18 ± 0.40 , 33.05 ± 0.66 and 12.60 ± 0.20 L h⁻¹ m⁻² and NaCl retention of 1.63 ± 0.01 , 7.48 ± 0.06 , $3.81 \pm 0.02\%$. For the Na₂SO₄ saline solution with an initial concentration of 1000 mg/L, the membranes OG25, OG50 and OG75 presented, respectively, permeate fluxes of 41.37 ± 0.44 , 10.44 ± 0.17 and 11.88 ± 0.32 L h⁻¹ m⁻² and Na₂SO₄ retention of 22.08 ± 0.08 , 31.69 ± 0.15 and $40.97 \pm 0.11\%$. The stabilized permeate fluxes through the OG25, OG50 and OG75 membranes for filtration of the rifampicin solution were 67.63 ± 1.94 , 11.25 ± 0.32 and 18.03 ± 0.20 L h⁻¹ m⁻², with retentions of 14.11 ± 0.02 , 52.75 ± 9.89 and $52.44 \pm 7.01\%$. For filtration of the propranolol solution, the fluxes stabilized by the OG50 and OG75 membranes were 6.24 ± 0.05 and 12.28 ± 0.20 L h⁻¹ m⁻², with retentions of 6.76 ± 1.45 % and $34.49 \pm 4.07\%$, respectively. For filtration of the methylene blue solution, the fluxes stabilized by the OG50 and OG75 membranes were 20.58 ± 0.76 and 13.98 ± 0.56 L h⁻¹ m⁻², with retentions of 14.02 ± 1.46 and $38.45 \pm 0.86\%$, respectively. Therefore, it can be concluded that increasing the concentration of the graphene oxide suspension decreases the permeate flux, but increases the selectivity of the membrane. Finally, the system proposed here is promising for use as an additional/tertiary process to the conventional treatment of effluents containing drugs.

Keywords: graphene oxide; composite membranes; ceramic hollow fiber; pharmaceuticals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Origem dos produtos farmacêuticos e similares no meio aquático.....	19
Figura 2 - Estrutura química da rifampicina.....	20
Figura 3 - Estrutura química do azul de metileno	21
Figura 4 - Estrutura química do propranolol	22
Figura 5 – Processos de tratamento de efluentes contendo poluentes emergentes.....	23
Figura 6 - Esquema representativo da separação por membranas.....	25
Figura 7 - Modelo proposto para o OG e seus grupos funcionais	27
Figura 8 - Representação das ligações de hidrogênio formadas entre os grupos funcionais oxigenados do OG e a água	28
Figura 9 - Representação esquemática dos mecanismos de separação da membrana de OG ..	29
Figura 10 - Membrana de OG depositada via eletroforese.....	30
Figura 11 - Membrana de OG depositada via impressão	30
Figura 12 - Membrana de OG depositada via pulverização	31
Figura 13 - Membrana de OG depositada via gotejamento.....	31
Figura 14 – Esquema ilustrativo demonstrando os tipos de fluxos de operação em membranas de Filtração (a) <i>dead-end</i> ; (b) <i>crossflow</i>	33
Figura 15 - Modos de filtração <i>crossflow</i>	34
Figura 16 - Estrutura química da dopamina	35
Figura 17 - Estrutura proposta das folhas de OG-EDA.....	36
Figura 18 - Etapas realizadas no presente trabalho	37
Figura 19 - Esquema simplificado do processo de fabricação da fibra oca de alumina.....	39
Figura 20 - Pré-tratamento da fibra oca de alumina com dopamina.	40
Figura 21 - Deposição da membrana compósita de OG/EDA na fibra oca de alumina.....	41
Figura 22 - Esquema da fibra oca de alumina após o pré-tratamento com dopamina e deposição da membrana compósita de OG/EDA	41
Figura 23 – Equipamento utilizado para a análise de resistência mecânica.....	42
Figura 24 - Sistema de permeação hidráulica/filtração	43
Figura 25 - Representação esquemática do sistema de permeação/filtração preliminar	44
Figura 26 - Relação do fluxo de água x pressão aplicada na fibra oca de alumina sem revestimento	47
Figura 27 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra oca de alumina sem revestimento: (a) da seção circular; (b) da superfície externa.	47

Figura 28 - Microscopias de força atômica da superfície da fibra oca de alumina: (a) sem revestimentos; (b) pré-tratada com dopamina.	48
Figura 29 – Fibra oca de alumina antes e após o pré-tratamento com dopamina.....	48
Figura 30 – Fibra oca de alumina (a) antes e (b) após a deposição da membrana OG/EDA 0,05 mg mL ⁻¹	49
Figura 31 - Relação do fluxo de água x pressão aplicada na fibra oca de alumina revestida com a membrana compósita OG/EDA 0,025 mg mL ⁻¹	50
Figura 32 - Relação do fluxo de água x pressão aplicada na fibra oca de alumina revestida com a membrana compósita OG/EDA 0,05 mg mL ⁻¹	51
Figura 33 - Relação do fluxo de água x pressão aplicada na fibra oca de alumina revestida com a membrana compósita OG/EDA 0,075 mg mL ⁻¹	51
Figura 34 - Microscopias de força atômica da superfície da fibra oca de alumina pré-tratada com dopamina e revestida com: (a) OG/EDA 0,025 mg mL ⁻¹ ; (b) OG/EDA 0,05 mg mL ⁻¹ ; (c) OG/EDA 0,075 mg mL ⁻¹	53
Figura 35 - Microscopias eletrônicas de varredura das seções transversais das membranas compósitas de OG/EDA nas concentrações de: (a) OG25; (b) OG50; (c) OG75 e espessuras médias dos respectivos recobrimentos	54
Figura 36 - Microscopias eletrônicas de varredura das superfícies das membranas compósitas de OG/EDA nas concentrações de: (a) OG25; (b) OG50; (c) OG75	55
Figura 37 – Defeitos formados na membrana de OG a partir da passagem de água de dentro para fora da fibra.....	56
Figura 38 - Percentual de retenção de fármacos a partir das diferentes membranas compósitas de OG/EDA	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição percentual da massa cerâmica da fibra oca de alumina	38
Tabela 2 – Comparativo entre permeabilidades hidráulicas.....	49
Tabela 3 – Retenção de sais pelas membranas compósitas de OG.	57
Tabela 4 - Fluxos estabilizados dos permeados por membrana a 5 bar	58
Tabela 5 - Fluxos estabilizados dos permeados na membrana OG75 a 7 bar	59
Tabela 6 – Concentrações das soluções de fármacos nas soluções de alimentação e de permeado.	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
B-CD-EDA	Etilenodiamina funcionalizada com β -ciclodextrina
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DMSO	Dimetilsulfóxido
EDA	Etilenodiamina
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Efluente
GC/MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
HPEI	Polietilenoimina hiperramificada
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LC-MS/MS	Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas
MM	Massa molar [g/mol]
OG	Óxido de Grafeno
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
PWP	Pure water permeability (Permeabilidade hidráulica)
RENAME	Relação Nacional de Medicamentos Essenciais
RMN	Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear
UFU	Universidade Federal de Uberlândia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Efluentes contaminados com fármacos	18
3.1.1	Rifampicina.....	20
3.1.2	Azul de metileno.....	21
3.1.3	Propranolol	21
3.2	Processos de tratamentos de efluentes contaminados com fármacos	22
3.3	Tecnologia de membranas aplicada ao tratamento de efluentes contaminados com fármacos.....	24
3.4	Óxido de grafeno	26
3.5	Membranas de óxido de grafeno.....	28
3.6	Uso de fibras ocas como substratos para membranas de óxido de grafeno	32
3.7	Aprimoramentos nas aplicações das membranas de óxido de grafeno.....	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Material.....	37
4.2	Fabricação da fibra oca de alumina	38
4.3	Pré-tratamento da fibra oca de alumina com dopamina	39
4.4	Preparo das suspensões de OG/EDA	40
4.5	Deposição das membranas compósitas de OG/EDA nas fibras ocas de alumina.....	40
4.6	Caracterizações	41
4.7	Ensaio preliminares	44
4.8	Filtração dos fármacos	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1	Caracterização da fibra oca de alumina	46
5.2	Caracterização das fibras ocas de alumina revestidas com as membranas compósitas de OG/EDA	49
5.3	Ensaio preliminares	56
5.4	Retenção de sais.....	56
5.5	Retenção de fármacos	57
6	CONCLUSÃO.....	62
7	ETAPAS FUTURAS.....	62

REFERÊNCIAS	64
APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO	75
APÊNDICE B – GRÁFICOS DOS FLUXOS DE PERMEADO A 5 BAR.....	78
APÊNDICE C – GRÁFICOS DOS FLUXOS DE PERMEADO A 7 BAR.....	83

1 INTRODUÇÃO

A contaminação por fármacos, classificados como microcontaminantes e oriundos de águas residuárias doméstica, hospitalar ou industrial, tem se destacado no cenário de impactos em ambientes aquáticos. Apesar de estarem presentes em baixas concentrações, de nanogramas a microgramas por litro, esses contaminantes denominados também de emergentes têm capacidade inerente de causar riscos ao meio ambiente e aos seres humanos (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014). Esses compostos podem alterar a função do sistema endócrino de humanos e animais, causando efeitos adversos nesses organismos, em seus descendentes ou subpopulações (LIMA *et al.*, 2017; RODRIGUES, 2012). Geralmente esses micropoluentes não podem ser totalmente removidos por processos convencionais de tratamento de água e esgoto, sendo então descartados diretamente ou sob tratamentos de baixa à moderada eficiência de remoção nos corpos hídricos (ENIOLA *et al.*, 2022; LIMA *et al.*, 2017).

Ainda em relação à remoção desses micropoluentes, estudos feitos no Brasil relatam que as operações unitárias de separação sólido-líquido mais comuns das estações de tratamento de água apresentam pouca eficiência de tratamento para a maioria dos microcontaminantes estudados (LIMA *et al.*, 2017). Diante disso, uma alternativa interessante para a mitigação dos micropoluentes em ambientes aquáticos é o uso da nanotecnologia em membranas de separação de meios aquosos aplicada ao tratamento de efluentes contendo fármacos. Nesse cenário, o óxido de grafeno (OG), com sua propriedade única de transporte de água e capacidade de formar membranas, tem apresentado alto potencial de aplicação nos processos de tratamento de água (GOH *et al.*, 2015; SANGUANSAK *et al.*, 2014).

As membranas de OG revestem substratos de diferentes geometrias, como os substratos planos e as fibras ocas. Devido à geometria mais simples, os substratos planos são mais utilizados, mas as fibras ocas também apresentam vantagens em sua utilização como a elevada área superficial que viabiliza a economia de espaço, maior produtividade e redução de custos (FERREIRA *et al.*, 2021; TERRA *et al.*, 2019). Dentre os materiais precursores das fibras ocas há os materiais poliméricos e os cerâmicos, sendo as fibras ocas cerâmicas mais resistentes, estáveis química e termicamente e capazes de trabalhar em condições adversas (ABA *et al.*, 2015).

Apesar da versatilidade e aspecto inovador da aplicação das membranas de OG em filtração de suspensões aquosas, tal processo requer atenção especial frente aos desafios conhecidos e resultantes das limitações desses revestimentos. Um desses desafios está relacionado à propriedade hidrofílica dos filmes de OG, que facilita sua obtenção, mas dificulta

sua estabilidade sobre os substratos depositados. Isso porque em meio aquoso as folhas de OG ficam carregadas negativamente em consequência da hidratação e a membrana pode se desintegrar ou soltar-se dos substratos em razão da repulsão eletrostática. Entretanto, os filmes podem se tornar mais estáveis se passarem pelo processo de reticulação, em que as folhas de OG fazem maior interação com a superfície do substrato a partir dos grupos funcionais contidos na estrutura do OG e do agente reticulante adicionado (YEH *et al.*, 2015) e os espaços entre as folhas também se tornam mais imobilizados (KONG *et al.*, 2020).

O presente trabalho buscou então fabricar e caracterizar membranas compósitas de OG e etilenodiamina (EDA) depositadas em fibras ocas de alumina pré-tratadas com dopamina para posteriormente aplicá-las na filtração de três diferentes soluções de fármacos encontrados em corpos hídricos: rifampicina, azul de metileno e propranolol.

2 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi avaliar a retenção de fármacos contidos em efluentes sintéticos a partir do uso de membranas compósitas de OG/EDA com diferentes concentrações de OG (0,025, 0,050 e 0,075 mg mL⁻¹) depositadas via imersão à vácuo sobre fibras ocas de alumina (Al₂O₃) sinterizadas a 1400 °C e pré-tratadas com dopamina.

Como objetivos específicos o presente trabalho teve:

- Fabricar as fibras ocas de alumina;
- Realizar o pré-tratamento com dopamina sobre a superfície das fibras ocas de alumina;
- Caracterizar as fibras ocas de alumina;
- Depositar membranas compósitas de OG/EDA sobre as fibras ocas de alumina a partir de suspensões com diferentes concentrações de OG;
- Caracterizar as membranas compósitas de OG/EDA;
- Determinar a eficiência das membranas compósitas de OG/EDA na retenção de fármacos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção são abordados diversos aspectos referentes à contaminação de efluentes por fármacos, meios de tratamento desses efluentes, uso da nanotecnologia de membranas, membranas de óxido de grafeno, uso do substrato de fibra oca cerâmica e aprimoramentos nas aplicações das membranas de óxido de grafeno.

3.1 Efluentes contaminados com fármacos

A origem dos fármacos nos corpos hídricos dá-se principalmente por meio dos esgotos domésticos, efluentes industriais e hospitalares (BELISARIO *et al.*, 2009). Estima-se que mais de 4.000 compostos farmacêuticos são produzidos comercialmente no mundo e que, por serem metabolizados apenas parcialmente pelo organismo e configurarem-se como substâncias persistentes e biologicamente ativas estão amplamente presentes nos ambientes aquáticos (REHMAN *et al.*, 2015). Relata-se que 50% a 90% da dosagem de fármacos é excretada inalterada e persiste no meio ambiente podendo causar dois principais problemas: a contaminação dos recursos hídricos e o deperecimento de microrganismos menos resistentes, deixando vivos apenas os mais resistentes (MULROY, 2001; BILA; DEZOTTI, 2003).

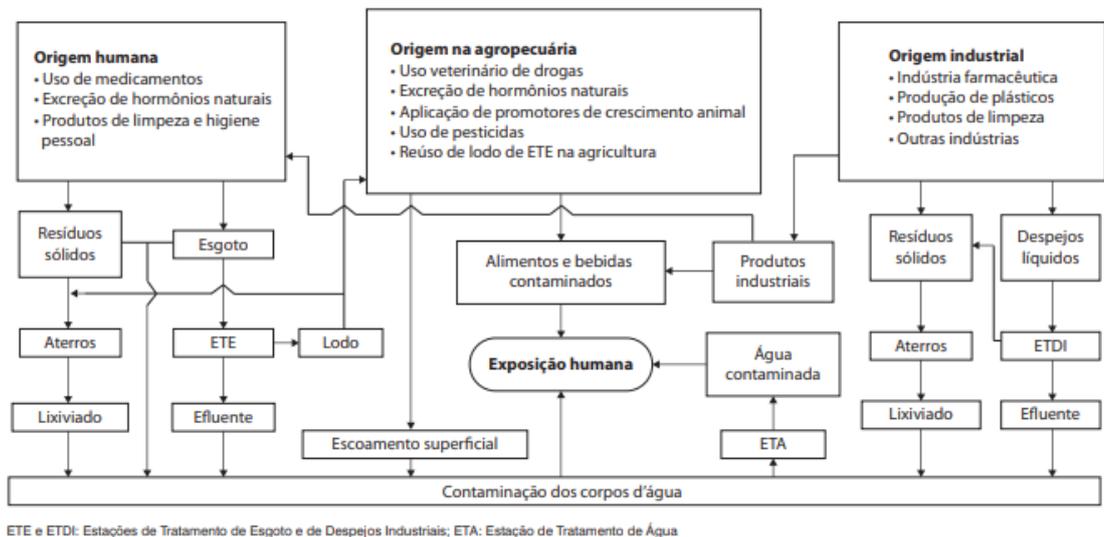
Tais compostos, juntamente com produtos de beleza, pesticidas e nanoparticulados constituem um grupo especial de contaminantes ambientais, chamados de emergentes, devido à sua presença em concentrações extremamente baixas no meio aquático (ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$), porém com capacidade inerente de causar riscos ao meio ambiente e aos seres humanos (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014).

Apesar da ecotoxicidade, compostos como os fármacos não estão incluídos em programas de monitoramento de corpos hídricos, ou seja, não há legislação incidente sobre seu despejo ou diretrizes para controlá-los (EBELE *et al.*, 2017; MONTAGNER *et al.*, 2017). De acordo com Oliveira *et al.* (2020), as evidências do aumento das emissões desses compostos vêm sendo relatadas pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) e indicam que o bem estar humano e o meio ambiente estão sob ameaça. As possíveis rotas dos fármacos no meio ambiente estão representadas na Figura 1.

Ainda assim, o monitoramento de fármacos residuais no meio ambiente é um crescente objeto de estudo de diversos trabalhos, em que são analisadas amostras provenientes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e corpos hídricos. Montagner *et al.* (2017) realizaram uma revisão sobre os contaminantes emergentes nas matrizes aquáticas brasileiras e as

dividiram em esgoto bruto, esgoto tratado, água superficial, água subterrânea e água de abastecimento público, abrangendo 58 trabalhos. As concentrações dos fármacos presentes nessas matrizes (exceto de água subterrânea) foram de 0,50 a 30421 ng.L⁻¹, detectadas por diferentes técnicas analíticas como: Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas (LC-MS/MS), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) com detectores UV/Visível e Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS).

Figura 1 – Origem dos produtos farmacêuticos e similares no meio aquático



Fonte: Aquino *et al.* (2013)

Quadra *et al.* (2021) investigaram a ocorrência de micropoluentes em quatro reservatórios de água doce do Brasil, encontrando em pelo menos uma região amostral os medicamentos atenolol, carbamazepina, gabapentina, metformina e valsartana por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução para a busca específica. Em uma busca mais ampla, foram encontrados 125 poluentes químicos, sendo a maioria produtos farmacêuticos.

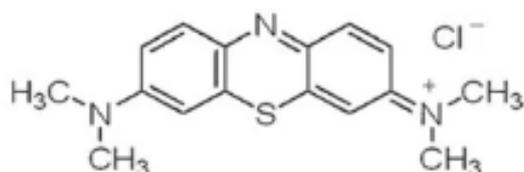
No estudo de Reis *et al.* (2019) foram encontrados 18 fármacos na água bruta de seis Estações de Tratamento de Água (ETAs) de Minas Gerais, Brasil, e 11 fármacos na água após o tratamento, sendo a betametasona, fluconazol, atorvastatina e prednisona os compostos mais detectados. A técnica utilizada para a detecção foi baseada na extração em fase sólida (cartucho C18) seguida de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massa. O monitoramento da água potável mostrou que houve diminuição na concentração de todos os fármacos detectados, indicando alguma remoção desses compostos pelos processos de tratamento de água.

3.1.2 Azul de metileno

O azul de metileno, popularmente conhecido por ser um corante, também tem aplicabilidade no tratamento de doenças como malária (WAINWRIGHT, 2008) e Alzheimer (VILAÇA *et al.*, 2020). Sua remoção de efluentes comerciais e sintéticos é amplamente estudada por diferentes métodos, incluindo adsorção, biorremediação e fotodegradação (KHAN *et al.*, 2022). Esse fármaco em potencial tem massa molar de 319,85 g/mol, é um composto catiônico (MU *et al.*, 2022) e sua estrutura química está representada na Figura 3.

Estima-se que a concentração desse composto em efluentes industriais varie de 0,36 a 1,08 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (KHAN *et al.*, 2014). De acordo com a diretiva europeia 93/67/EEC, pode-se dividir as substâncias em diferentes classes tóxicas de acordo com seus valores de EC50 para algas, que é a concentração da substância de teste que resulta em uma redução de 50% no crescimento de células dos organismos dentro do período de exposição declarado. Tais valores de EC50 são: <1 mg/L (muito tóxico para organismos aquáticos), 1 a 10 mg/L (tóxico para organismos aquáticos), 10 a 100 mg/L (nocivo para organismos aquáticos) e >100 mg/L (não classificado). Ao realizar o estudo de toxicidade de 96 h, Krishna Moorthy *et al.* (2021) encontraram os valores de 5,43 mg/L e 1,08 mg/L para duas diferentes microalgas, enquadrando tal fármaco na faixa de tóxico para organismos aquáticos.

Figura 3 - Estrutura química do azul de metileno



Fonte: Khan *et al.* (2022)

3.1.3 Propranolol

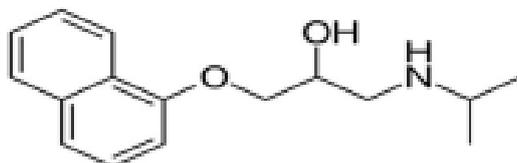
O propranolol é um fármaco usado principalmente para o tratamento de doenças cardiovasculares. Seu uso é crescente devido ao aumento da demanda anual de pacientes por betabloqueadores como o propranolol. Trata-se de um fármaco com massa molar de 259,3 g/mol, com natureza catiônica (WAGSTAFF; LAWTON; PETRIE, 2022) e sua estrutura química está representada na Figura 4. A excreção do propranolol pelo organismo humano pode

ser da droga original ou metabólitos, o que leva a encontrá-lo em águas residuais (IANCU; RADU; SCUTARIU, 2019; SCHRENK; BOSCOLO, 2022).

Xu *et al.* (2019) realizaram um estudo sobre a presença de diferentes betabloqueadores em estações de tratamento, efluentes hospitalares e em pontos de um canal de drenagem, todos localizados na China. No canal de drenagem a ocorrência de propranolol variou nas concentrações de 15,4 a 84,5 ng/L e em uma das estações de tratamento a concentração do propranolol foi de 180 ng/L, sendo a mais expressiva dentre todos os betabloqueadores estudados. Em relação aos hospitais, tal fármaco foi encontrado em 5 das 7 unidades avaliadas, com a faixa de concentração variando de 110 a 158 ng/L.

Yildirim *et al.* (2022) utilizaram uma espécie de crustáceo para avaliar a toxicidade do propranolol e concluíram que a toxicidade aguda do fármaco é $0,72 \pm 0,08$ mg/L. Nesse mesmo sentido, Liu *et al.* (2009) já haviam exposto que, a partir dos valores toxicológicos aquáticos analisados para o estudo, o propranolol demonstrou maior toxicidade aguda do que outros betabloqueadores.

Figura 4 - Estrutura química do propranolol



Fonte: Iancu; Radu; Scutariu (2019)

3.2 Processos de tratamentos de efluentes contaminados com fármacos

O tratamento biológico é o método de tratamento de águas residuais mais comum e econômico podendo ser ramificado em processos aeróbios e anaeróbios. Os processos aeróbios utilizam de lodo ativado, biorreatores de membrana em batelada e reatores de batelada sequencial, enquanto os processos anaeróbios utilizam de reatores anaeróbios de manta de lodo e filtros anaeróbios. Embora o tratamento biológico seja o mais convencional, tem se mostrado insuficiente para a remoção de poluentes emergentes, devido à característica recalcitrante de tais compostos (DEEGAN *et al.*, 2011).

A performance de um reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASR) tratando águas residuais farmacêuticas contendo antibióticos foi investigada por Chelliapan, Wilby & Sallis (2006) a fim de se avaliar se tal reator poderia ser usado como sistema de pré-tratamento em

uma planta de produção farmacêutica existente para reduzir os fármacos analisados no efluente industrial. Em termos de redução do antibiótico tilosina, o sistema proposto apresentou um desempenho de 75 a 95%, ao variar a concentração inicial do fármaco (400 mg/L a 800 mg/L), mostrando-se uma alternativa eficaz para pré-tratamento de efluentes farmacêuticos que contém antibióticos.

Chen *et al.* (2011) também estudaram o processo anaeróbio como pré-tratamento de águas residuais farmacêuticas e obtiveram redução percentual média de 26,3% para o ácido 6-aminopenicilânico, composto químico que forma o núcleo fundamental da molécula dos antibióticos do grupo das penicilinas e 21,6% para a amoxicilina.

A disparidade no desempenho do tratamento anaeróbio pode ser explicada pelas diferentes características dos efluentes, como salinidade, toxicidade e variedade de compostos recalcitrantes dificilmente biodegradáveis em condições anaeróbias. Dessa forma, uma combinação do processo anaeróbio ao processo aeróbio para tratamento de efluentes farmacêuticos é uma opção viável para melhor desempenho final (SHI; LEONG; NG, 2017). Entretanto, uma série de requisitos são necessários para o bom funcionamento de tratamentos aeróbios, como por exemplo a temperatura, o que limita seu uso (LAPARA *et al.*, 2001).

Outras alternativas para o tratamento de efluentes contendo fármacos também são estudadas e utilizadas em escala industrial. De acordo com Gadipelly *et al.* (2014), os processos de tratamento podem ser divididos nas quatro categorias e subcategorias apresentadas na Figura 5.

Figura 5 – Processos de tratamento de efluentes contendo poluentes emergentes

Processo de Tratamento Biológico:

- Tratamento aeróbio;
- Tratamento anaeróbio.

Tratamentos avançados:

- Tecnologia de membranas;
- Carvão ativado;
- Destilação por membrana.

Processos de oxidação avançados:

- Tratamento com ozônio/Peróxido de hidrogênio;
- Processo Fenton;
- Fotocatálise;
- Oxidação/degradação eletroquímica;
- Irradiação de ultrassom;
- Oxidação com ar úmido.

Tecnologias híbridas.

Fonte: Adaptado de Gadipelly *et al.* (2014)

3.3 Tecnologia de membranas aplicada ao tratamento de efluentes contaminados com fármacos

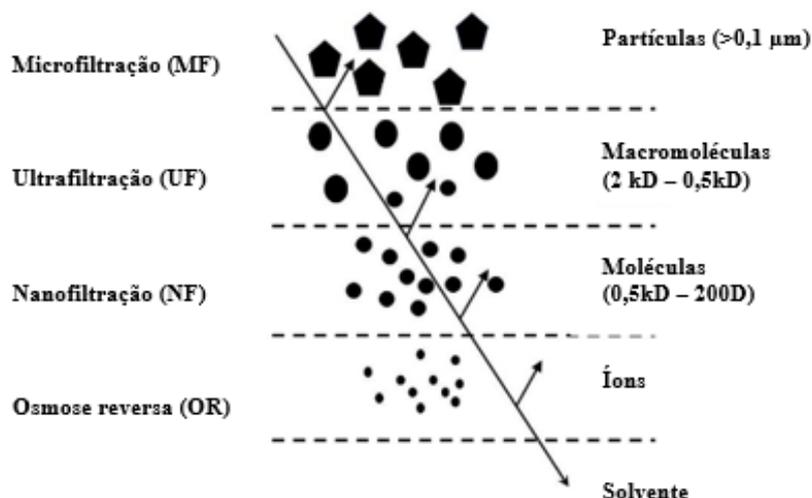
Sob certa força motriz através da membrana, um componente contido em meio aquoso permeia seletivamente usando a camada de separação porosa. Por esse processo é possível realizar além da separação, a purificação e a concentração da substância alvo da mistura a depender do processo desejado. Existem várias técnicas de separação por membrana no tratamento de efluentes, tais como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise (GUO; QI; LIU, 2017).

A força motriz do processo de separação por membranas pode ser oriunda de energia externa ou diferença de potencial químico e trata-se de um método que pode lidar com águas residuais difíceis de serem tratadas por métodos tradicionais (LI; YANG, 2018). Entretanto, a microfiltração e a ultrafiltração geralmente não são totalmente eficazes na remoção de contaminantes orgânicos, pois os tamanhos dos poros variam de 100 a 1000 vezes maiores do que os micropoluentes, permitindo que eles atravessem as membranas ao invés de ficarem retidos (DEEGAN *et al.*, 2011).

Ainda segundo Deegan *et al.* (2011), a maioria dos estudos referentes à remoção de fármacos em efluentes utilizou membranas de nanofiltração e osmose inversa para tratamento terciário. Isso porque os produtos farmacêuticos podem ser rejeitados em membranas nesses tipos de processo por um ou uma combinação de três mecanismos básicos: exclusão de tamanho (peneiramento, efeito estérico), exclusão por carga elétrica e interações físico-químicas entre soluto, solvente e membrana. Um esquema representativo da separação por membranas de acordo com o tamanho dos solutos é apresentado na Figura 6.

As membranas utilizadas em tratamentos de efluentes podem ser classificadas como orgânicas ou inorgânicas em termos de composição material. As membranas orgânicas são feitas de polímeros orgânicos sintéticos ou naturais, como polietileno, politetrafluoretileno, polipropileno, celulose, quitosana, dentre outros. As membranas inorgânicas são feitas de materiais como cerâmicas, metais, zeólitos ou sílica (MANSOORI *et al.*, 2020; OBOTEY EZUGBE; RATHILAL, 2020).

Figura 6 - Esquema representativo da separação por membranas



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

Derakhsheshpoor *et al.* (2013) fabricaram membranas planas de nanofiltração à base de polietersulfona para recuperação de amoxicilina contida em efluente farmacêutico. Para analisar o desempenho das membranas produzidas em relação à retenção do fármaco, foram estudados os parâmetros de composição da solução polimérica precursora, temperatura do banho de coagulação, tempo de exposição à irradiação e o pH da solução de alimentação. Nas condições ótimas encontradas de pH e tempo de exposição à irradiação (8,3 e 30 min, respectivamente), a maior porcentagem de rejeição foi de aproximadamente 55%.

Jin *et al.* (2012) estudaram a retenção de quatro diferentes fármacos: carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno utilizando membranas comerciais (triacetato de celulose e poliamida) em osmose direta. O comportamento de rejeição foi analisado em relação às propriedades interfaciais das membranas, características físico-químicas das moléculas farmacêuticas e pH da solução de alimentação. Em geral, as membranas de triacetato de celulose apresentaram ótimo desempenho, com rejeições superiores a 94% para todos os fármacos analisados. As membranas de poliamida apresentaram melhor performance sob pH=8, com rejeições de 99% para o diclofenaco, 95% para a carbamazepina e 93% para o ibuprofeno e naproxeno.

Utilizando de fibras ocas de polissulfona e polietersulfona revestidas de duas diferentes membranas (polietilenoimina/cloreto de trimesoíla e piperazina/cloreto de trimesoíla), Wei *et al.* (2018) analisaram os comportamentos de rejeição de seis diferentes fármacos: primidona, carbamazepina, sulfametoxazol, atenolol, sulfadimidina e norfloxacinol. De acordo com os resultados obtidos, as rejeições dos fármacos ocorreram devido ao efeito colaborativo de

impedimento estérico e repulsão eletrostática entre as moléculas farmacêuticas e as membranas. Para a membrana composta por polietilenoimina as rejeições variaram de 79,9% a 98,1% enquanto a membrana composta por piperazina apresentou o desempenho de 79,1% a 93,3% de rejeição dos fármacos.

Li *et al.* (2018) filtraram quatro fármacos (tetraciclina, rifampicina, roxitromicina e espiramicina) utilizando membrana ultrafina de OG depositada sobre substratos planos de Matrimid. O estudo concluiu que a exclusão por tamanho e a afinidade entre as moléculas e a membrana foram os fatores dominantes para a performance da separação dos solutos, resultando em retenções de 65,80% a 92,21% para os fármacos analisados.

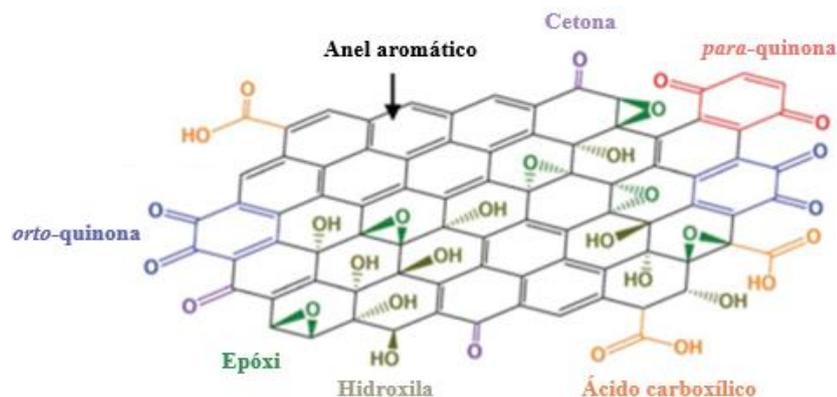
Kong *et al.* (2020) também utilizaram membranas de OG imobilizadas com polidopamina no substrato plano de polivinilideno (PVDF) para avaliar a retenção de três fármacos: carbamazepina, sulfadiazina e propranolol. Foram trabalhadas diferentes faixas de pH, que permitiram concluir que as interações eletrostáticas e químicas entre os sítios ativos do OG e as moléculas farmacêuticas configuraram-se como mecanismos majoritários de retenção.

3.4 Óxido de grafeno

O uso da nanotecnologia em membranas de separação de meios aquosos é uma abordagem promissora no que tange ao tratamento de efluentes contendo fármacos. Nesse cenário, o óxido de grafeno com sua propriedade única de transporte de água e capacidade de formar membranas permseletivas tem apresentado alto potencial de aplicação nos processos de tratamento de água (GOH *et al.*, 2015; SANGUANSAK *et al.*, 2014).

O óxido de grafeno é um material bidimensional (2D), derivado da estrutura principal do grafeno, introduzindo várias funcionalidades de oxigênio, como visto na Figura 7. Em uma estrutura típica de OG, o número de átomos de carbono ligados ao oxigênio excede o número de átomos de carbono intactos com hibridização sp^2 . Isso torna o OG muito diferente do seu precursor grafite, já que a oxidação da molécula promove o aumento da hidrofilicidade do óxido de grafeno em relação à molécula de origem (DIMIEV; EIGLER, 2016).

Figura 7 - Modelo proposto para o OG e seus grupos funcionais



Fonte: Adaptado de Ahmad; Fan; Hui (2018)

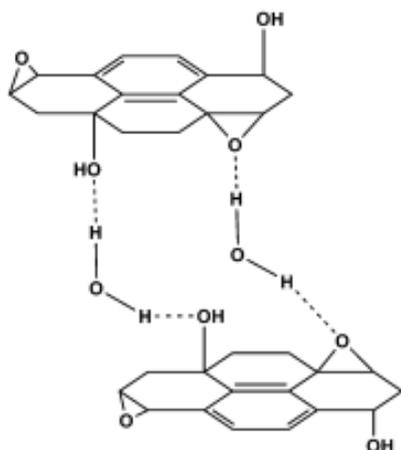
A obtenção de uma folha isolada de grafeno, em 2004 pelos físicos russos André Geim e Konstantin Novoselov, marcou uma nova era na ciência dos materiais por ser o primeiro material 2D conhecido (AHMAD; FAN; HUI, 2018). Entretanto, os primeiros estudos envolvendo a química do grafite datam de mais de 150 anos, quando o químico britânico B. C. Brodie conduziu experimentos para investigar a reatividade dos flocos de grafite. Ao adicionar clorato de potássio (KClO_3) à mistura de grafite em ácido nítrico fumegante (HNO_3), o químico identificou que o material resultante era composto por carbono, hidrogênio e oxigênio, o que levou ao aumento na massa total do grafite em flocos e que hoje sabe-se que é similar ao óxido de grafeno. A partir de então, os cientistas estudam as reações de oxidação a fim de estender ainda mais a proporção de C:O no composto final (DREYER *et al.*, 2010). Além dos reagentes utilizados na reação de oxidação, as condições da reação (pressão, temperatura) e o tipo de grafite (pirolítico, puro, etc) também interferem no referido grau (ADETAYO; RUNSEWE, 2019).

Com base nos trabalhos prévios de Brodie e Staudenmaier, Hummers e Offeman desenvolveram um método alternativo de oxidação do grafite em 1958, no qual nitrato de sódio (NaNO_3) e permanganato de potássio (KMnO_4) dissolvidos em ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) foram usados como agentes oxidantes, obtendo-se óxido de grafite em poucas horas. Tal síntese ficou conhecida como método de Hummers (YU *et al.*, 2016).

Dentre as características do OG está a hidrofiliabilidade, ou seja, a capacidade de se dissolver e formar soluções coloides estáveis em água e em alguns álcoois de baixo peso molecular (DIMIEV; EIGLER, 2016). Estudos observaram através da espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) que mesmo sob uma ampla faixa de temperatura (123-473K), a água e o óxido de grafeno permanecem sob fortes interações, pois a largura à meia

altura do pico de água permanece aproximadamente constante no espectro de ^1H RMN (DREYER *et al.*, 2010). O mecanismo proposto para a ligação entre a água e os grupos funcionais oxigenados do OG é representado na Figura 8.

Figura 8 - Representação das ligações de hidrogênio formadas entre os grupos funcionais oxigenados do OG e a água



Fonte: Adaptado de Dreyer *et al.* (2010)

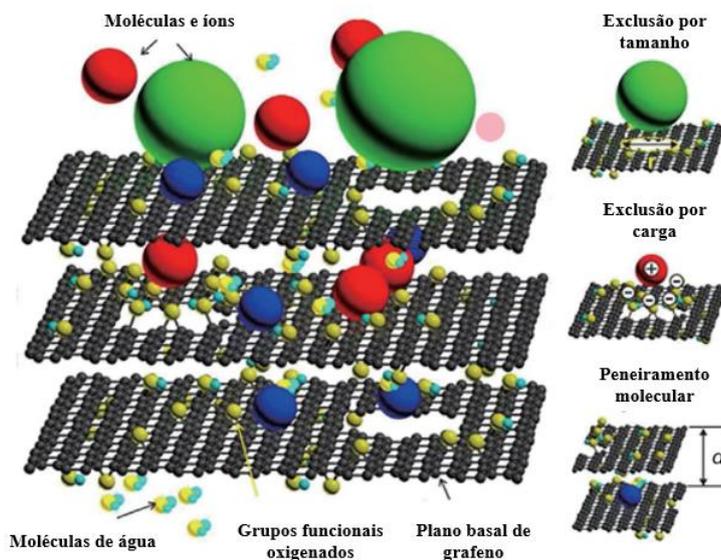
De acordo com Adetayo & Runsewe (2019), outra particularidade do óxido de grafeno é a de no processo do grafite se tornar OG o espaçamento entre suas nanofolhas é aumentado de duas a três vezes, a depender do grau de oxidação. Bourlinos *et al.* (2003) ao fazer a reação inversa à de obtenção do OG (ou seja, redução do OG em grafite) obtiveram espaçamento reduzido de 6,8 Å para 3,5 Å entre as folhas de OG e o produto obtido foi similar ao grafite. Além disso, medidas de espectroscopia de força atômica (AFM) revelaram que a espessura das nanofolhas de OG aproxima-se a 1 nm. Essas camadas nanométricas de OG podem estar em forma de folhas empilhadas, formando nanocanais entre elas, possibilitando a separação de moléculas, atuando como uma membrana permeável (JIA *et al.*, 2022).

3.5 Membranas de óxido de grafeno

Como visto, o OG é um material promissor para a fabricação de membranas, por apresentar canais exclusivos que possibilitam a passagem do solvente, propriedades de peneiramento molecular originadas dos espaços entre folhas de OG vizinhas e também devido aos grupos funcionais distribuídos ao longo da estrutura formada por carbono e oxigênio

majoritariamente (KONG *et al.*, 2020). A Figura 9 mostra de forma ilustrativa esses mecanismos das membranas de OG.

Figura 9 - Representação esquemática dos mecanismos de separação da membrana de OG



Fonte: Adaptado de Jia *et al.* (2022)

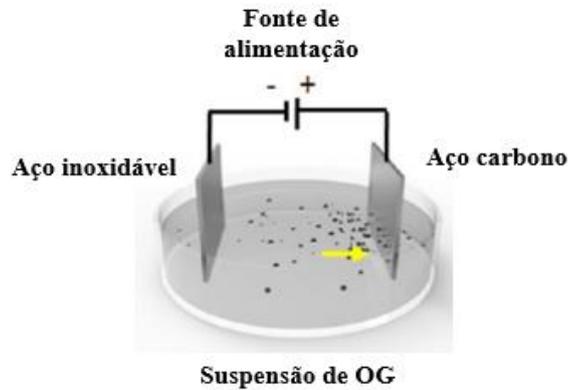
Existem diferentes métodos de obtenção das membranas de óxido de grafeno, como por filtração à vácuo, filtração assistida por pressão, revestimento por rotação (*spin coating*), revestimento por imersão (*dip coating*), gotejamento (*drop casting*), pulverização (*spray coating*), espalhamento por lâmina (*blade coating*) (KWON *et al.*, 2021).

A partir de suspensões aquosas de diferentes concentrações de OG, Park & Park (2014) usaram a deposição eletroforética para revestir aço carbono com o nanomaterial a fim de protegê-lo contra corrosão. O sistema para a eletrodeposição foi montado usando o aço carbono como eletrodo de trabalho, aço inoxidável como contra eletrodo e uma fonte de corrente contínua a 4V, como visto na Figura 10.

Zhang *et al.* (2016) depositaram camadas de OG em fibra oca de poliamida-imida por meio de imersões sequenciais na suspensão de OG a $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$. Em alternância a cada imersão na suspensão de OG, o substrato foi imerso em solução de 1% m/m de etilenodiamina (EDA) para aumentar a estabilidade da estrutura. Anteriormente ao processo de imersão, buscando-se melhorar a adesão entre o substrato e as nanofolhas a serem depositadas, a fibra oca polimérica foi pré-tratada com polietilenoimina hiperramificada (HPEI). Após o processo

de deposições de camadas de OG-EDA a membrana foi imersa novamente em HPEI a fim de se alterar sua carga superficial e aplicar a membrana para remoção de metais pesados.

Figura 10 - Membrana de OG depositada via eletroforese



Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2014)

Usando uma impressora à tinta convencional, Fathizadeh *et al.* (2017) depositaram uma membrana de nanofiltração ultrafina em um suporte polimérico. A fim de se remover contaminantes farmacêuticos e promover a purificação de água por nanofiltração, o processo de recobrimento deu-se pela substituição do conteúdo do cartucho por suspensões de OG nas concentrações de 0,5 a 4 mg mL⁻¹ feitas a partir de flocos pequenos comerciais. O esquema de como foi realizada a deposição é representado na Figura 11.

Figura 11 - Membrana de OG depositada via impressão



Fonte: Adaptado de Fathizadeh *et al.* (2017)

Fibras ocas de polieterimida foram revestidas por finas camadas de OG para aplicação em nanofiltração por meio da técnica de pulverização (MAHALINGAM *et al.*, 2020). O sistema foi montado usando um aerógrafo e diferentes volumes da suspensão de OG a fim de verificar a espessura das camadas depositadas, como visto na Figura 12.

Figura 12 - Membrana de OG depositada via pulverização



Fonte: Adaptado de Ibrahim & Lin (2018)

Chong *et al.* (2020) propuseram utilizar apenas o processo de gotejamento para revestir superfícies planas com OG para serem utilizadas em sensores, vide esquema da Figura 13. Apesar de aparentar ser uma técnica simples, tal processo também conhecido como *drop casting*, é complexo por envolver fenômenos pouco estudados relacionados à transferência de massa (PAVINATTO; SOARES; TORRES, 2022).

Figura 13 - Membrana de OG depositada via gotejamento



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

Por meio de sucção à vácuo, Aba *et al.* (2015) depositaram sobre fibras ocas cerâmicas suspensões de 0,1 g/L de OG e avaliaram sua aplicação, obtendo resultados promissores, retendo moléculas com peso molecular compatível ao processo de nanofiltração e fluxos de permeação superiores à maioria das membranas de nanofiltração comerciais. De acordo com o

estudo, a membrana de OG é formada pelo empilhamento dos flocos, camada por camada, com auxílio da diferença de pressão e permeação da água contida na suspensão precursora.

Além das aplicações das membranas de OG abordadas anteriormente, outras inovações têm buscado aproveitar das vantagens desse revestimento para melhor desempenho de seus produtos. Huang *et al.* (2015) utilizaram uma membrana ultrafina de OG para aumentar a vida útil de baterias lítio-enxofre ao diminuir a transferência de íons de enxofre entre os polos devido à carga superficial da membrana instalada no sistema. Junaidi *et al.* (2021) elaboraram uma ampla revisão bibliográfica das aplicações das membranas de OG em separações óleo-água, abordando as inovações recentes no que tange ao aumento do fluxo de permeação, mitigação das incrustações oriundas das moléculas oleosas e fortalecimento da resistência mecânica dos revestimentos de OG. Ribeiro *et al.* (2022) revestiram fibras ocas cerâmicas com membrana de OG a fim de melhorar a permeabilidade do gás hidrogênio, obtendo resultados promissores.

Apesar das diversas formas de depositar membranas de óxido de grafeno e de suas aplicações, há ainda desafios no que tange esse processo: a estabilidade das folhas de OG, a escolha de camadas de suporte compatíveis com as aplicações desejadas e entendimento do mecanismo de separação (ABA, 2016).

3.6 Uso de fibras ocas como substratos para membranas de óxido de grafeno

As membranas de OG podem revestir substratos de diferentes geometrias, sendo mais comumente encontrados na literatura substratos planos e fibras ocas. Os substratos planos são amplamente utilizados, principalmente por sua geometria ser mais simples. Entretanto, as fibras ocas também apresentam alto potencial de aplicação em larga escala, pela sua elevada área superficial, que resulta em economia de espaço, maior produtividade e redução de custos (FERREIRA *et al.*, 2021; TERRA *et al.*, 2019). Dentre as fibras ocas há as poliméricas e as cerâmicas, sendo as últimas mais resistentes, rígidas e estáveis química e termicamente, capazes de trabalhar em condições adversas (ABA *et al.*, 2015).

Goh *et al.* (2015) utilizaram fibra oca polimérica como substrato para revestimento com membranas de OG e utilizá-las no processo de tratamento de água. O substrato foi obtido pela técnica de fiação úmida de jato seco tendo como alimentação a solução de polímero contendo poliamida-imida, cloreto de lítio e n-metil-2-pirrolidona.

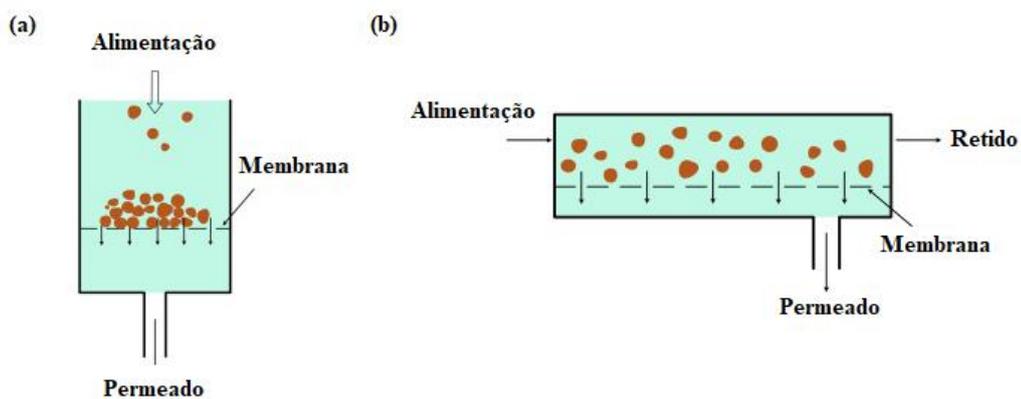
Silva *et al.* (2020) obtiveram fibras ocas de alumina a partir da técnica de inversão de fases seguida de sinterização para que as fibras adquirissem maior resistência mecânica. Os substratos foram preparados usando uma suspensão cerâmica contendo o aditivo Arlcel, o

solvente dimetilsulfóxido (DMSO), o polímero polietersulfona e o pó de alumina. Para que ocorresse a inversão de fases foi utilizada como coagulante interno uma mistura de DMSO e etanol. Uma das etapas seguintes à fabricação das fibras foi o revestimento dos substratos com membranas de OG para aplicação na permeação de hidrogênio.

Baseando-se na mesma metodologia de Silva *et al.* (2020) e fazendo algumas modificações, Magalhães (2022) e Ribeiro *et al.* (2022) também fabricaram fibras ocas cerâmicas a fim de revesti-las com membranas de OG. Magalhães (2022) fabricou fibras ocas de caolim e as aplicou para purificar pectina e Ribeiro *et al.* (2022) fabricaram fibras ocas de espinélio para aplicá-las na purificação de hidrogênio.

Fibras ocas cerâmicas podem ser usadas em dois modos de operação para filtração: dead-end e crossflow (SCHUHMANN *et al.*, 2018). Na filtração dead-end (transversal) todo o fluxo de alimentação atravessa a fibra oca perpendicularmente, promovendo a retenção dos particulados dentro da fibra/membrana ou em sua superfície. Na filtração *crossflow* (tangencial), o fluxo de alimentação flui de forma paralela à fibra oca, fazendo com que apenas uma parte permeie a fibra, contendo menos particulados (FERREIRA, 2018). A Figura 14 ilustra a diferença entre os dois modos de operação.

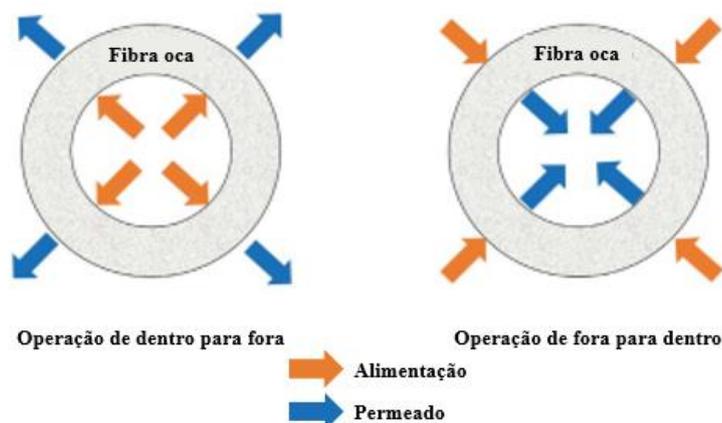
Figura 14 – Esquema ilustrativo demonstrando os tipos de fluxos de operação em membranas de Filtração (a) *dead-end*; (b) *crossflow*



Fonte: Adaptado de Nagy (2019)

Uma das vantagens da filtração *crossflow* é permitir que a parte retida flua continuamente através da saída do módulo (LI *et al.*, 2022). Essa filtração pode acontecer de duas formas: a alimentação é fornecida no interior da fibra e o retido flui por fora da estrutura ou a alimentação é fornecida por fora da fibra e o retido flui por dentro dela, como demonstrado na Figura 15.

Figura 15 - Modos de filtração *crossflow*



Fonte: Adaptado de Park *et al.* (2019)

3.7 Aprimoramentos nas aplicações das membranas de óxido de grafeno

A aplicação das membranas de OG em sistemas de filtração de suspensões aquosas requer atenção especial frente aos desafios conhecidos e resultantes das limitações desses revestimentos.

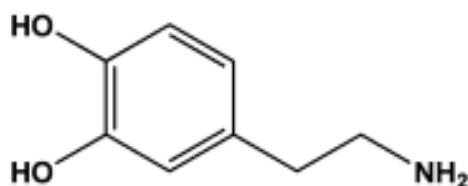
A propriedade hidrofílica dos filmes de OG é um dos desafios ao utilizá-los em soluções. Isso porque as folhas de OG ficam carregadas negativamente em consequência da hidratação e a membrana pode se desintegrar ou soltar-se dos substratos. Entretanto, os filmes podem se tornar mais estáveis se passarem pelo processo de reticulação, em que as folhas de OG fazem maior interação com a superfície do substrato a partir dos grupos funcionais contidos na estrutura do OG e do agente reticulante adicionado (YEH *et al.*, 2015) e os espaços entre as folhas também se tornam mais imobilizados (KONG *et al.*, 2020).

Morelos-Gomez *et al.* (2017) depositaram membranas de OG em substrato de polissulfona e observaram que os filmes descamaram do substrato na ausência de um reticulante. Ao pré-tratar o substrato com álcool polivinílico e uma solução contendo íons Ca^{2+} , a membrana permaneceu intacta sob fluxo muito maior que a membrana depositada sobre o substrato sem pré-tratamento.

Poliuretano foi escolhida como agente reticulante nos trabalhos de Goh *et al.* (2015) e Zhang *et al.* (2016). De acordo com Goh *et al.* (2015), as nanofolhas de OG carregadas negativamente se depositam eletrostaticamente na superfície externa positiva da membrana, modificada pela presença da poliuretano.

Xu *et al.* (2016) verificaram que membranas de OG preparadas em suportes porosos de alumina são instáveis e fáceis de enrugar, chegando até a descolar da superfície devido à fraca interação entre o filme e o substrato. Para contornar tal problema à superfície do substrato foi aplicada uma solução de dopamina 2 mg mL^{-1} dissolvida em solução tampão tris-HCl (pH = 8,5 e 10 mM). Li *et al.* (2018) também utilizaram dopamina como agente reticulante em um substrato de Matrimid[®]. A escolha desse agente reticulante deu-se devido à sua boa propriedade de adesão e método de deposição simples sobre o substrato. O processo de reticulação elevou a afinidade entre as nanofolhas de OG e a superfície do polímero, e foi feito imergindo o substrato em 0,2 g de cloridrato de dopamina dissolvidos em uma solução tampão tris 0,01 M a pH = 8,5. A estrutura química da dopamina está representada na Figura 16, em que se pode notar o grupo amina (NH_2), que interage com o grupo carboxila da membrana de OG (KONG *et al.*, 2020).

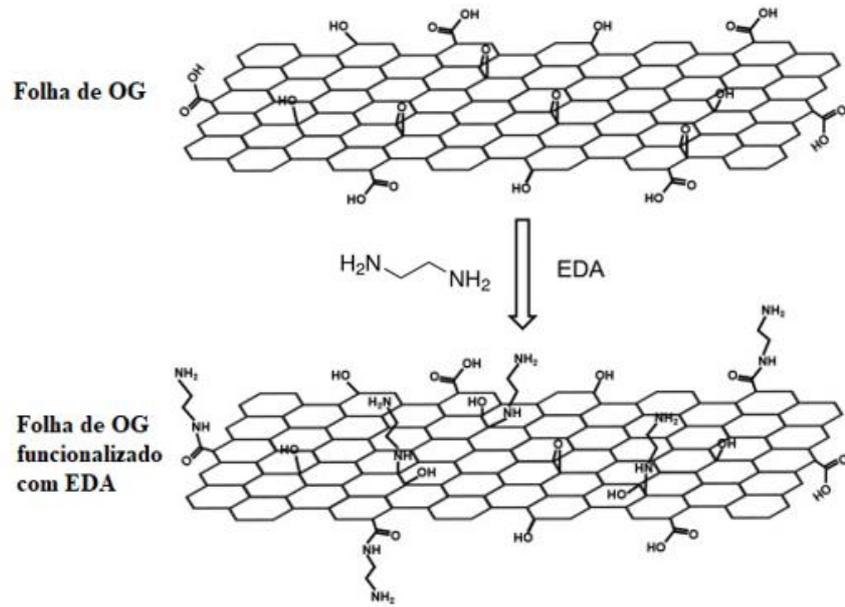
Figura 16 - Estrutura química da dopamina



Fonte: Adaptado de Dreyer *et al.* (2012)

Kong *et al.* (2020) também investigaram a atuação dos reticulantes etilenodiamina (EDA) e EDA funcionalizada com β -ciclodextrina (β -CD-EDA) no interespaço entre as folhas de OG e verificou-se que as membranas compósitas OG/EDA e OG/ β -CD-EDA apresentaram maior espaço interlamilar, facilitando o transporte do permeado, sem provocar instabilidade na membrana de OG. Zhou *et al.* (2017) adicionaram 5% m/m de EDA à suspensão de OG a fim de se obter folhas de OG com grupos amina ligados, aumentando a afinidade com o gás carbônico. A estrutura proposta das folhas de OG-EDA após a funcionalização com as amins é mostrada na Figura 17.

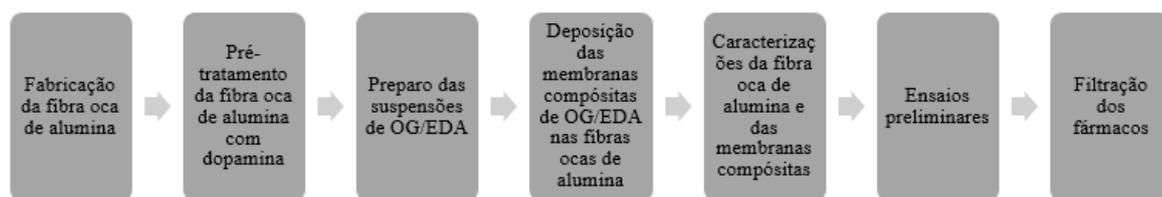
Figura 17 - Estrutura proposta das folhas de OG-EDA

Fonte: Adaptado de Zhou *et al.* (2019)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritos os materiais e métodos para a fabricação das fibras ocas de alumina, pré-tratamento das fibras ocas de alumina com dopamina, preparo das suspensões de óxido de grafeno, deposição das membranas compósitas de OG/EDA, ensaios e caracterizações. As etapas realizadas nesse trabalho estão resumidas no fluxograma da Figura 18.

Figura 18 - Etapas realizadas no presente trabalho



Fonte: A autora.

4.1 Material

Óxido de alumínio (alumina, 1,4 μm , 99,94%, área superficial 3,1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, Almatiss), Dimetilsulfóxido (DMSO, PA, ACS, Êxodo Científica), Polivinilpirrolidona (PVP, Sigma Aldrich), Polietersulfona (PESf, Veradel 3600P, Solvay) e Álcool etílico (99%, Synth) foram utilizados para a fabricação da fibra oca de alumina. A suspensão concentrada de OG foi cedida pelo grupo de pesquisa do Núcleo de Processos Tecnológicos da Universidade Federal de Uberlândia. Conforme reportado em Ribeiro *et al.* (2022) a suspensão de OG foi produzida pelo método de Hummers modificado utilizando os seguintes reagentes: pó de grafite (10,6 mm, 99,92 m/m%, Nacional Grafite), ácido sulfúrico (98%, Dinâmica Química), nitrato de sódio (85%, Dinâmica Química), permanganato de potássio (PA, Vetec), ácido clorídrico (98%, Vetec) e peróxido de hidrogênio (30%, Vetec) para sua síntese. A etilenodiamina ($\geq 99\%$) adicionada à suspensão diluída de OG foi adquirida da Sigma Aldrich. Para a solução de dopamina foram utilizados cloridrato de dopamina (Referência H8502, $\leq 100\%$, Sigma Aldrich), Tris(hidroximetil)-aminometano (PA, Dinâmica Química) e ácido clorídrico (98%, Êxodo Científica). Rifampicina cristalina ($\geq 97\%$, grau HPLC) e Cloridrato de Propranolol (pharmaceutical secondary standard) foram adquiridos da Sigma Aldrich e Azul de Metileno (CI52015) da Vetec.

4.2 Fabricação da fibra oca de alumina

A fibra oca cerâmica foi produzida pelo método de inversão de fase seguida pelo processo de sinterização à 1400 °C. A composição percentual da massa cerâmica seguiu o descrito no trabalho de Ferreira (2018), como apresentado na Tabela 1.

O processo de fabricação da fibra oca cerâmica seguiu o procedimento relatado por Bessa *et al.* (2022). Iniciou-se com a dissolução do dispersante PVP no solvente DMSO sob agitação magnética (IKA, RH basic 2). À essa mistura foi adicionada, aos poucos, a alumina. Essa suspensão cerâmica foi colocada em um moinho de bolas por 48 h seguida da adição do polímero (PESf). Então, a suspensão final foi agitada por 48 h em um moinho de bolas. Ao fim desse processo, a massa cerâmica foi degaseificada em um módulo com bomba à vácuo (Primatec, I22-BCP) para posterior extrusão em bombas de seringa (Harvard Apparatus, PHD Ultra) contendo duas seringas e uma fieira com diâmetro externo de 3 mm e diâmetro interno de 1,2 mm. O coagulante interno usado na extrusão foi composto por 70% (m/m) de DMSO e 30% (m/m) de álcool etílico. Os fluxos de coagulante interno e da massa de suspensão cerâmica contidos em cada uma das seringas foram de 15 e 10 mL min⁻¹, respectivamente. Água foi utilizada como coagulante externo, contida em um banho rente à ponta da fieira (distância do airgap \cong 0 cm). O processo de inversão de fases deu-se pela imersão das fibras formadas nesse banho de água por 24 h. Após esse período, as fibras formadas foram dispostas esticados sobre um plano à temperatura ambiente para secarem retilíneos.

Tabela 1 – Composição percentual da massa cerâmica da fibra oca de alumina

Material	Composição percentual em peso
Alumina	60
DMSO	33,6
PESf	6
PVP	0,4

Fonte: A autora.

Por fim, a sinterização ocorreu em forno tubular de alta temperatura (Carbolite, TZF 16/610) à 1400 °C sob a seguinte rampa de temperaturas: inicialmente houve um incremento de 2 °C min⁻¹ até 300 °C, seguido pelo incremento de 1 °C min⁻¹ até 600 °C, permanecendo nessa temperatura por 60 min. A temperatura de 1400 °C foi alcançada com o incremento de 5 °C min⁻¹ e mantida por 5 h. Após alcançar tal condição, abaixou-se a temperatura para 30 °C à

3 °C min⁻¹ retirando-se, por fim, as fibras ocas de alumina do forno. A Figura 19 demonstra um esquema simplificado do processo descrito acima.

Figura 19 - Esquema simplificado do processo de fabricação da fibra oca de alumina



Fonte: A autora

4.3 Pré-tratamento da fibra oca de alumina com dopamina

A solução de dopamina utilizada para o pré-tratamento da fibra oca de alumina foi preparada de acordo com o descrito por Kong *et al.* (2020), solubilizando o cloridrato de dopamina na solução de tris-buffer (1 M, pH = 8,5) sob a concentração de 0,01 mol/L. As fibras ocas de alumina foram imersas nessa solução por 4 h para garantir a autopolimerização da dopamina e, após esse período, as superfícies foram rinsadas com água ultrapura para remover

o excesso de dopamina não aderida. A Figura 20 ilustra a etapa de imersão das fibras na solução de dopamina.

Figura 20 - Pré-tratamento da fibra oca de alumina com dopamina.



Fonte: A autora

4.4 Preparo das suspensões de OG/EDA

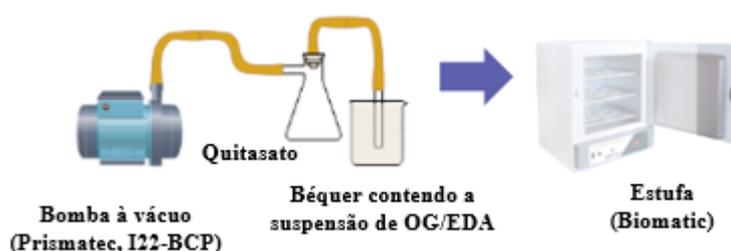
Foram preparadas três suspensões de OG, nas concentrações de $0,025 \text{ mg mL}^{-1}$, $0,050 \text{ mg mL}^{-1}$ e $0,075 \text{ mg mL}^{-1}$, identificadas como OG25, OG50 e OG75, respectivamente. Inicialmente, a suspensão estoque de OG a $2,084 \text{ mg mL}^{-1}$ foi colocada em banho ultrassônico (Ultronic, modelo 1650A) por 10 min para melhor dispersão das folhas do nanomaterial. Essa etapa foi seguida da diluição da suspensão para as três concentrações de interesse adicionando a cada uma delas 5% m/m de EDA, conforme feito por Zhou *et al.* (2019). Na sequência, as soluções produzidas foram centrifugadas a 5000 rpm por 30 min (Thermo Scientific, modelo Heraeus Megafuge 8), tendo sido o corpo de fundo descartado e utilizado somente o sobrenadante para a etapa subsequente.

4.5 Deposição das membranas compósitas de OG/EDA nas fibras ocas de alumina

A etapa de deposição da membrana de OG/EDA baseou-se no trabalho de Ribeiro (2022) realizando algumas modificações. A deposição à vácuo ocorreu em um módulo montado com a bomba à vácuo (Primatec, I22-BCP), um béquer contendo a suspensão de interesse, um kitasato e mangueiras plásticas. As fibras ocas de alumina a serem revestidas encontravam-se com comprimentos entre 4 e 5,5 cm. A extremidade aberta da fibra foi conectada ao sistema de

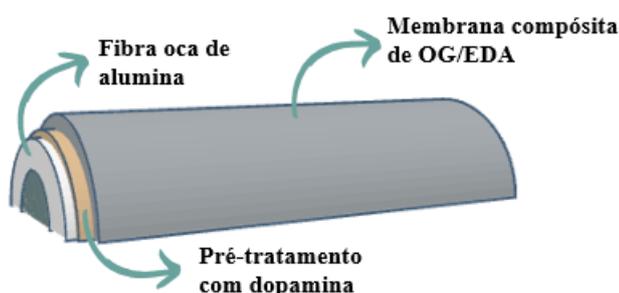
vácuo, conforme mostra a Figura 21. A outra extremidade foi vedada com fita de teflon. A fibra foi então imersa na suspensão de OG de cada concentração (OG25, OG50 e OG75) e o vácuo de -50 mmHg foi acionado. O tempo de imersão sob vácuo foi de 10 min. Então, a fibra foi retirada da suspensão e o vácuo foi mantido por mais 1 min com a fibra no ar, para aumentar a aderência do OG na fibra. Após essa etapa, a fibra revestida foi colocada na estufa (Biomatic) por 5 min à 50 °C para evaporar a suspensão residual no substrato e estabilizar a estrutura (LI *et al.*, 2018). Um esquema da fibra oca de alumina após o pré-tratamento com dopamina e a etapa de deposição da membrana compósita de OG/EDA está representado na Figura 22.

Figura 21 - Deposição da membrana compósita de OG/EDA na fibra oca de alumina



Fonte: A autora

Figura 22 - Esquema da fibra oca de alumina após o pré-tratamento com dopamina e deposição da membrana compósita de OG/EDA



Fonte: A autora

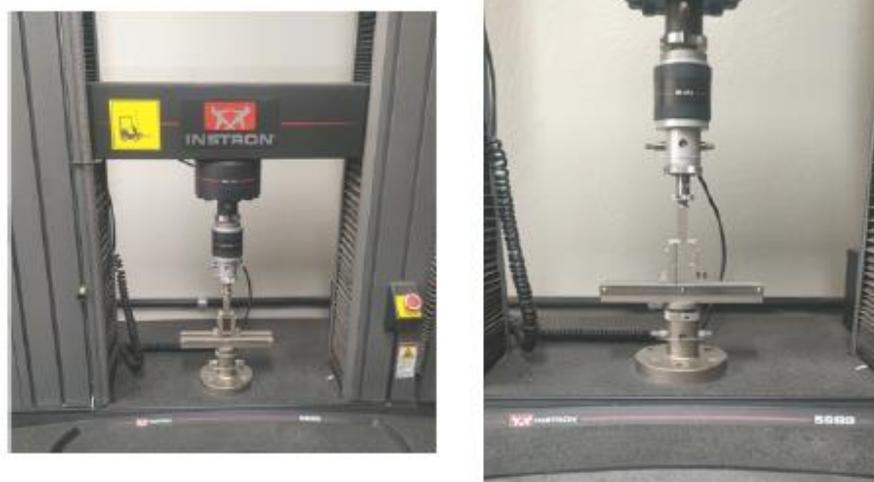
4.6 Caracterizações

Análises morfológicas das membranas de OG/EDA e da fibra oca de alumina produzidas foram feitas utilizando o microscópio de força atômica (AFM, Shimatzu SPM 9600, Departamento de Física da Universidade Federal de Uberlândia) para avaliar a rugosidade da superfície externa do substrato e das membranas. As medidas das rugosidades foram feitas com

o auxílio do software *Gwyddion*. A morfologia das membranas também foi avaliada utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV, Tescan, modelo VEGA3, Departamento de Química da Universidade Federal de Uberlândia). As espessuras dos recobrimentos foram medidas com as imagens de MEV e utilizando o software *Image J (FIJI)*. Os resultados de rugosidade e espessura são apresentados como média e desvio padrão, obtidos através do software *Statistica*, sendo considerados pelo menos 5 pontos de medida ao longo da camada de OG detectada para cada caracterização.

A fim de verificar a resistência mecânica da fibra oca de alumina foi realizada a análise de resistência mecânica com o apoio do laboratório do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando o equipamento de teste eletromecânico da marca Instron, modelo 5982, como representado na Figura 23.

Figura 23 – Equipamento utilizado para a análise de resistência mecânica



Fonte: A autora

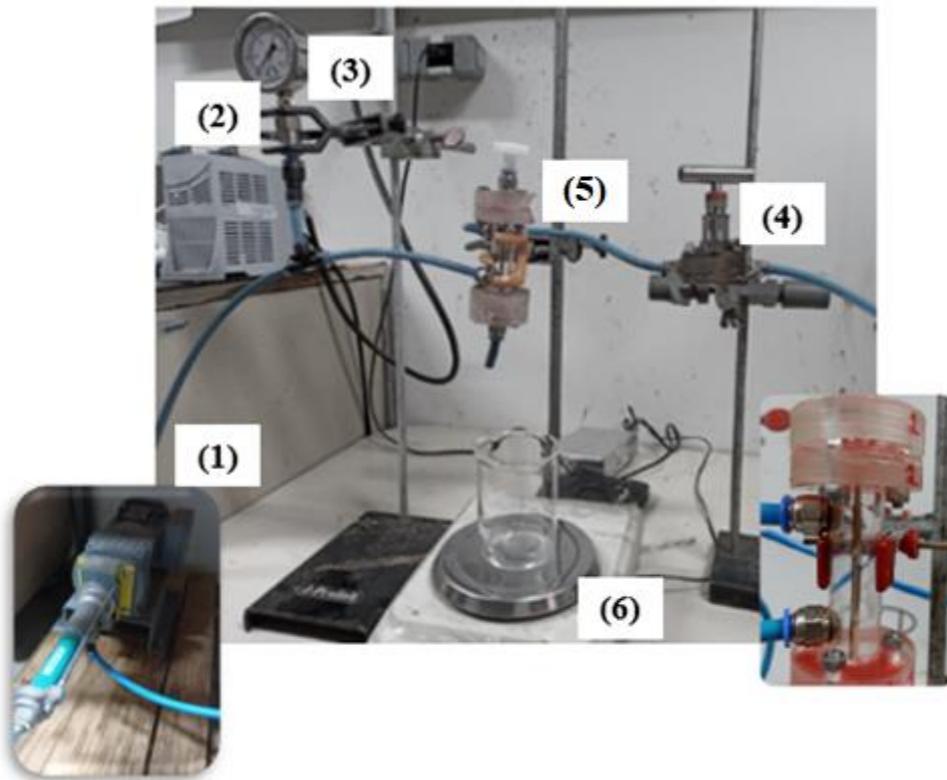
Foram também realizadas medidas da permeabilidade hidráulica das fibras ocas de alumina antes e após a deposição da membrana de OG/EDA. Cada fibra foi conectada em um módulo de permeação de acrílico, conectado a um sistema contendo: (1) uma bomba helicoidal Netzsch NEMO, (2) um inversor de frequência à 30 Hz da marca WEG modelo CFW600, (3) um manômetro e (4) uma válvula de regulagem de pressão, como representado na Figura 24, sendo o item (5) o módulo de acrílico que suporta a fibra e (6) a balança de precisão da marca BEL. Ao ligar a bomba, a água ultrapura foi então permeada pelas membranas aumentando-se a pressão até 2 bar no sentido do lado externo para o lado interno da fibra. As massas do

permeado foram medidas a cada minuto por meio da balança. A permeabilidade hidráulica é considerada como o coeficiente angular da reta ajustada dos dados experimentais de fluxo de permeado em função da pressão, com coeficiente linear igual a zero, de acordo com o fluxo da lei de Darcy. A permeabilidade hidráulica (PWP, $L h^{-1} m^{-2} kPa^{-1}$) pode ser descrita pela Equação (1), conforme apresentado em Terra *et al.* (2016):

$$PWP = \frac{Q}{A_m \times t \times \Delta P} \quad (1)$$

em que Q é o volume de água ultrapura permeada (L), A_m é a área efetiva da membrana (m^2), t é o tempo da permeação (h) e ΔP é a pressão transmembrana (kPa).

Figura 24 - Sistema de permeação hidráulica/filtração



Fonte: A autora

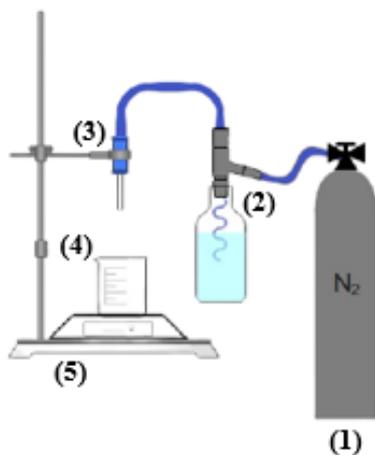
As membranas compósitas de OG foram também caracterizadas com relação à permeabilidade hidráulica e às retenções dos sais cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). Para esses testes as fibras ocas revestidas com dopamina e OG/EDTA foram acopladas ao sistema de permeação apresentado na Figura 24 conforme descrito acima. Os

testes de permeabilidade hidráulica das membranas compósitas de OG foram realizados em pressões de até 6 bar. A concentração inicial dos sais baseou-se nas filtrações dos trabalhos de Wang *et al.* (2016) e Wei *et al.* (2021), em que foi utilizado 2000 mg/L para o cloreto de sódio e 1000 mg/L para o sulfato de sódio. As concentrações dos sais foram determinadas a partir de medidas de condutividade (condutivímetro modelo DM32, Digimed). As curvas de calibração elaboradas para o NaCl e para o Na₂SO₄ estão representadas no Apêndice A, gráficos A.1 e A.2, respectivamente. As filtrações dos sais nas membranas compósitas de OG foram realizadas em pressões de 5 bar, por ser tratar de um processo de nanofiltração.

4.7 Ensaios preliminares

Anteriormente aos testes usando o sistema de permeação/filtração supracitado, foram realizados testes de permeabilidade da fibra oca de alumina revestida com a membrana compósita de OG/EDA sob a concentração de 0,025 mg mL⁻¹ utilizando outra montagem. Esse sistema era composto por (1) um cilindro de gás nitrogênio (N₂), (2) um frasco vedado contendo água, mangueiras plásticas, (3) um módulo de tubo de poliuretano com a fibra acoplada nele por meio de fixação com resina epóxi e algodão de fibra de vidro, (4) um béquer e (5) uma balança de precisão (marca BEL), conforme está representado na Figura 25. A força motriz para a passagem de água no sistema deu-se pela diferença de pressão entre o conteúdo do cilindro de gás N₂ e o frasco contendo água.

Figura 25 - Representação esquemática do sistema de permeação/filtração preliminar



Fonte: A autora

4.8 Filtração dos fármacos

Na etapa de filtração dos fármacos utilizou-se o mesmo módulo das etapas de permeabilidade hidráulica e dos testes de filtração de sais, apenas substituindo a água ultrapura e as soluções salinas utilizadas por cada solução contendo os fármacos rifampicina, azul de metileno e propranolol, nas concentrações apresentadas na Tabela 6. A pressão utilizada inicialmente para a etapa de filtração foi de 5 bar para as membranas OG25, OG50 e OG75. Então, um teste adicional na pressão de 7 bar para a membrana OG75. De acordo com Selatile *et al.* (2018), trata-se de pressões aplicadas em processos de nanofiltração, condizentes com o processo desejado nesse trabalho. As membranas compósitas OG25, OG50 e OG75 foram reutilizadas em cada filtração, sendo previamente lavadas com água ultrapura para retirada de resíduos da solução utilizada anteriormente. Essa lavagem tratou-se de uma limpeza simples, esguichando a água ultrapura sobre o substrato contendo a membrana compósita e na parte interna do módulo acrílico utilizado.

As concentrações dos fármacos em solução aquosa antes e após a filtração foram detectadas por meio da técnica de espectrofotometria UV-VIS (Shimadzu, UV-1280), tendo sido elaboradas previamente curvas de concentrações dos fármacos, de acordo com a Lei de Lambert-Beer (LIMA, 2013). Tais curvas estão apresentadas no Apêndice A.

Os comprimentos de onda para cada fármaco foram extraídos da literatura e verificados posteriormente por meio de varredura, sendo $\lambda=480$ nm, $\lambda=664$ nm e $\lambda = 290$ nm utilizados para a rifampicina, o azul de metileno e o propranolol, respectivamente (HENRIQUE, 2020; INHÃES *et al.*, 2016; LIMA, 2001; REAL, 2019; SILVA, 2022). Para o cálculo das retenções (%R) foi utilizada a Equação (2):

$$\%R = \left[1 - \frac{C_p}{C_f} \right] \times 100\% \quad (2)$$

em que %R é a retenção do fármaco (%), C_p e C_f são a concentração da solução do permeado e da solução de alimentação, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são descritos os resultados das caracterizações, ensaios e filtrações realizados referentes às fibras ocas de alumina e as membranas compósitas de óxido de grafeno.

5.1 Caracterização da fibra oca de alumina

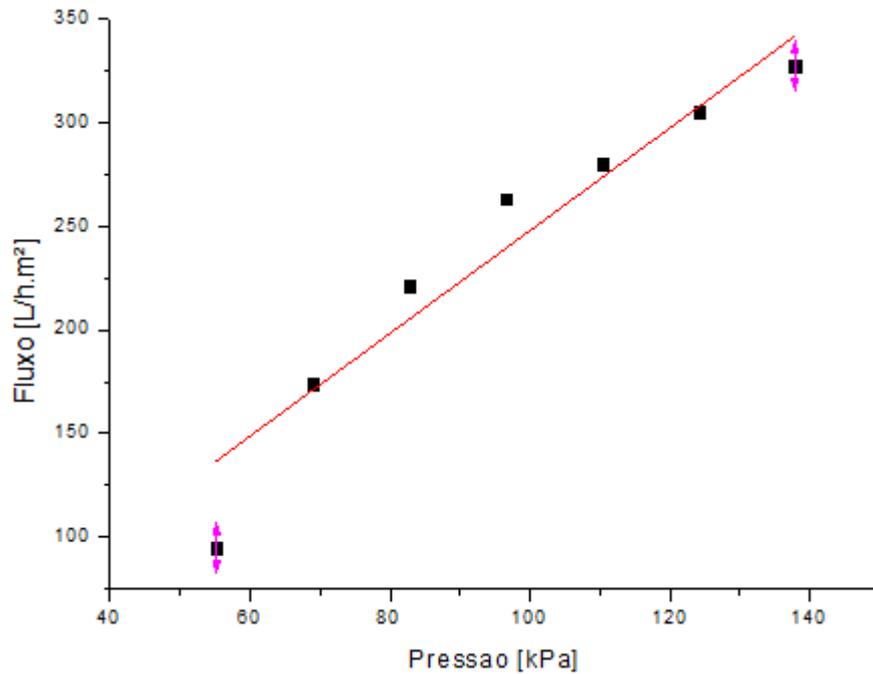
As fibras produzidas apresentaram diâmetros interno e externo de $2,1 \pm 0,1$ mm e $2,9 \pm 0,2$ mm, respectivamente. Como visto na Figura 27a, ao longo da seção circular da fibra oca de alumina há uma distribuição assimétrica do tamanho dos poros, com a presença de microcanais em sua estrutura, assim como apresentado por Terra *et al.* (2019). A análise de resistência mecânica da fibra oca de alumina resultou no valor de $47,01 \pm 1,01$ MPa, valor equiparável à faixa de resistências mecânicas apresentadas no trabalho de García-Fernández *et al.* (2017), em que foram estudados vários tipos de morfologias estruturais de fibras ocas de alumina, com resistências de 50 a 250 MPa.

A fibra oca de alumina sem revestimento apresentou permeabilidade hidráulica de $2,47 \pm 0,08$ L h⁻¹ m⁻² kPa⁻¹, de acordo com a Figura 26. Awang Chee *et al.* (2020) ao estudarem a influência do tamanho de partícula de alumina nas propriedades e desempenho da fibra oca de alumina como membrana de suporte relataram permeabilidades hidráulicas semelhantes à desse estudo, variando de 3,22 a 3,24 L h⁻¹ m⁻² kPa⁻¹. A microscopia eletrônica de varredura da sua superfície externa (Figura 27b) revela que sua estrutura sem revestimento tem aspecto poroso, o que contribui para menor resistência ao fluxo de água.

A partir da microscopia de força atômica, mediu-se a rugosidade da fibra oca de alumina sem recobrimento (Figura 28a) resultando no valor de $122,5 \pm 5,6$ nm. Chen *et al.* (2018) produziram fibras ocas de alumina utilizando N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) como solvente, PEsf e Arlcel como polímero e dispersante, respectivamente, e obtiveram uma superfície com rugosidade de 94,41 nm. Utilizando as mesmas matérias-primas, e apenas variando as composições granulométricas do pó de alumina (0.01 µm: 0.05 µm: 1 µm), Awang Chee *et al.* (2020) obtiveram fibras ocas de alumina com rugosidades superficiais variando de 78 nm a 283 nm, sendo a de composição mista (5:3:2) a de menor rugosidade e a composta por 90% de partículas com menor granulometria (9:0:1) a de maior rugosidade. Tais resultados levam a crer que há outros fatores que podem influenciar na rugosidade da superfície, por não haver uma relação direta das composições com os resultados de rugosidade. Terra *et al.* (2016) apresentaram que fatores como líquido coagulante interno e temperatura de sinterização podem

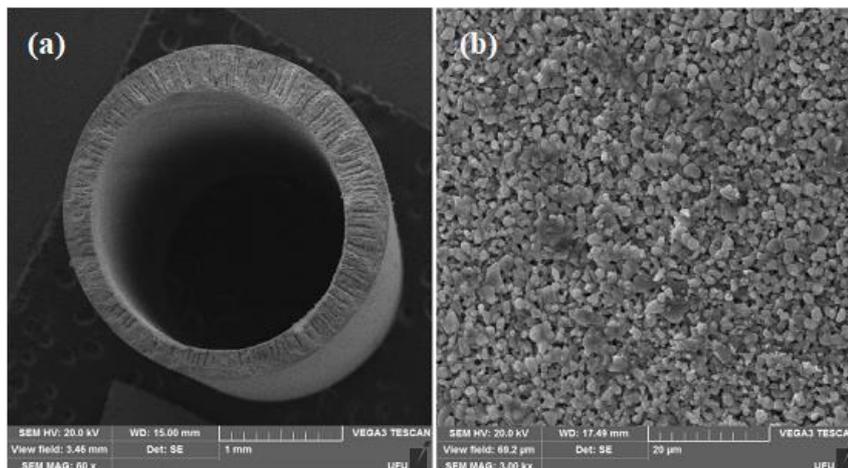
ser fatores que influenciam a rugosidade superficial dos substratos, por modificarem a estrutura de formação dos microcanais e da camada esponjosa das fibras.

Figura 26 - Relação do fluxo de água x pressão aplicada na fibra oca de alumina sem revestimento



Fonte: A autora

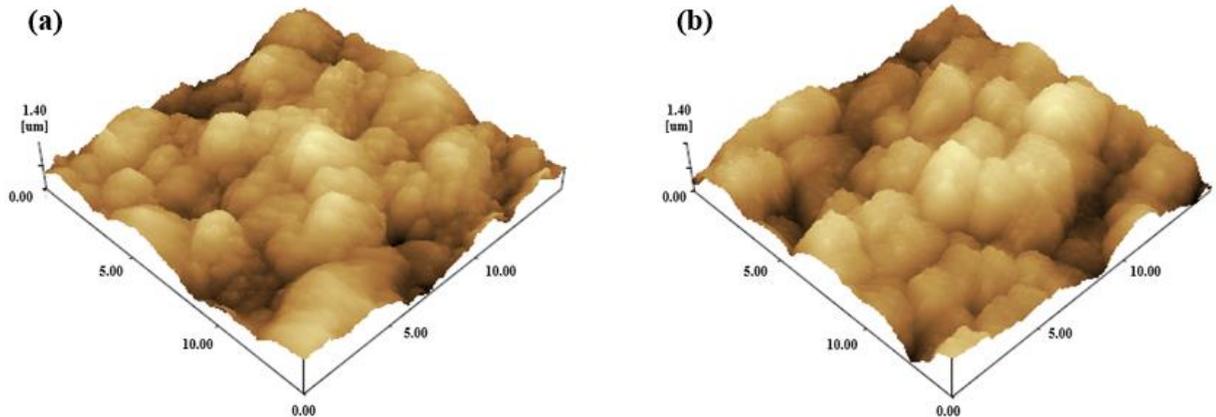
Figura 27 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra oca de alumina sem revestimento: (a) da seção circular; (b) da superfície externa.



Fonte: A autora

O pré-tratamento com dopamina sobre o substrato resultou em uma leve diminuição da rugosidade (Figura 28b), apresentando o valor de $118,6 \pm 10,7$ nm, devido à camada de dopamina depositada, que suavizou a estrutura.

Figura 28 - Microscopias de força atômica da superfície da fibra oca de alumina: (a) sem revestimentos; (b) pré-tratada com dopamina.



Fonte: A autora

Segundo Lee *et al.* (2007), a dopamina forma uma camada superficial aderente ao substrato (Figura 26), semelhante a um adesivo, obtida facilmente pelo método de recobrimento por imersão, precursor da autopolimerização. Sendo assim, a diminuição da rugosidade pode ser atribuída à deposição dessa camada superficial.

Figura 29 – Fibra oca de alumina antes e após o pré-tratamento com dopamina



Fonte: A autora

5.2 Caracterização das fibras ocas de alumina revestidas com as membranas compósitas de OG/EDA

Após os revestimentos das fibras ocas de alumina foram realizadas as medidas de permeabilidade hidráulica a fim de se avaliar a influência das membranas compósitas em relação ao fluxo de água pressurizado no sistema. Na Figura 30 é possível diferenciar o substrato sem revestimento (a) e com a membrana compósita de OG/EDA na concentração de $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$ depositada (b). A Tabela 2 mostra o compilado das medidas de permeabilidade hidráulica obtidas, também representadas na Figura 31, Figura 32 e Figura 33 e um comparativo de permeabilidades hidráulicas encontradas em estudos anteriores.

Figura 30 – Fibra oca de alumina (a) antes e (b) após a deposição da membrana OG/EDA $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$



Fonte: A autora

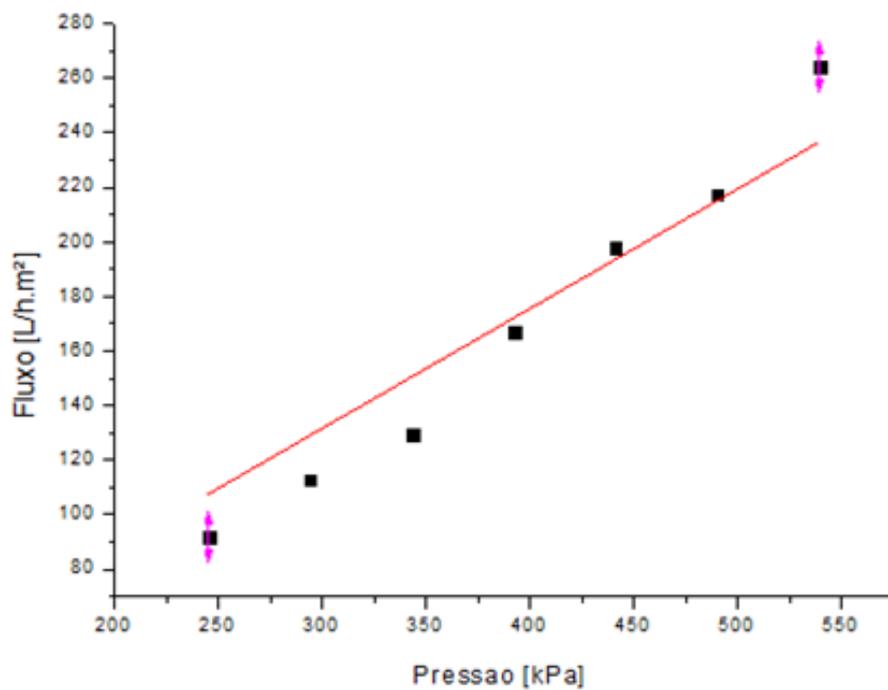
Tabela 2 – Comparativo entre permeabilidades hidráulicas

Referência	Substrato	Concentração de OG [mg mL^{-1}]	Permeabilidade hidráulica [$\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$]
Aba <i>et al.</i> (2015)	Fibra oca de alumina	0,1	0,0058 a 0,0254
Li <i>et al.</i> (2018)	Membrana plana de Matrimid	0,001	0,077
Kong <i>et al.</i> (2020)	Membrana plana PVDF	0,0025	0,033
Este trabalho	Fibra oca de alumina	0,025	$0,4390 \pm 0,0161$
		0,05	$0,4243 \pm 0,0097$
		0,075	$0,0746 \pm 0,0019$

Fonte: A autora.

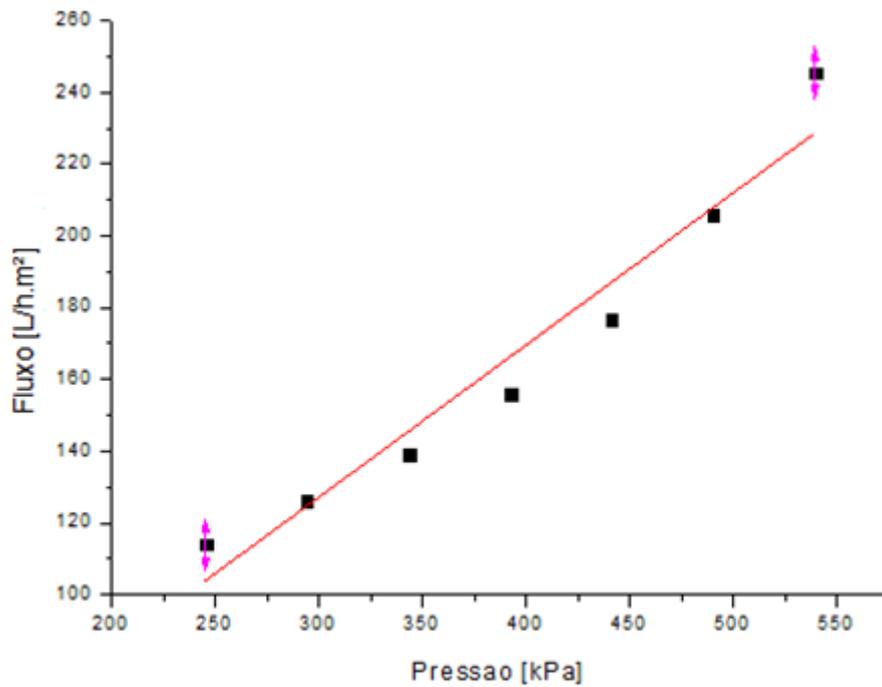
Assim como no trabalho de Kong *et al.* (2020), em que a deposição da membrana de OG sobre o substrato promoveu redução no fluxo de água, os testes aqui realizados com as fibras recobertas resultaram na queda da permeabilidade hidráulica, indicada pela resistência que as membranas compósitas promoveram ao fluxo de água. O valor mais expressivo da redução da permeabilidade hidráulica foi com a membrana compósita com a concentração de $0,075 \text{ mg mL}^{-1}$.

Figura 31 - Relação do fluxo de água x pressão aplicada na fibra oca de alumina revestida com a membrana compósita OG/EDA $0,025 \text{ mg mL}^{-1}$



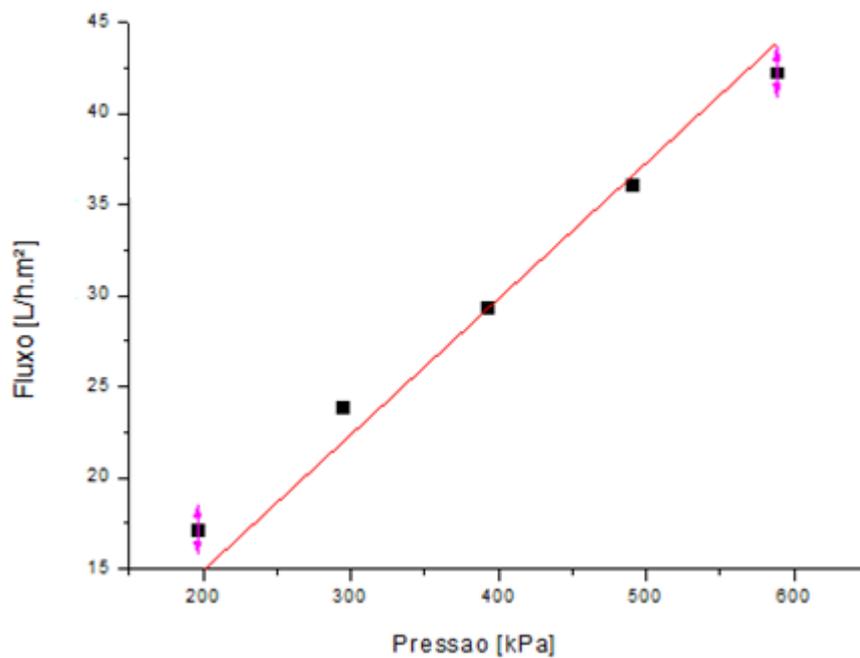
Fonte: A autora

Figura 32 - Relação do fluxo de água x pressão aplicada na fibra oca de alumina revestida com a membrana compósita OG/EDA 0,05 mg mL⁻¹



Fonte: A autora

Figura 33 - Relação do fluxo de água x pressão aplicada na fibra oca de alumina revestida com a membrana compósita OG/EDA 0,075 mg mL⁻¹



Fonte: A autora

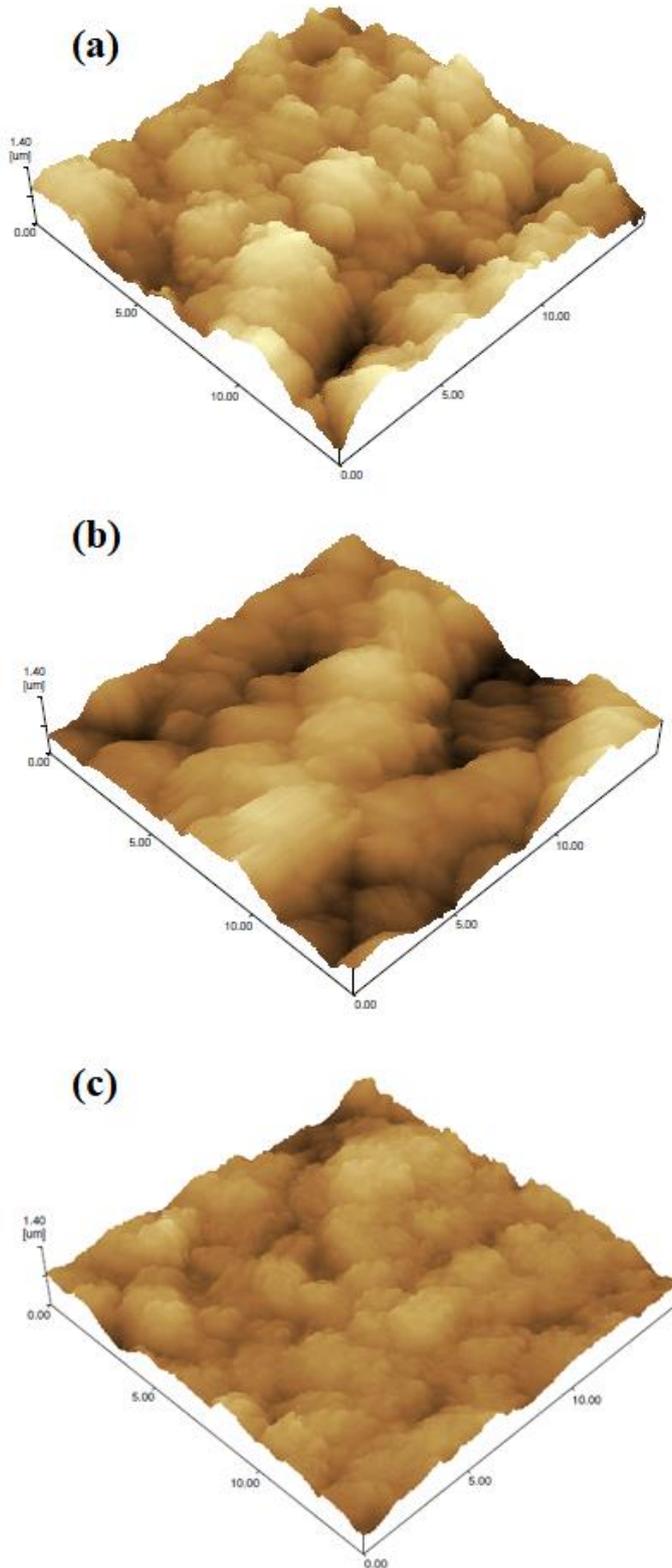
As microscopias de força atômica dos substratos pré-tratados com dopamina e revestidos com as soluções de OG de 0,025, 0,050 e 0,075 mg mL⁻¹ resultaram nas medidas de rugosidade de $96,43 \pm 3,13$ nm, $79,90 \pm 4,49$ nm e $42,32 \pm 3,50$ nm, respectivamente (

Figura 34). Portanto, o aumento da concentração da suspensão de OG diminuiu significativamente a rugosidade da membrana formada, haja vista a formação de uma membrana mais densa e uniforme.

As microscopias eletrônicas de varredura da seção transversal das membranas compósitas OG25, OG50 e OG75 (Figura 35) apresentaram espessuras de $0,18 \pm 0,02$, $0,23 \pm 0,01$ e $0,27 \pm 0,02$ μm, respectivamente. Tais medidas são superiores aos dados obtidos para membranas compósitas depositadas em substratos planos (ABA *et al.*, 2015; KONG *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2018; ZHOU *et al.*, 2017) . Li *et al.* (2021) que também utilizaram fibras ocas cerâmicas como substrato para deposição da camada seletiva de OG, obtiveram membranas com espessuras entre 0,22 e 0,24 μm, empregando, porém, um menor tempo de sucção da solução de recobrimento, o que pode ter originado recobrimentos mais finos que os aqui obtidos utilizando 10 min de sucção.

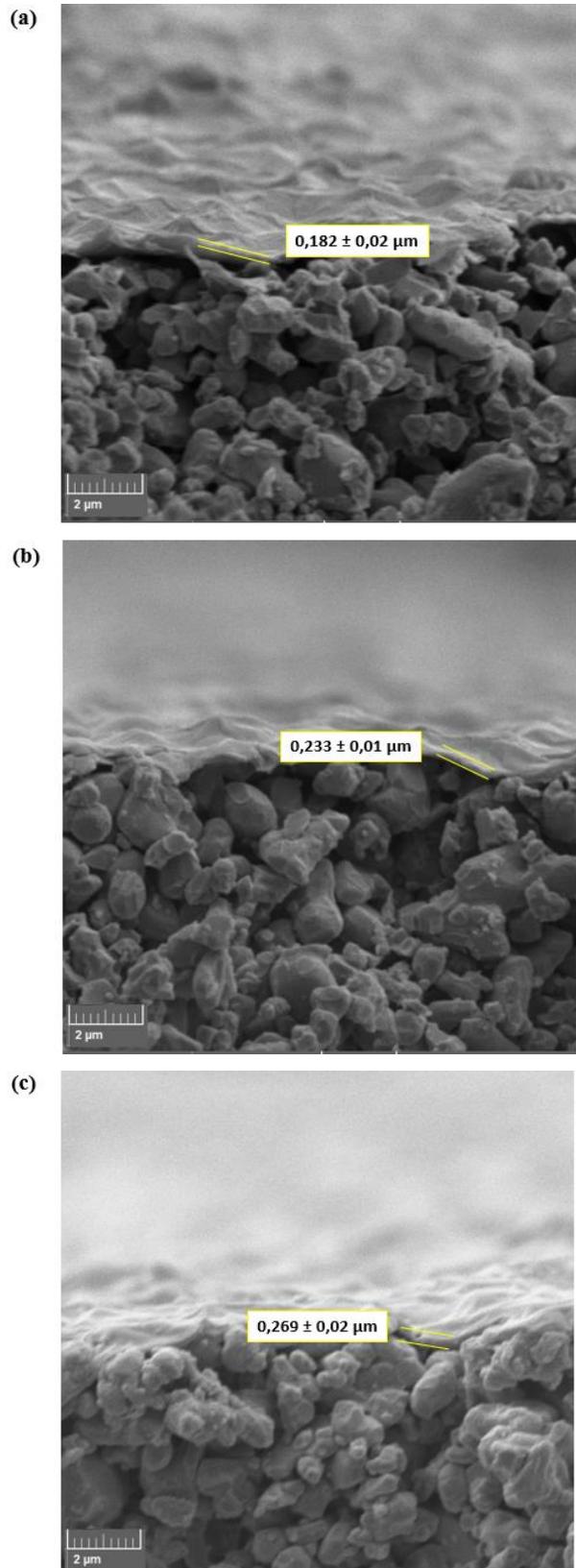
Foram também realizadas microscopias eletrônicas de varredura da superfície externa das fibras revestidas (Figura 36). Notou-se que, com o incremento de OG, os poros da superfície ficam cada vez menos aparentes, o que comprova a maior deposição do OG, que pode provocar maior impedimento ao fluxo a ser imposto posteriormente.

Figura 34 - Microscopias de força atômica da superfície da fibra oca de alumina pré-tratada com dopamina e revestida com: (a) OG/EDA 0,025 mg mL⁻¹; (b) OG/EDA 0,05 mg mL⁻¹; (c) OG/EDA 0,075 mg mL⁻¹



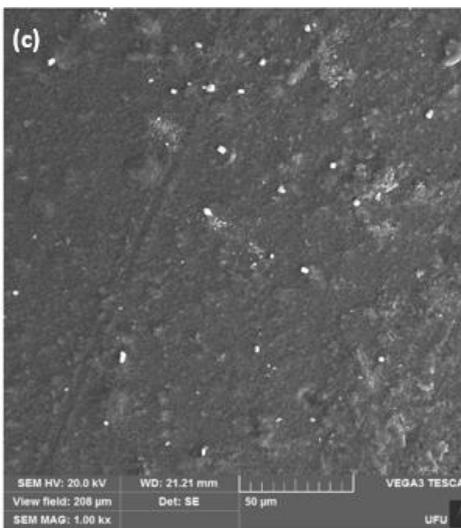
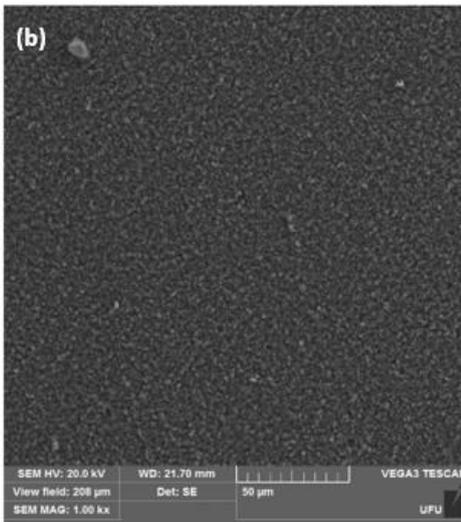
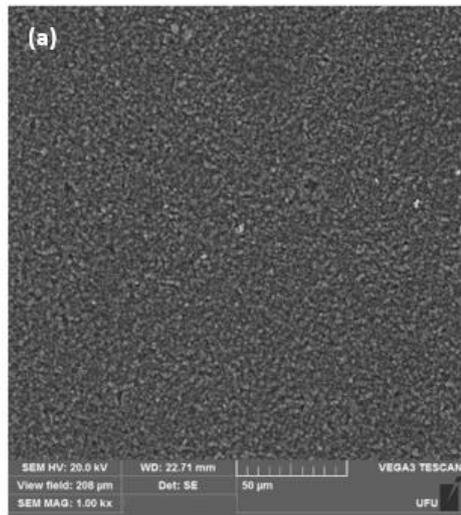
Fonte: A autora

Figura 35 - Microscopias eletrônicas de varredura das seções transversais das membranas compósitas de OG/EDA nas concentrações de: (a) OG25; (b) OG50; (c) OG75 e espessuras médias dos respectivos recobrimentos



Fonte: A autora

Figura 36 - Microscopias eletrônicas de varredura das superfícies das membranas compósitas de OG/EDA nas concentrações de: (a) OG25; (b) OG50; (c) OG75



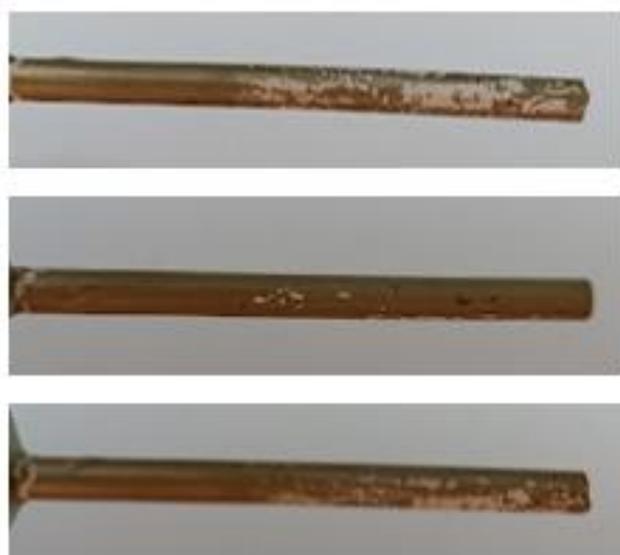
Fonte: A autora

5.3 Ensaio preliminares

Inicialmente, as fibras foram acopladas ao módulo que continha o gás e utilizava o diferencial de pressão entre os recipientes como força motriz para a passagem de água. Da forma como esse sistema foi montado o fluxo de líquido pressurizado passava de dentro para fora da fibra, como representado na Figura 15.

Assim como nos trabalhos de Zhang *et al.* (2020) e Liu *et al.* (2021), percebeu-se que o revestimento de OG soltou-se do substrato, impulsionado pela direção imposta ao fluxo. Os defeitos formados são mostrados na Figura 37.

Figura 37 – Defeitos formados na membrana de OG a partir da passagem de água de dentro para fora da fibra



Fonte: A autora

5.4 Retenção de sais

Os ensaios de retenção dos sais NaCl e Na₂SO₄ foram feitos no sistema ilustrado na Figura 24 a fim de caracterizar o potencial de retenção das membranas de OG produzidas quanto à nanofiltração. Os fluxos estabilizados do permeado das membranas OG25, OG50 e OG75 na etapa com NaCl foram de $449,18 \pm 0,40$, $33,05 \pm 0,66$ e $12,60 \pm 0,20$ L h⁻¹ m⁻², respectivamente. Já para a retenção do Na₂SO₄ esses fluxos foram de $41,37 \pm 0,44$, $10,44 \pm 0,17$ e $11,88 \pm 0,32$ L h⁻¹ m⁻². Os gráficos dos fluxos estão apresentados no Apêndice B. O maior

valor de fluxo para a membrana OG25 pode ser devido ao menor bloqueio imposto pelas camadas de OG depositadas.

Os resultados das filtrações para retenção dos sais estão apresentados na Tabela 3, em que se pode perceber que, com o incremento da concentração de OG na membrana compósita OG/EDA a retenção tende a aumentar também. A única exceção foi no caso da retenção de NaCl com a membrana compósita OG75, que pode estar relacionada à alguma condição operacional no momento do teste. Ainda em relação à retenção dos sais, tem-se que a molécula do sulfato de sódio, com massa molar de aproximadamente 142 g/mol, é maior que a de cloreto de sódio, com massa molar de aproximadamente 58 g/mol, o que pode possibilitar sua maior retenção.

Os valores obtidos para retenção desses sais são comparáveis aos valores apresentados por Hu *et al.* (2013), que ao variarem a quantidade de camadas de OG depositadas sobre um suporte de polissulfona revestido com polidopamina, obtiveram retenções de 6 a 19% para o NaCl e 26 a 46% para o Na₂SO₄.

Tabela 3 – Retenção de sais pelas membranas compósitas de OG.

Concentração de OG	Retenção de NaCl (%)	Retenção de Na ₂ SO ₄ (%)
OG25	1,63 ± 0,01	22,08 ± 0,08
OG50	7,48 ± 0,06	31,69 ± 0,15
OG75	3,81 ± 0,02	40,97 ± 0,11

Fonte: A autora.

5.5 Retenção de fármacos

As fibras ocas de alumina revestidas pelas diferentes membranas compósitas de OG/EDA foram aplicadas na filtração de efluentes sintéticos contendo fármacos. Inicialmente, as filtrações foram realizadas sob a pressão de 5 bar. A Tabela 4 apresenta os valores dos fluxos estabilizados de permeado pelas membranas OG25 (apenas para rifampicina), OG50 e OG75. Notou-se que tais fluxos não apresentaram comportamentos acordantes com o aumento da concentração de OG empregada ou com o tamanho das moléculas presentes em cada solução. Isto é, esperava-se que os fluxos estabilizados de permeado reduzissem com o aumento da espessura da membrana de OG, pelo maior bloqueio imposto pelas camadas presentes, como observado por Meng *et al.* (2018), em que o aumento gradativo do teor de OG em mg/m² na

membrana produzida, causou uma redução no fluxo superior a 99%. Meng *et al.* (2018) explicaram justamente que a espessura da camada de OG causa resistência ao transporte de água. Wei *et al.* (2016) também observaram que o fluxo resultante do processo de permeação na membrana de OG decresceu com o aumento da quantidade de OG presente na membrana e atribuiu tal resultado ao fenômeno de compactação das camadas de OG devido à pressão feita pela água.

Outra possibilidade seria que os fluxos estabilizados entre os permeados das diferentes soluções de fármacos apresentassem um decaimento com o aumento do tamanho da molécula de cada fármaco, como exposto por Ding *et al.* (2015), que também julgavam que esse fenômeno aconteceria, mas que não foi observado em seu trabalho. Uma das etapas de tal trabalho consistiu em avaliar o fluxo de permeado de quatro diferentes solventes, com moléculas de tamanhos moleculares distintos, e esperava-se que o maior fluxo fosse daquele solvente composto pela menor molécula, mas não houve o referido comportamento, atribuindo então o resultado a um possível mecanismo de difusão.

Tabela 4 - Fluxos estabilizados dos permeados por membrana a 5 bar

Fármaco	Fluxo estabilizado de permeado por membrana (L h ⁻¹ m ⁻²)		
	OG25	OG50	OG75
Rifampicina (MM= 823 g/mol)	67,63 ± 1,94	11,25 ± 0,32	18,03 ± 0,20
Propranolol (MM= 259 g/mol)	-	6,24 ± 0,05	12,28 ± 0,20
Azul de metileno (MM= 320 g/mol)	-	20,58 ± 0,76	13,98 ± 0,56

Fonte: A autora.

Posteriormente, a fim de reavaliar o comportamento dos fluxos das filtrações, utilizou-se a membrana OG75, que havia apresentado melhores resultados anteriormente, e elevou-se a pressão do sistema para 7 bar, obtendo os resultados apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Fluxos estabilizados dos permeados na membrana OG75 a 7 bar

Fármaco	Fluxo estabilizado de permeado na membrana OG75
	(L h ⁻¹ m ⁻²)
Rifampicina	15,17 ± 0,14
Propranolol	14,46 ± 0,15
Azul de metileno	13,35 ± 0,16

Fonte: A autora.

Diante dos resultados obtidos no teste a 7 bar, percebeu-se novamente que não há uma tendência entre tamanho das moléculas e o fluxo estabilizado de permeado para as membranas produzidas. Em relação ao aumento da pressão e possível aumento do fluxo de permeado, esperava-se, assim como exposto por Ding *et al.* (2015), que ao pressurizar o sistema, o fluxo resultante fosse maior sob pressões maiores. Esse comportamento foi observado para a solução de propranolol, enquanto para as outras soluções houve redução do fluxo, que pode estar relacionado ao bloqueio de poros ou compactação da membrana. Os gráficos dos fluxos a 5 bar e a 7 bar estão apresentados no Apêndice B e Apêndice C, respectivamente.

A concentração das soluções de alimentação da rifampicina nos testes com as três membranas baseou-se na concentração utilizada por Li *et al.* (2018) de 50 mg/L, havendo diluição dessas concentrações ao inserir no sistema, resultando em valores abaixo de 21 mg/L. A membrana compósita de OG/EDA com concentração de OG de 0,025 mg mL⁻¹ apresentou um valor de retenção de 14,11 ± 0,02%. A OG50 reteve 52,75 ± 9,89%, valor próximo à retenção da OG75, de 52,44 ± 7,01% e superior à retenção da OG25. Li *et al.* (2018) obtiveram um maior percentual de retenção para a rifampicina (82,67%), o que pode ser atribuído à maior concentração inicial que utilizaram da solução do fármaco e do sistema de filtração utilizado, diferente ao desse estudo, composto por uma membrana plana e polimérica revestida com OG.

A concentração inicial das soluções de alimentação de azul de metileno foi inferior a 2 mg/L, tendo em vista que, segundo Queirós (2018), mesmo em baixas concentrações, a presença de corantes em águas residuais pode interferir na quantidade de luz solar que permeia nos corpos hídricos dificultando a fotossíntese dos organismos autotróficos e impactando o meio em que estão inseridos. A OG50 reteve 14,02 ± 1,46% de azul de metileno enquanto a OG75 reteve 38,45 ± 0,86%. Eum *et al.* (2020), utilizando uma membrana de OG com espessura de 400 nm, mais espessa que as desse trabalho, obtiveram uma retenção superior a 90% para o azul de metileno, tendo filtrado uma solução inicial com concentração 5x maior que a aqui utilizada.

A concentração das soluções de alimentação de propranolol foi inferior a 1,50 mg/L. Os resultados obtidos para retenção desse fármaco por meio das membranas OG50 e OG75 foram de $6,76 \pm 1,45\%$ e $34,49 \pm 4,07\%$, respectivamente. Kong *et al.* (2020) utilizaram a concentração de 0,5 mg/L no estudo de rejeição do propranolol e obtiveram uma retenção de aproximadamente 10% em condições similares às desse trabalho.

A Tabela 6 apresenta as concentrações dos fármacos nas soluções de alimentação e de permeado utilizando as diferentes membranas propostas.

Tabela 6 – Concentrações das soluções de fármacos nas soluções de alimentação e de permeado.

Concentração (mg L ⁻¹)	Rifampicina		Propranolol		Azul de Metileno	
	Inicial	Permeado	Inicial	Permeado	Inicial	Permeado
OG25	20,41 ± 0,03	17,53 ± 0,03	-	-	-	-
OG50	16,68 ± 0,03	7,62 ± 0,03	1,47 ± 0,03	1,37 ± 0,03	1,71 ± 0,03	1,47 ± 0,03
OG75	20,91 ± 0,03	10,25 ± 0,03	0,52 ± 0,03	0,34 ± 0,03	0,73 ± 0,03	0,50 ± 0,03

Fonte: A autora.

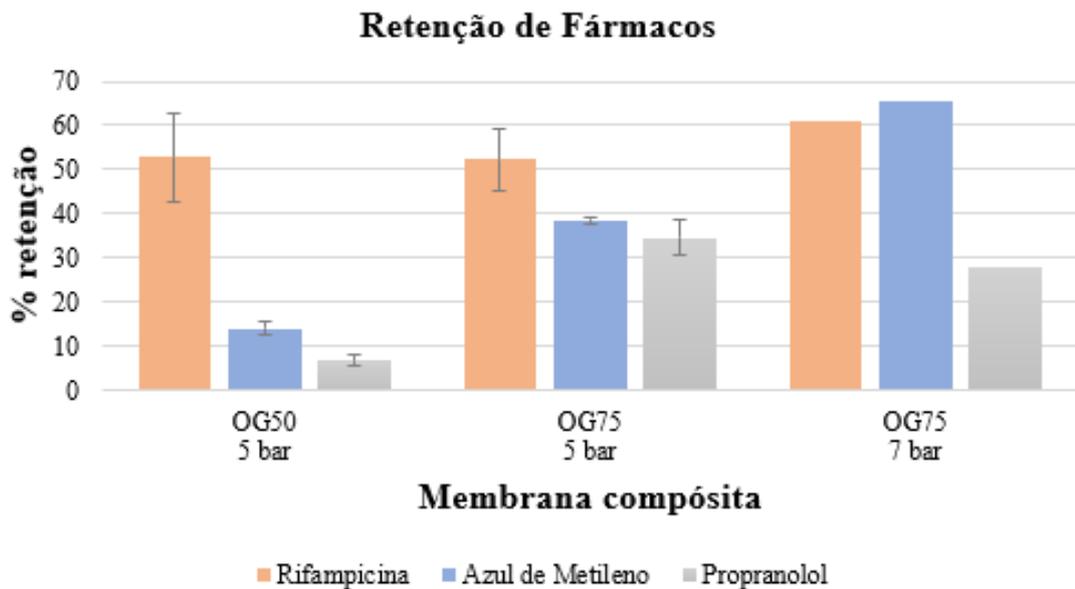
Como visto na Figura 38, sob a pressão de 5 bar a retenção das moléculas do efluente sintético de rifampicina, fármaco com peso molecular de 822,94 g/mol, mostrou-se mais expressiva que as dos demais efluentes que continham o azul de metileno, com peso molecular de 319,85 g/mol e o propranolol, com peso molecular de 295,80 g/mol. Li *et al.* (2018) atribuem esse fato ao tamanho das moléculas, que influenciam que a separação das mesmas seja feita similar a um peneiramento. Notou-se também, em geral, maior eficiência de retenção para a membrana compósita com maior concentração de OG, que pode estar atribuída ao maior bloqueio imposto pelas camadas da membrana à passagem dos solutos.

Em relação ao teste realizado sob 7 bar, para a rifampicina e para o azul de metileno houve um incremento na retenção dos fármacos, atingindo os valores percentuais de $60,92 \pm 0,21$ e $65,44 \pm 0,00$. Não se observou melhoria na retenção do propranolol, resultando em $27,91 \pm 0,11$. Apesar de não haver correspondência direta entre o aumento da pressão e todas as retenções dos fármacos, ainda se acredita que, assim como exposto no trabalho de Hu *et al.*

(2013), os principais efeitos para retenção dos fármacos são o de exclusão por tamanho e exclusão por carga.

De acordo com Huang *et al.* (2013) quando a pressão é alterada, os nanocanais formados entre as camadas de OG sofrem uma série de mudanças em sua forma, o que pode afetar as taxas de rejeição das moléculas e permeabilidade de água. Ainda segundo o grupo, normalmente, a taxa de rejeição de moléculas através de membranas nanoporosas é determinada tanto pelo mecanismo de peneiramento molecular quanto pelas interações eletrostáticas. No caso das moléculas carregadas negativamente, o peneiramento molecular pode ser o mecanismo predominante. Diante dos resultados obtidos para as retenções dos fármacos desse trabalho, acredita-se que para a molécula de rifampicina, de natureza zwitteriônica, a exclusão por tamanho é predominante. Já para as moléculas menores e com natureza catiônica, azul de metileno e propranolol, as taxas de rejeição são atribuídas à exclusão por carga, uma vez que as membranas de OG são carregadas negativamente, devido à presença dos grupos carboxila localizados nas bordas das folhas de OG, havendo assim atração eletrostática entre as moléculas a serem retidas e a membrana compósita de OG aplicada nesse trabalho.

Figura 38 - Percentual de retenção de fármacos a partir das diferentes membranas compósitas de OG/EDA



Fonte: A autora

6 CONCLUSÃO

Esse trabalho avaliou a retenção de fármacos contidos em efluentes sintéticos a partir do uso de membranas compósitas de OG/EDA com diferentes concentrações de OG depositadas via imersão à vácuo sobre fibras ocas de alumina (Al_2O_3) sinterizadas a 1400°C e pré-tratadas com dopamina. Os recobrimentos feitos sobre os substratos produzidos nesse estudo também foram analisados, qualitativamente e quantitativamente, a fim de avaliar as suas características, bem como a melhoria promovida pelo pré-tratamento sobre as fibras ocas de alumina com dopamina. As superfícies dos substratos pré-tratados mostraram-se menos rugosas, característica desejável para a deposição de novas camadas sobre as fibras ocas fabricadas. As membranas compósitas de OG/EDA tiveram suas espessuras aumentadas de acordo com o incremento na concentração de OG. Além disso, em geral, obteve-se maiores retenções utilizando as membranas compósitas com a maior concentração de OG, como esperado. Quanto aos fluxos, apesar da realização de testes para reavaliá-los, não foi encontrada uma correspondência clara entre a concentração de OG utilizada, tamanho das moléculas das soluções filtradas e pressão submetida, o que leva a crer que as membranas produzidas apresentam performance mais complexa, a ser avaliada por outras técnicas a posteriori. Entretanto, percebeu-se que mecanismo de retenção pelo tamanho das moléculas e por carga foram importantes para as filtrações dos fármacos, já que os resultados obtidos para a maior molécula, a rifampicina, foram mais expressivos, seguidos das retenções das moléculas carregadas positivamente azul de metileno e o propranolol (52%, 38%, 34%, respectivamente, utilizando a OG75 a 5 bar). Os resultados obtidos nesse trabalho mostram-se promissores para a utilização e melhoramento do sistema aqui proposto em processos terciários do tratamento de efluentes aquosos contendo fármacos.

7 ETAPAS FUTURAS

A fim de dar prosseguimento a esse estudo, pretende-se repetir as etapas de recobrimento das fibras ocas de alumina e testes de filtração a fim de se obter maiores valores de retenção e melhor análise comparativa entre os fluxos obtidos. Além disso, deseja-se realizar parcerias para efetuar análises relacionadas às membranas produzidas utilizando, por exemplo, os equipamentos de potencial zeta, XPS, FTIR para maior robustez de resultados, visando a publicação de trabalhos em revistas qualificadas.

Para trabalhos futuros relacionados a esse tema, sugere-se a avaliação de outras formas de deposição da membrana compósita de OG sobre o substrato, incluindo etapa prévia de planejamento experimental, assim como a análise de soluções aquosas mais complexas, contendo mais de um fármaco e uso de técnicas mais específicas de quantificação, como HPLC.

REFERÊNCIAS

- ABA, N. D. B. **Development of graphene oxide hollow fibre membranes for solution based applications**. . [S.l: s.n.], 2016.
- ABA, N. F. D., CHONG, J. Y., WANG, B., *et al.* "Graphene oxide membranes on ceramic hollow fibers – Microstructural stability and nanofiltration performance", **Journal of Membrane Science**, v. 484, p. 87–94, jun. 2015. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.03.001. .
- ADETAYO, A., RUNSEWE, D. "Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review", **Open Journal of Composite Materials**, v. 09, n. 02, p. 207–229, 2019. DOI: 10.4236/ojcm.2019.92012. .
- AHMAD, H., FAN, M., HUI, D. "Graphene oxide incorporated functional materials: A review", **Composites Part B: Engineering**, v. 145, p. 270–280, jul. 2018. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.02.006. .
- AQUINO, S. F. de, BRANDT, E. M. F., CHERNICHARO, C. A. de L. "Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura", **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187–204, set. 2013. DOI: 10.1590/S1413-41522013000300002. .
- AWANG CHEE, D. N., ISMAIL, A. F., AZIZ, F., *et al.* "The influence of alumina particle size on the properties and performance of alumina hollow fiber as support membrane for protein separation", **Separation and Purification Technology**, v. 250, p. 117147, nov. 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117147. .
- BELISARIO, M., BORGES, P. S., GALAZZI, R. M., *et al.* **O emprego de resíduos naturais no tratamento de efluentes contaminados com fármacos poluentes**. . [S.l: s.n.], 2009. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/277158293>.
- BESSA, L. P., FERREIRA, E. de P., CARDOSO, V. L., *et al.* "Air-sintered silicon (Si)-bonded silicon carbide (SiC) hollow fiber membranes for oil/water separation", **Journal of the European Ceramic Society**, v. 42, n. 2, p. 402–411, fev. 2022. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.025. .
- BILA, D. M., DEZOTTI, M. "Fármacos no meio ambiente", **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, ago. 2003. DOI: 10.1590/S0100-40422003000400015. .
- BOURLINOS, A. B., GOURNIS, D., PETRIDIS, D., *et al.* "Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids", **Langmuir**, v. 19, n. 15, p. 6050–6055, 1 jul. 2003. DOI: 10.1021/la026525h. .

- CHELLIAPAN, S., WILBY, T., SALLIS, P. J. "Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics", **Water Research**, v. 40, n. 3, p. 507–516, fev. 2006. DOI: 10.1016/j.watres.2005.11.020. .
- CHEN, L.-H., CHEN, Y.-R., HUANG, A., *et al.* "Nanostructure depositions on alumina hollow fiber membranes for enhanced wetting resistance during membrane distillation", **Journal of Membrane Science**, v. 564, p. 227–236, out. 2018. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.07.011. .
- CHEN, Z., WANG, H., CHEN, Z., *et al.* "Performance and model of a full-scale up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) to treat the pharmaceutical wastewater containing 6-APA and amoxicillin", **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 905–913, jan. 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.106. .
- CHONG, W. S., GAN, S. X., AL-TUWIRIT, H. M., *et al.* "Nanolitre solution drop-casting for selective area graphene oxide coating on planar surfaces", **Materials Chemistry and Physics**, v. 249, p. 122970, jul. 2020. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.122970. .
- CIKCIKOGLU YILDIRIM, N., SERDAR, O., BASARAN, S. "The use of *Gammarus pulex* as a model organism for ecotoxicological assessment of ibuprofen and propranolol at environmental relevant concentrations", **International Journal of Environmental Health Research**, v. 32, n. 11, p. 2385–2395, 2 nov. 2022. DOI: 10.1080/09603123.2021.1967888. .
- DEEGAN, A. M., SHAIK, B., NOLAN, K., *et al.* "Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies", **Int. J. Environ. Sci. Tech**, v. 8, n. 3, p. 649–666, 2011. .
- DERAKHSHESHPOOR, R., HOMAYOONFAL, M., AKBARI, A., *et al.* **Amoxicillin separation from pharmaceutical wastewater by high permeability polysulfone nanofiltration membrane.** . [S.l.: s.n.], 2013. Disponível em: <http://www.ijehse.com/content/11/1/9>.
- DIMIEV, A. M., EIGLER, S. **Graphene Oxide.** [S.l.], Wiley, 2016.
- DING, R., ZHANG, H., LI, Y., *et al.* "Graphene oxide-embedded nanocomposite membrane for solvent resistant nanofiltration with enhanced rejection ability", **Chemical Engineering Science**, v. 138, p. 227–238, dez. 2015. DOI: 10.1016/j.ces.2015.08.019. .
- DREYER, D. R., MILLER, D. J., FREEMAN, B. D., *et al.* "Elucidating the Structure of Poly(dopamine)", **Langmuir**, v. 28, n. 15, p. 6428–6435, 17 abr. 2012. DOI: 10.1021/la204831b. .
- DREYER, D. R., PARK, S., BIELAWSKI, C. W., *et al.* "The chemistry of graphene oxide", **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010. DOI: 10.1039/B917103G. .

- DUARTE, F. da S., MELO, A. L. M. dos S., FERRO, A. de B., *et al.* "Magnetic Zinc Oxide/Manganese Ferrite Composite for Photodegradation of the Antibiotic Rifampicin", **Materials**, v. 15, n. 22, p. 8185, 18 nov. 2022. DOI: 10.3390/ma15228185. .
- DUARTE, J. L. da S., SOLANO, A. M. S., ARGUELHO, M. L. P. M., *et al.* "Evaluation of treatment of effluents contaminated with rifampicin by Fenton, electrochemical and associated processes", **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, p. 250–257, abr. 2018. DOI: 10.1016/j.jwpe.2018.02.012. .
- EBELE, A. J., ABOU-ELWAFI ABDALLAH, M., HARRAD, S. "Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment", **Emerging Contaminants**, v. 3, n. 1, p. 1–16, mar. 2017. DOI: 10.1016/j.emcon.2016.12.004. .
- ENIOLA, J. O., KUMAR, R., BARAKAT, M. A., *et al.* "A review on conventional and advanced hybrid technologies for pharmaceutical wastewater treatment", **Journal of Cleaner Production**, v. 356, p. 131826, jul. 2022. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131826. .
- EUM, K., KIM, D. W., CHOI, Y., *et al.* "Assembly of Graphene Oxide Nanosheets on Diamine-Treated PVDF Hollow Fiber as Nanofiltration Membranes", **ACS Applied Polymer Materials**, v. 2, n. 9, p. 3859–3866, 11 set. 2020. DOI: 10.1021/acsapm.0c00558. .
- FATHIZADEH, M., TIEN, H. N., KHIVANTSEV, K., *et al.* "Printing ultrathin graphene oxide nanofiltration membranes for water purification", **J. Mater. Chem. A**, v. 5, n. 39, p. 20860–20866, 2017. DOI: 10.1039/C7TA06307E. .
- FERREIRA, E. da S. B., FERREIRA, R. da S. B., LUNA, C. B. B., *et al.* "Membranas de fibra oca de diversos materiais e suas aplicações", **Research, Society and Development**, v. 10, n. 1, p. e55910111206, 11 fev. 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i1.11206. .
- FERREIRA, E. de P. **Produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca utilizando pentóxido de nióbio**. 2018. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. DOI: 10.14393/ufu.di.2018.1175.
- FREITAS, M. S. de, TOMA, W., PUSCEDDU, F. H., *et al.* "Avaliação ecotoxicológica de medicamentos tuberculostáticos: Concentrações Ambientais Estimadas e efeitos biológicos em *Daphnia similis* e *Echinometra lucunter*.", **Research, Society and Development**, v. 10, n. 5, p. e42310514825, 12 maio 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i5.14825. .
- GADIPELLY, C., PÉREZ-GONZÁLEZ, A., YADAV, G. D., *et al.* "Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 29, p. 11571–11592, 23 jul. 2014. DOI: 10.1021/IE501210J/ASSET/IMAGES/MEDIUM/IE-2014-01210J_0011.GIF. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie501210j>. Acesso em: 25 out. 2022.

- GARCÍA-FERNÁNDEZ, L., WANG, B., GARCÍA-PAYO, M. C., *et al.* "Morphological design of alumina hollow fiber membranes for desalination by air gap membrane distillation", **Desalination**, v. 420, p. 226–240, out. 2017. DOI: 10.1016/j.desal.2017.07.021. .
- GOH, K., SETIAWAN, L., WEI, L., *et al.* "Graphene oxide as effective selective barriers on a hollow fiber membrane for water treatment process", **Journal of Membrane Science**, v. 474, p. 244–253, jan. 2015. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.09.057. .
- GUO, Y., QI, P. S., LIU, Y. Z. "A Review on Advanced Treatment of Pharmaceutical Wastewater", **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 63, p. 012025, maio 2017. DOI: 10.1088/1755-1315/63/1/012025. .
- HAKAMI, M. W., ALKHUHDHRI, A., AL-BATTY, S., *et al.* "Ceramic Microfiltration Membranes in Wastewater Treatment: Filtration Behavior, Fouling and Prevention", **Membranes**, v. 10, n. 9, p. 248, 22 set. 2020. DOI: 10.3390/membranes10090248. .
- HENRIQUE, D. C. **Conchas de Mytella falcata calcinadas como adsorvente alternativo para remoção eficiente do antibiótico rifampicina de soluções aquosas.** 2020. 2020.
- HOWES, B. D., GUERRINI, L., SANCHEZ-CORTES, S., *et al.* "The influence of pH and anions on the adsorption mechanism of rifampicin on silver colloids", **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, n. 7, p. 859–864, jul. 2007. DOI: 10.1002/jrs.1727. .
- HU, M., MI, B. "Enabling Graphene Oxide Nanosheets as Water Separation Membranes", **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 8, p. 3715–3723, 16 abr. 2013. DOI: 10.1021/es400571g. .
- HUANG, H., SONG, Z., WEI, N., *et al.* "Ultrafast viscous water flow through nanostrand-channelled graphene oxide membranes", **Nature Communications**, v. 4, n. 1, p. 2979, 19 dez. 2013. DOI: 10.1038/ncomms3979. .
- HUANG, J.-Q., ZHUANG, T.-Z., ZHANG, Q., *et al.* "Permselective Graphene Oxide Membrane for Highly Stable and Anti-Self-Discharge Lithium–Sulfur Batteries", **ACS Nano**, v. 9, n. 3, p. 3002–3011, 24 mar. 2015. DOI: 10.1021/nn507178a. .
- IANCU, V.-I., RADU, G.-L., SCUTARIU, R. "A new analytical method for the determination of beta-blockers and one metabolite in the influents and effluents of three urban wastewater treatment plants", **Analytical Methods**, v. 11, n. 36, p. 4668–4680, 2019. DOI: 10.1039/C9AY01597C. .
- IBRAHIM, A. F. M., LIN, Y. S. "Synthesis of graphene oxide membranes on polyester substrate by spray coating for gas separation", **Chemical Engineering Science**, v. 190, p. 312–319, nov. 2018. DOI: 10.1016/j.ces.2018.06.031. .

- INHÃES, A. S., GOMES, J. B., SAMPAIO, P. G., *et al.* "Partition of atenolol and propranolol tablets and its possible implication in their therapeutic effect.", **Scientific Electronic Archives**, v. 9, p. 100–108, 2016. .
- JIA, F., XIAO, X., NASHALIAN, A., *et al.* "Advances in graphene oxide membranes for water treatment", **Nano Research**, v. 15, n. 7, p. 6636–6654, 18 jul. 2022. DOI: 10.1007/s12274-022-4273-y. .
- JIN, X., SHAN, J., WANG, C., *et al.* "Rejection of pharmaceuticals by forward osmosis membranes", **Journal of Hazardous Materials**, v. 227–228, p. 55–61, 15 ago. 2012. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2012.04.077. . Acesso em: 26 out. 2022.
- JUNAIDI, N. F. D., OTHMAN, N. H., FUZIL, N. S., *et al.* "Recent development of graphene oxide-based membranes for oil–water separation: A review", **Separation and Purification Technology**, v. 258, p. 118000, mar. 2021. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.118000. .
- KHAN, I., SAEED, K., ZEKKER, I., *et al.* "Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation", **Water**, v. 14, n. 2, p. 242, 14 jan. 2022. DOI: 10.3390/w14020242. .
- KHAN, M. R., KHAN, M. A., ALOTHMAN, Z. A., *et al.* "Quantitative determination of methylene blue in environmental samples by solid-phase extraction and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry: a green approach", **RSC Adv.**, v. 4, n. 64, p. 34037–34044, 2014. DOI: 10.1039/C4RA03504F. .
- KONG, F., LIU, Q., DONG, L., *et al.* "Rejection of pharmaceuticals by graphene oxide membranes: Role of crosslinker and rejection mechanism", **Journal of Membrane Science**, v. 612, p. 118338, out. 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118338. .
- KRISHNA MOORTHY, A., GOVINDARAJAN RATHI, B., SHUKLA, S. P., *et al.* "Acute toxicity of textile dye Methylene blue on growth and metabolism of selected freshwater microalgae", **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 82, p. 103552, fev. 2021. DOI: 10.1016/j.etap.2020.103552. .
- KWON, O., CHOI, Y., CHOI, E., *et al.* "Fabrication Techniques for Graphene Oxide-Based Molecular Separation Membranes: Towards Industrial Application", **Nanomaterials**, v. 11, n. 3, p. 757, 17 mar. 2021. DOI: 10.3390/nano11030757. .
- LAPARA, T. M., NAKATSU, C. H., PANTEA, L. M., *et al.* "Aerobic Biological Treatment of a Pharmaceutical Wastewater:: Effect of Temperature on COD Removal and Bacterial Community Development", **Water Research**, v. 35, n. 18, p. 4417–4425, 1 dez. 2001. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00178-6. . Acesso em: 26 out. 2022.

- LEE, H., DELLATORE, S. M., MILLER, W. M., *et al.* "Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings", **Science**, v. 318, n. 5849, p. 426–430, 19 out. 2007. DOI: 10.1126/science.1147241. .
- LI, B., CUI, Y., JAPIP, S., *et al.* "Graphene oxide (GO) laminar membranes for concentrating pharmaceuticals and food additives in organic solvents", **Carbon**, v. 130, p. 503–514, abr. 2018. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.01.040. .
- LI, P., LI, Y.-X., WU, Y.-Z., *et al.* "Thin-film nanocomposite NF membrane with GO on macroporous hollow fiber ceramic substrate for efficient heavy metals removal", **Environmental Research**, v. 197, p. 111040, jun. 2021. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111040. .
- LI, X., YOUNAS, M., REZAKAZEMI, M., *et al.* "A review on hollow fiber membrane module towards high separation efficiency: Process modeling in fouling perspective", **Chinese Chemical Letters**, v. 33, n. 8, p. 3594–3602, ago. 2022. DOI: 10.1016/j.ccllet.2021.10.044. .
- LI, Z., YANG, P. "Review on Physicochemical, Chemical, and Biological Processes for Pharmaceutical Wastewater", **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 113, p. 012185, fev. 2018. DOI: 10.1088/1755-1315/113/1/012185. .
- LIMA, D. R. S., TONUCCI, M. C., LIBÂNIO, M., *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, dez. 2017. DOI: 10.1590/s1413-41522017165207. .
- LIMA, C. M. de. **Influência do tamanho de partículas sólidas de isoniazida, rifampicina e hidroxipropilmetilcelulose na liberação dos fármacos, a partir de sistemas matriciais.** 2001. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001. DOI: 10.11606/D.9.2001.tde-08052015-115321. .
- LIU, Q.-T., WILLIAMS, T. D., CUMMING, R. I., *et al.* "COMPARATIVE AQUATIC TOXICITY OF PROPRANOLOL AND ITS PHOTODEGRADED MIXTURES: ALGAE AND ROTIFER SCREENING", **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 28, n. 12, p. 2622, 2009. DOI: 10.1897/09-071.1. .
- LIU, W., LI, R., LIU, J., *et al.* "Nacre-like ultra-robust supramolecular-functionalized graphene oxide membrane for bifunctional separation", **Carbon**, v. 184, p. 618–626, out. 2021. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.08.068. .
- MAGALHÃES, F. **Production of kaolin hollow fiber membranes towards different applications: bacteria removal and pectin purification.** 2022. Universidade Federal de Uberlândia, 2022. DOI: 10.14393/ufu.te.2022.118. .

- MAHALINGAM, D. K., FALCA, G., UPADHYA, L., *et al.* "Spray-coated graphene oxide hollow fibers for nanofiltration", **Journal of Membrane Science**, v. 606, p. 118006, jul. 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118006. .
- MANSOORI, S., DAVARNEJAD, R., MATSUURA, T., *et al.* "Membranes based on non-synthetic (natural) polymers for wastewater treatment", **Polymer Testing**, v. 84, p. 106381, 1 abr. 2020. DOI: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2020.106381. . Acesso em: 26 out. 2022.
- MENG, N., ZHAO, W., SHAMSAEI, E., *et al.* "A low-pressure GO nanofiltration membrane crosslinked via ethylenediamine", **Journal of Membrane Science**, v. 548, p. 363–371, fev. 2018. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.11.044. .
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Relação Nacional de Medicamentos Essenciais 2022**. . Brasília, [s.n.], 2022. Disponível em: <https://www.conass.org.br/wp-content/uploads/2022/01/RENAME-2022.pdf>.
- MONTAGNER, C. C., VIDAL, C., ACAYABA, R. "Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios", **Química Nova**, 11 jul. 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20170091. .
- MORELOS-GOMEZ, A., CRUZ-SILVA, R., MURAMATSU, H., *et al.* "Effective NaCl and dye rejection of hybrid graphene oxide/graphene layered membranes", **Nature Nanotechnology**, v. 12, n. 11, p. 1083–1088, 28 nov. 2017. DOI: 10.1038/nnano.2017.160. .
- MU, Z., LIU, D., LV, J., *et al.* "Insight into the highly efficient adsorption towards cationic methylene blue dye with a superabsorbent polymer modified by esterified starch", **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108425, out. 2022. DOI: 10.1016/j.jece.2022.108425. .
- MULROY, A. "When the Cure Is the Problem", **Water Environment & Technology**, v. 13, p. 32–36, fev. 2001. Disponível em: <https://www.jstor.org/stable/24668610>. Acesso em: 25 out. 2022.
- NAGY, E., "Membrane Materials, Structures, and Modules". **Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer**, [S.l.], Elsevier, 2019. p. 11–19. DOI: 10.1016/B978-0-12-813722-2.00002-9.
- NASEER, A., HUSSAIN, A., ASLAM, B., *et al.* "Vitamin E and selenium attenuate hepatotoxicity, nephrotoxicity and oxidative stress induced by rifampicin in rabbits", **Pakistan Veterinary Journal**, v. 40, n. 3, p. 277–282, 2020. DOI: 10.29261/pakvetj/2020.026. .
- NEGARESTANI, M., LASHKARI, A., KHADIR, A., *et al.*, "Removal of Rifampin by Luffa: A Pharmaceutical Potential in Producing Dye in Water". [S.l.: s.n.], 2021. p. 209–229. DOI: 10.1007/978-981-16-2892-4_9.

OBOTEY EZUGBE, E., RATHILAL, S. "Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review", **Membranes**, v. 10, n. 5, p. 89, 30 abr. 2020. DOI: 10.3390/membranes10050089.

OLIVEIRA, M., FRIHLING, B. E. F., VELASQUES, J., *et al.* "Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants: Occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment", **Science of The Total Environment**, v. 705, p. 135568, 25 fev. 2020. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2019.135568. . Acesso em: 25 out. 2022.

PARK, J. H., PARK, J. M. "Electrophoretic deposition of graphene oxide on mild carbon steel for anti-corrosion application", **Surface and Coatings Technology**, v. 254, p. 167–174, set. 2014. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.007. .

PARK, Y., CHOI, Y., CHOI, J., *et al.* "Comparison of scale formation between inside-out and outside-in hollow fiber membrane distillation (MD) modules when concentrating hyper saline feed solutions", **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 157, p. 372–382, 2019. DOI: 10.5004/dwt.2019.24357. .

PAVINATTO, A., SOARES, A. C., TORRES, B. B. M., "Filmes Drop-Casting e Dip-Coating". **Nanotecnologia Aplicada a Polímeros**, [S.l.], Editora Blucher, 2022. p. 303–326. DOI: 10.5151/9786555502527-09.

QUADRA, G. R., LI, Z., BARROS, N., *et al.* "Micropollutants in four Brazilian water reservoirs", **Limnologica**, v. 90, p. 125902, set. 2021. DOI: 10.1016/j.limno.2021.125902. .

QUEIRÓS, M. V. A. **Uso de hidrogéis compósitos à base de acrilamida, acrilato e bentonita para remoção do corante catiônico azul de metileno**. 2018. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

REAL, L. R. **Descoloração do azul de metileno por processo fotocatalítico utilizando o sistema Nb₂O₅/UV**. 2019. 2019.

REHMAN, M. S. U., RASHID, N., ASHFAQ, M., *et al.* "Global risk of pharmaceutical contamination from highly populated developing countries", **Chemosphere**, v. 138, p. 1045–1055, nov. 2015. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.02.036. .

REIS, E. O., FOUREAUX, A. F. S., RODRIGUES, J. S., *et al.* "Occurrence, removal and seasonal variation of pharmaceuticals in Brazilian drinking water treatment plants", **Environmental Pollution**, v. 250, p. 773–781, jul. 2019. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.04.102.

RIBEIRO, S. **Separação de gases por membranas de fibra oca revestida com nanopartículas de óxido de grafeno**. 2022. Universidade Federal de Uberlândia, 2022. DOI: 10.14393/ufu.te.2022.315.

RIBEIRO, S. R. F. L., BESSA, L. P., CARDOSO, V. L., *et al.* "Enhanced hydrogen permeance through graphene oxide membrane deposited on asymmetric spinel hollow fiber substrate", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 16, p. 9616–9626, fev. 2022. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.01.049. .

RODRIGUES, K. L. T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação simultânea de microcontaminantes emergentes em águas superficiais por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto , 2012.

SANGUANSAK, Y., SRIMUK, P., KRITTAYAVATHANANON, A., *et al.* "Permselective properties of graphene oxide and reduced graphene oxide electrodes", **Carbon**, v. 68, p. 662–669, mar. 2014. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.11.047. .

SAUVÉ, S., DESROSIERS, M. "A review of what is an emerging contaminant", **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p. 15, 26 dez. 2014. DOI: 10.1186/1752-153X-8-15. .

SCHRENK, S., BOSCOLO, E. "A transcription factor is the target of propranolol treatment in infantile hemangioma", **Journal of Clinical Investigation**, v. 132, n. 3, 1 fev. 2022. DOI: 10.1172/JCI156863. .

SCHUHMANN, S., SCHORK, N., BELLER, K., *et al.* "In-situ characterization of deposits in ceramic hollow fiber membranes by compressed sensing RARE-MRI", **AIChE Journal**, v. 64, n. 11, p. 4039–4046, nov. 2018. DOI: 10.1002/aic.16201. .

SELATILE, M. K., RAY, S. S., OJIJO, V., *et al.* "Recent developments in polymeric electrospun nanofibrous membranes for seawater desalination", **RSC Advances**, v. 8, n. 66, p. 37915–37938, 2018. DOI: 10.1039/C8RA07489E. .

SHI, X., LEONG, K. Y., NG, H. Y. "Anaerobic treatment of pharmaceutical wastewater: A critical review", **Bioresource Technology**, v. 245, p. 1238–1244, 1 dez. 2017. DOI: 10.1016/J.BIORTECH.2017.08.150. . Acesso em: 26 out. 2022.

SILVA, C. L. de M., RIBEIRO, S. R. F. L., TERRA, N. M., *et al.* "Improved hydrogen permeation through thin Pd/Al₂O₃ composite membranes with graphene oxide as intermediate layer", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 43, p. 22990–23005, set. 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.117. .

SILVA, R. B. F. da. **Obtenção de óxidos mistos de cério e ferro pela decomposição térmica de 8-hidroquinolinatos para degradação fotocatalítica de propranolol**. 2022. 2022.

TERRA, N. M., LEMOS, C. O. T., SILVA, F. B. da, *et al.* "Characterisation of asymmetric alumina hollow fibres: application for hydrogen permeation in composite membranes",

Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 33, n. 3, p. 567–576, set. 2016. DOI: 10.1590/0104-6632.20160333s20150074. .

TERRA, Natália Mazzarioli, MADRONA, G. S., FERREIRA, F. B., *et al.* "High Performance of Asymmetric Alumina Hollow Fiber Membranes for the Clarification of Genipap (*Genipa americana* L.) Fruit Extract", **Food and Bioprocess Technology**, v. 12, n. 1, p. 27–38, 5 jan. 2019. DOI: 10.1007/s11947-018-2185-3. .

WAGSTAFF, A., LAWTON, L. A., PETRIE, B. "Polyamide microplastics in wastewater as vectors of cationic pharmaceutical drugs", **Chemosphere**, v. 288, p. 132578, fev. 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132578. .

WANG, M., DUONG, L. D., OH, J.-S., *et al.* "Large-Area, Conductive and Flexible Reduced Graphene Oxide (RGO) Membrane Fabricated by Electrophoretic Deposition (EPD)", **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 3, p. 1747–1753, 12 fev. 2014. DOI: 10.1021/am404719u. .

WANG, Z., WEI, Y.-M., XU, Z.-L., *et al.* "Preparation, characterization and solvent resistance of γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃ inorganic hollow fiber nanofiltration membrane", **Journal of Membrane Science**, v. 503, p. 69–80, abr. 2016. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.12.039. .

WEI, X., BAO, X., WU, J., *et al.* "Typical pharmaceutical molecule removal behavior from water by positively and negatively charged composite hollow fiber nanofiltration membranes", **RSC Advances**, v. 8, n. 19, p. 10396–10408, 2018. DOI: 10.1039/C8RA00519B. .

WEI, X., HUANG, J., CAO, S., *et al.* "Preparation of graphene oxide/polyamide composite nanofiltration membranes for enhancing stability and separation efficiency", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 40, p. 50902, 20 out. 2021. DOI: 10.1002/app.50902. .

WEI, Y., ZHANG, Y., GAO, X., *et al.* "Declining flux and narrowing nanochannels under wrinkles of compacted graphene oxide nanofiltration membranes", **Carbon**, v. 108, p. 568–575, nov. 2016. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.07.056. .

XU, J., SUN, H., ZHANG, Y., *et al.* "Occurrence and enantiomer profiles of β -blockers in wastewater and a receiving water body and adjacent soil in Tianjin, China", **Science of The Total Environment**, v. 650, p. 1122–1130, fev. 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.086. .

XU, K., FENG, B., ZHOU, C., *et al.* "Synthesis of highly stable graphene oxide membranes on polydopamine functionalized supports for seawater desalination", **Chemical Engineering Science**, v. 146, p. 159–165, jun. 2016. DOI: 10.1016/j.ces.2016.03.003. .

YEH, C.-N., RAIDONGIA, K., SHAO, J., *et al.* "On the origin of the stability of graphene oxide membranes in water", **Nature Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 166–170, 5 fev. 2015. DOI: 10.1038/nchem.2145. .

YU, H., ZHANG, B., BULIN, C., *et al.* "High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method", **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 36143, 3 dez. 2016. DOI: 10.1038/srep36143. .

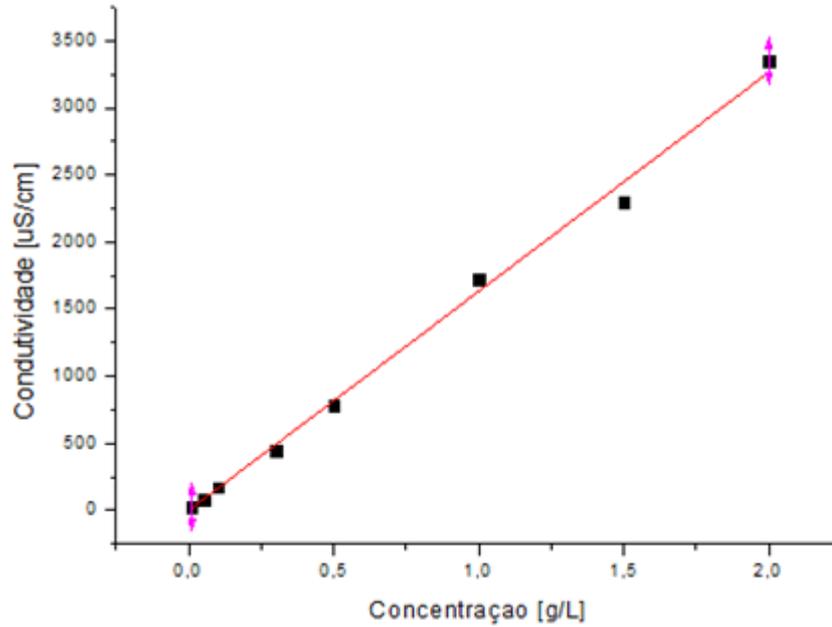
ZHANG, M., MAO, Y., LIU, G., *et al.* "Molecular Bridges Stabilize Graphene Oxide Membranes in Water", **Angewandte Chemie**, v. 132, n. 4, p. 1706–1712, 20 jan. 2020. DOI: 10.1002/ange.201913010. .

ZHANG, Y., ZHANG, S., GAO, J., *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, out. 2016. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.05.035. .

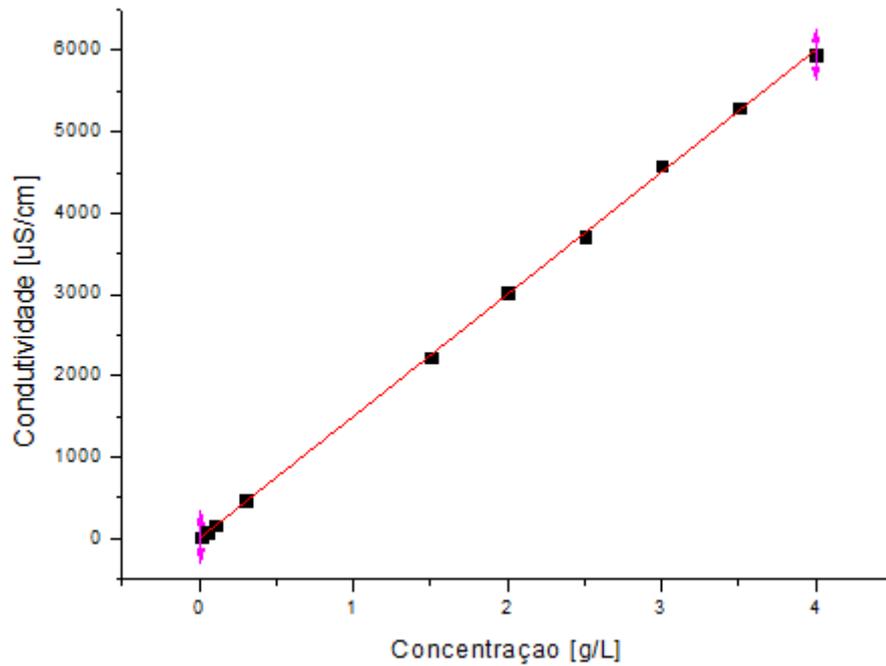
ZHOU, F., TIEN, H. N., DONG, Q., *et al.* "Ultrathin, ethylenediamine-functionalized graphene oxide membranes on hollow fibers for CO₂ capture", **Journal of Membrane Science**, v. 573, p. 184–191, 1 mar. 2019. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.11.080. .

ZHOU, F., TIEN, H. N., XU, W. L., *et al.* "Ultrathin graphene oxide-based hollow fiber membranes with brush-like CO₂-philic agent for highly efficient CO₂ capture", **Nature Communications**, v. 8, n. 1, 1 dez. 2017. DOI: 10.1038/s41467-017-02318-1. .

APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO

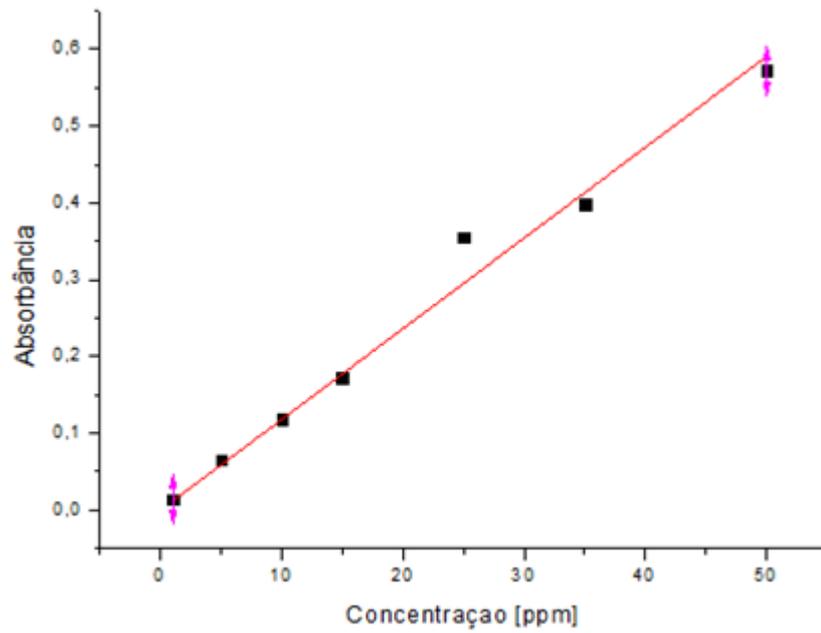
Gráfico A.1 – Curva de calibração $\text{NaCl}_{(aq)}$ 

Fonte: A autora

Gráfico A.2 – Curva de calibração $\text{Na}_2\text{SO}_{4(aq)}$ 

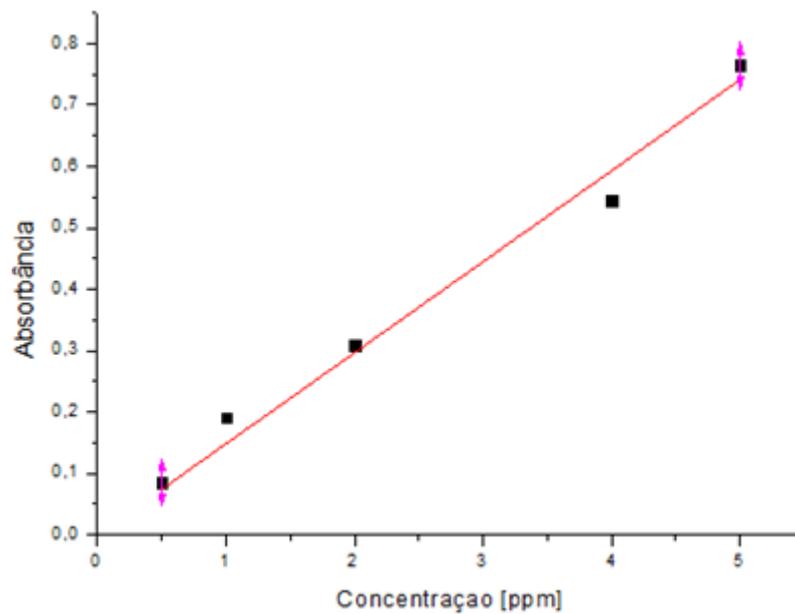
Fonte: A autora

Gráfico A.3 – Curva Padrão de concentração da rifampicina



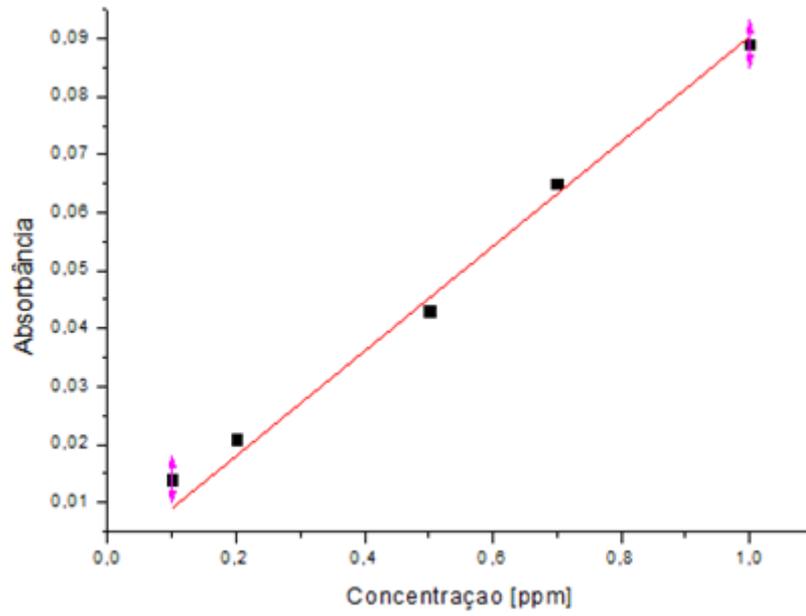
Fonte: A autora

Gráfico A.4 – Curva Padrão de calibração do azul de metileno



Fonte: A autora

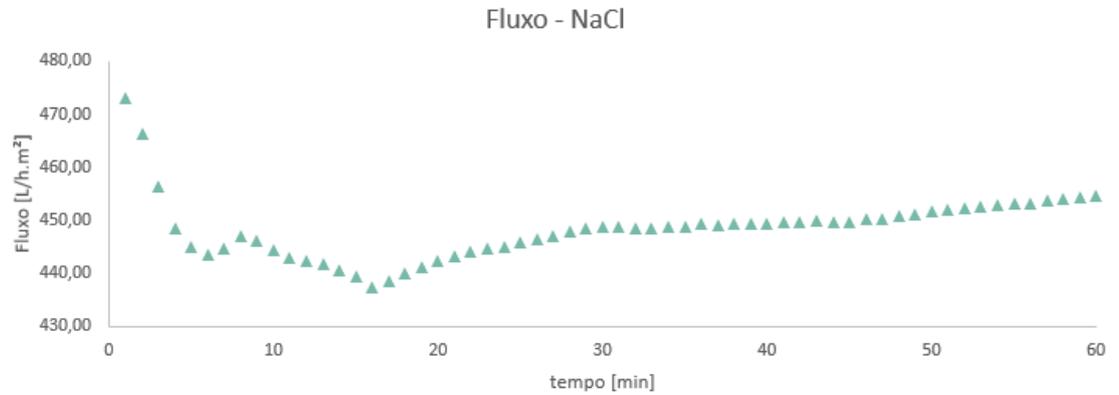
Gráfico A.5 – Curva Padrão de calibração do propranolol



Fonte: A autora

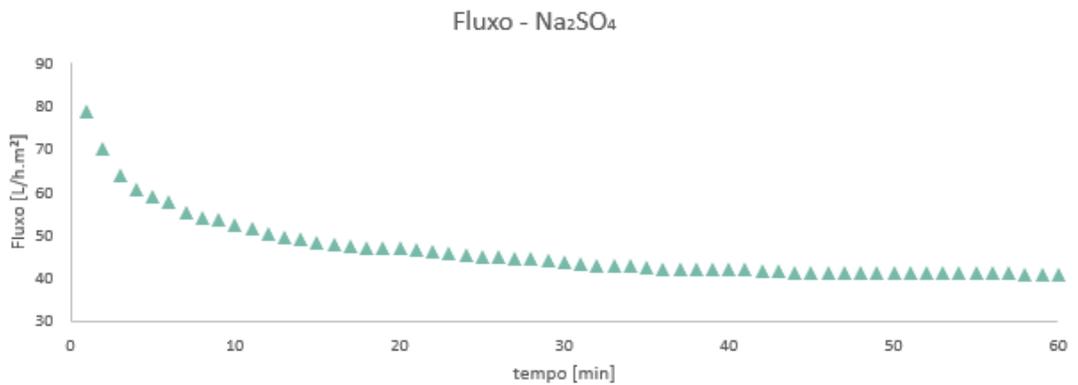
APÊNDICE B – GRÁFICOS DOS FLUXOS DE PERMEADO A 5 BAR

Gráfico B.1 – Fluxo de permeado da membrana OG25 na etapa de retenção do NaCl



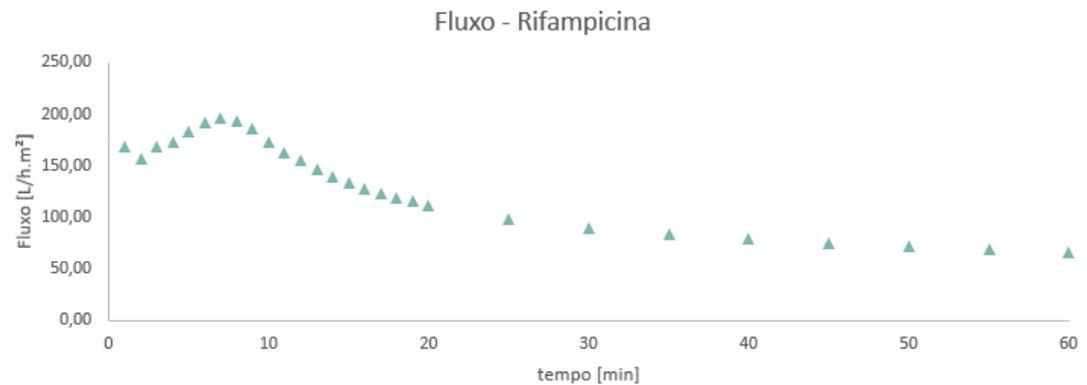
Fonte: A autora

Gráfico B.2 – Fluxo de permeado da membrana OG25 na etapa de retenção do Na₂SO₄



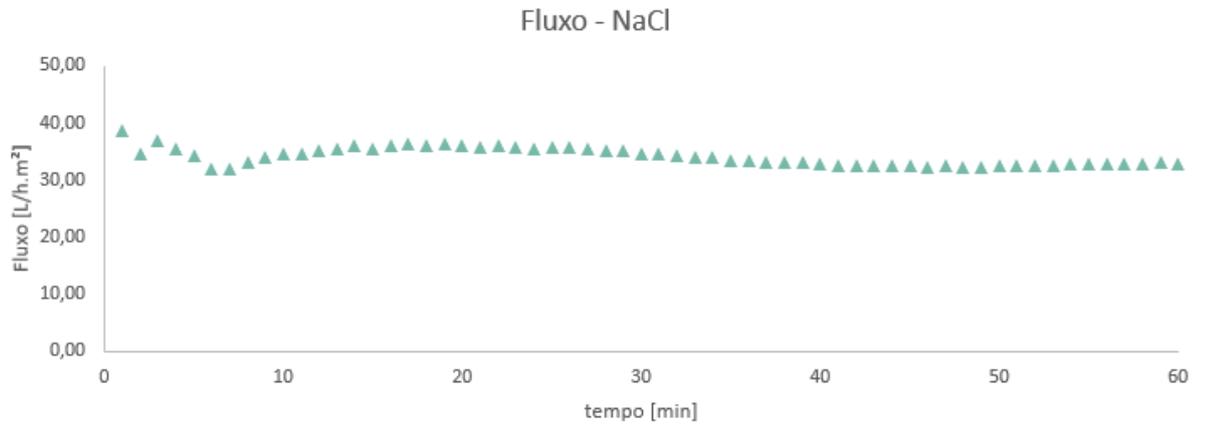
Fonte: A autora

Gráfico B.3 – Fluxo de permeado da membrana OG25 na etapa de retenção da Rifampicina

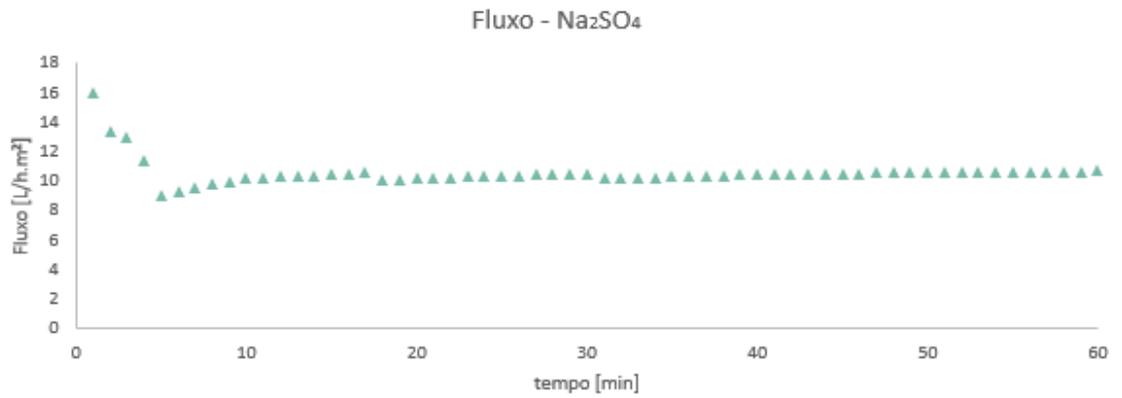


Fonte: A autora

Gráfico B.4 – Fluxo de permeado da membrana OG50 na etapa de retenção do NaCl

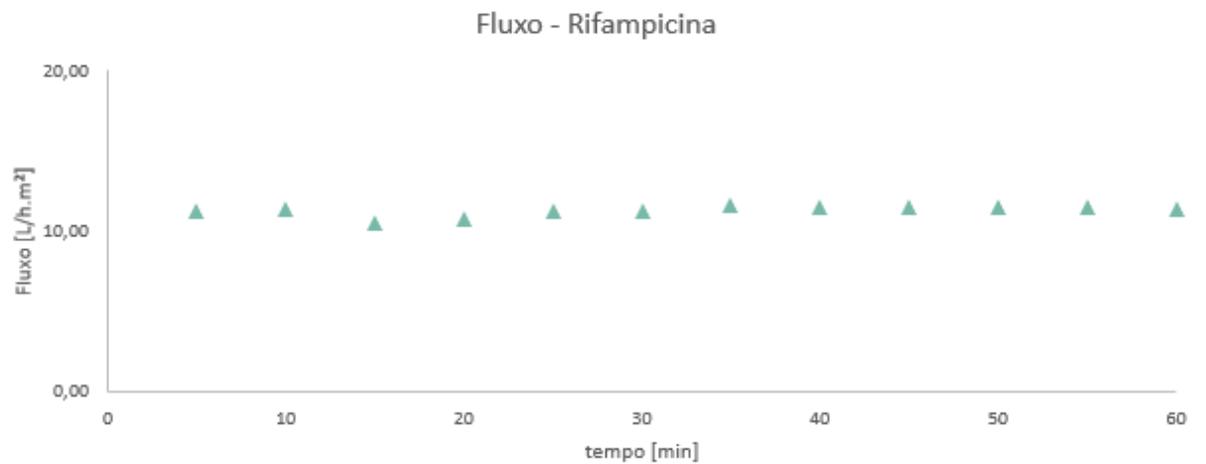


Fonte: A autora

Gráfico B.5 – Fluxo de permeado da membrana OG50 na etapa de retenção do Na₂SO₄

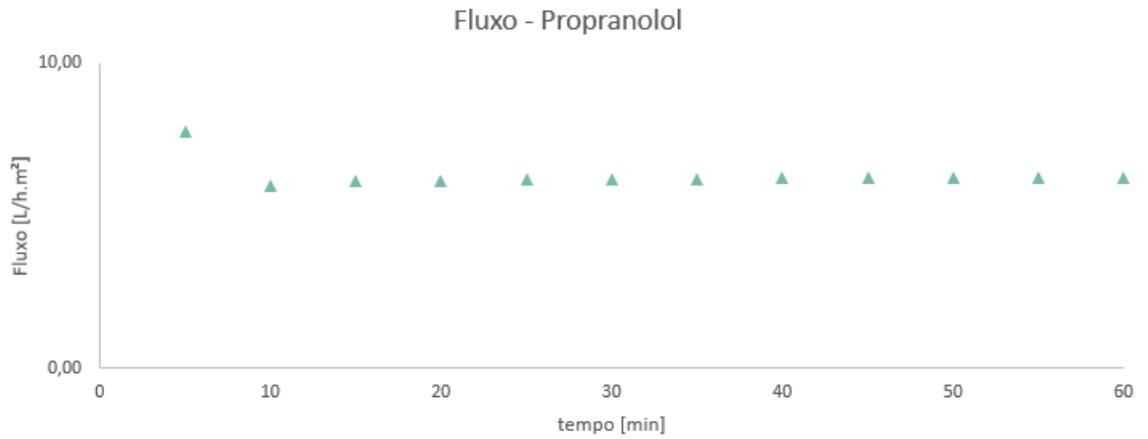
Fonte: A autora

Gráfico B.6 – Fluxo de permeado da membrana OG50 na etapa de retenção da Rifampicina



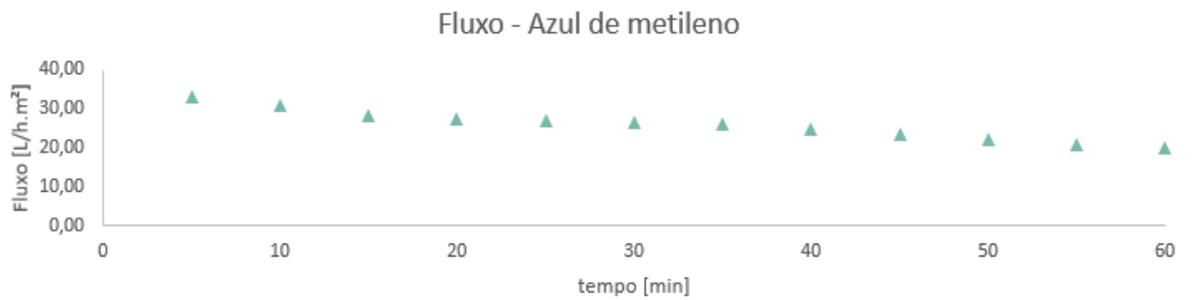
Fonte: A autora

Gráfico B.7 – Fluxo de permeado da membrana OG50 na etapa de retenção do Propranolol



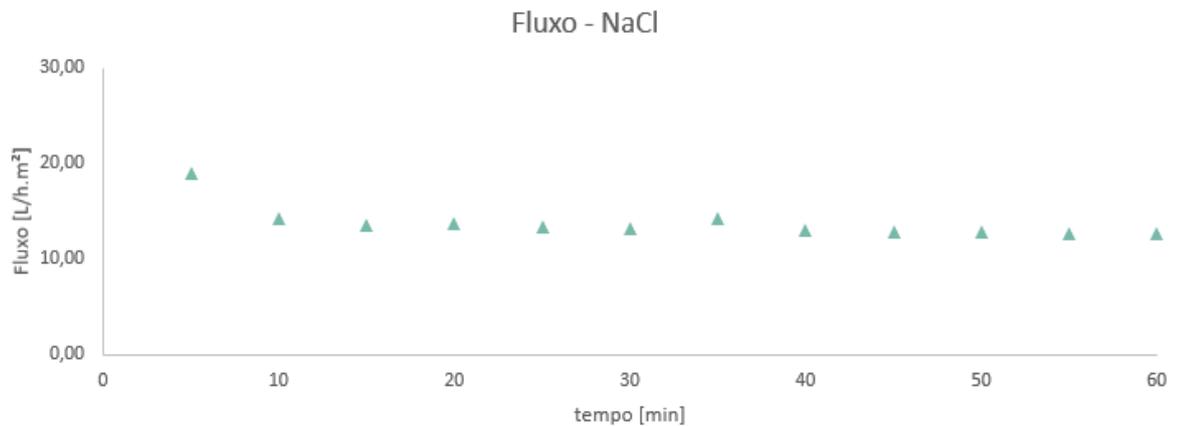
Fonte: A autora

Gráfico B.8 – Fluxo de permeado da membrana OG50 na etapa de retenção do Azul de Metileno

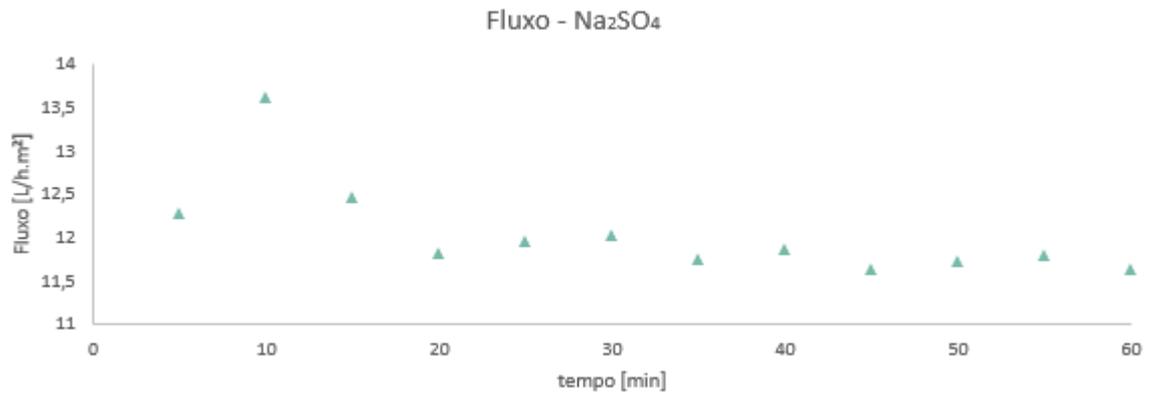


Fonte: A autora

Gráfico B.9 – Fluxo de permeado da membrana OG75 na etapa de retenção do NaCl

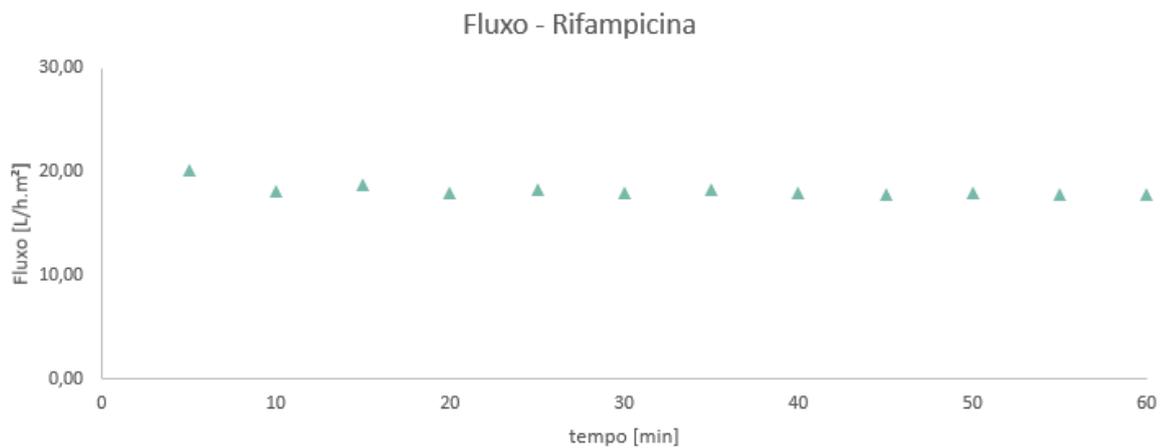


Fonte: A autora

Gráfico B.10 – Fluxo de permeado da membrana OG75 na etapa de retenção do Na₂SO₄

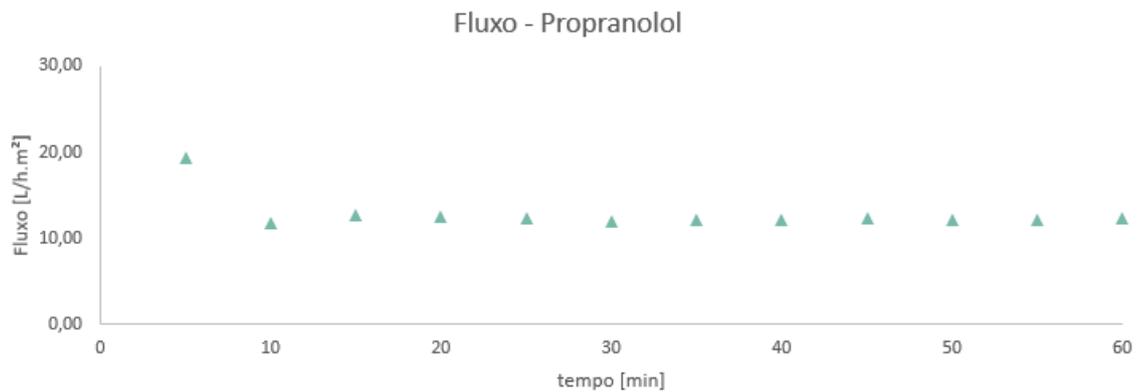
Fonte: A autora

Gráfico B.11 – Fluxo de permeado da membrana OG75 na etapa de retenção da Rifampicina



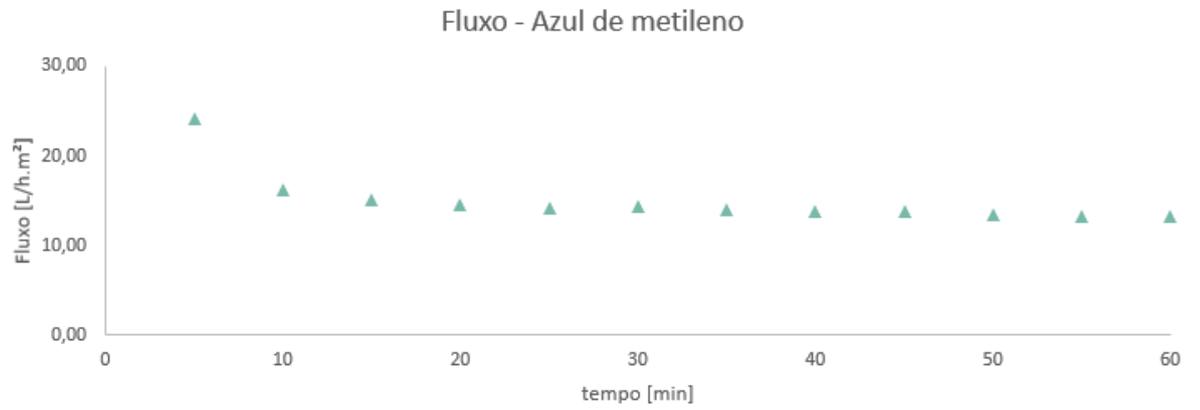
Fonte: A autora

Gráfico B.12 – Fluxo de permeado da membrana OG75 na etapa de retenção do Propranolol



Fonte: A autora

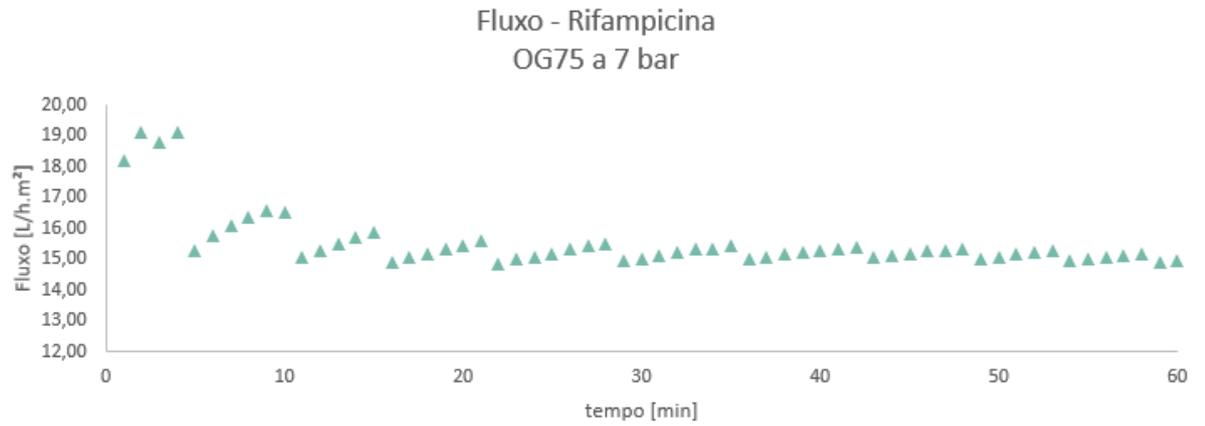
Gráfico B.13 – Fluxo de permeado da membrana OG75 na etapa de retenção do Azul de Metileno



Fonte: A autora

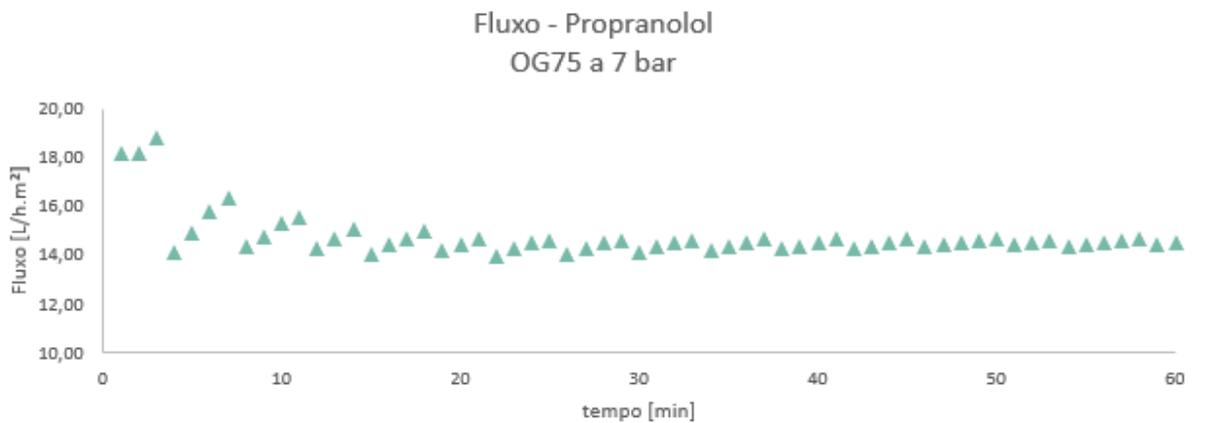
APÊNDICE C – GRÁFICOS DOS FLUXOS DE PERMEADO A 7 BAR

Gráfico C.1 – Fluxo de permeado da membrana OG75 na etapa de retenção da rifampicina



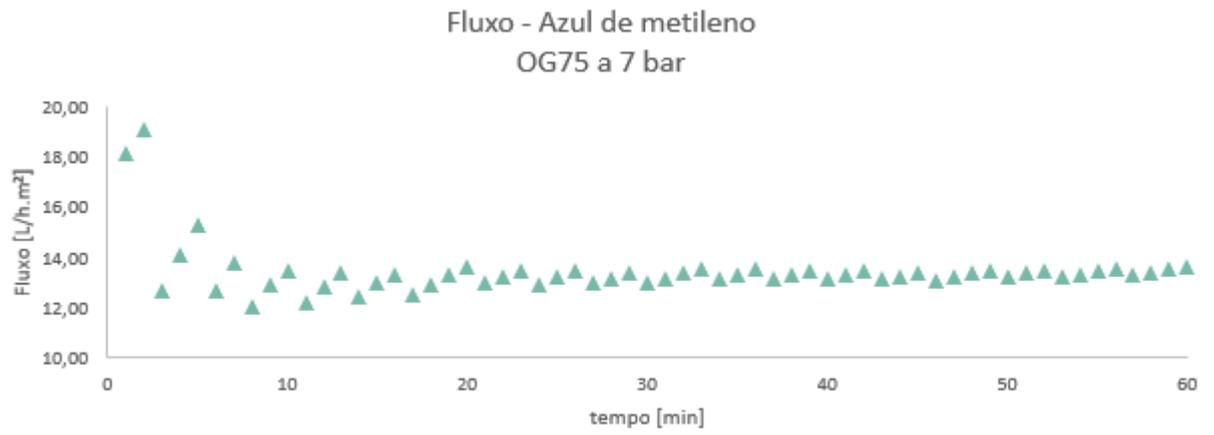
Fonte: A autora

Gráfico C.2 – Fluxo de permeado da membrana OG75 na etapa de retenção do propranolol



Fonte: A autora

Gráfico C.3 – Fluxo de permeado da membrana OG75 na etapa de retenção do azul de metileno



Fonte: A autora