

Juliana do Carmo

**MEMBRANAS COMPÓSITAS DE POLIACRILONITRILA E
CARVÃO ATIVADO EM PÓ SUPERFINO: PREPARAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE
REJEIÇÃO DO DICLOFENACO**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-graduação em Engenharia Ambiental
da Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Ambiental.

Orientadora: Profa. Maria Eliza Nagel
Hassemer, Dra.

Coorientadora: Dra. Denice Schulz
Vicentini

Florianópolis
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Carmo, Juliana do
MEMBRANAS COMPÓSITAS DE POLIACRILONITRILA E
CARVÃO ATIVADO EM PÓ SUPERFINO: PREPARAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE
REJEIÇÃO DO DICLOFENACO / Juliana do Carmo ;
orientadora, Maria Eliza Nagel Hassemer,
coorientadora, Denice Schulz Vicentini, 2019.
98 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis,
2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Carvão ativado em pó
superfino. 3. Membranas compósitas. 4. Diclofenaco.
5. Poliacrilonitrila. I. Hassemer, Maria Eliza
Nagel. II. Vicentini, Denice Schulz. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.



**“Membranas compósitas de poliacrilonitrila e carvão ativado em pó superfino:
Preparação, caracterização e avaliação da eficiência de rejeição do diclofenaco”**

JULIANA DO CARMO

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Engenharia Ambiental.

Aprovado por:



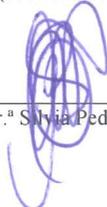
Prof.^a Dr.^a Maria Eliza Nagel Hassemer
(Orientadora)



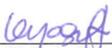
Dr.^a Denice Schulz Vicentini
(coorientadora)



Prof.^a Dr.^a Maria Elisa Magri



Prof.^a Dr.^a Selyia Pedrosa Melegari



Prof.^a Dr.^a Maria Eliza Nagel Hassemer
(Coordenadora)

Dedicado a todas as mulheres da ciência. As do passado, as atuais e as do futuro.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Profa. Maria Eliza Nagel Hassemer, pelos ensinamentos, por ter me cedido a oportunidade de continuar os meus estudos em nível de mestrado e especialmente por confiar no meu trabalho;

À minha coorientadora, Dra. Denice Schulz Vicentini, pela fundamental colaboração no desenvolvimento da pesquisa. A ela, minha admiração;

Ao Prof. William Gerson Matias e ao Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX) da UFSC por oferecer toda estrutura necessária e pela interação com um grupo de pesquisadores de alto nível, em especial, a Naiara Mottim Justino, por ter sido essencial nessa trajetória;

Ao Prof. David Ladner do *Membrane Science and Technology Laboratory of the Department of Environmental Engineering and Earth Sciences at Clemson University, US*, pelo fornecimento do material CAP-S. Agradeço também pela dedicação prestada a mim durante esse processo;

Aos membros da banca (qualificação e mestrado) pela disponibilidade e contribuição com o trabalho: Profa. Silvia Pedroso Melegari, Profa. Maria Angeles Lobo Recio e Profa. Maria Elisa Magri.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) e seus professores pelos recursos e por todo suporte indispensável;

À Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC pelas espectroscopias no infravermelho;

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC pelas micrografias fornecidas;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro à formação de recursos humanos em nível de pós-graduação;

Aos meus queridos colegas do PPGEA e aos meus amigos de vida que me acompanham desde sempre;

À minha família pelo amor e compreensão;

Aos meus amores, Marcelo Seleme Matias e “Nutella”, por me proporcionarem ser cada vez melhor, pelo companheirismo de todas as horas e pela paz que me dão. A vocês minha eterna gratidão.

“Entendi que educação era mais do que ler e escrever. Era sobre empoderamento e emancipação”.
(Malala Yousafzai)

RESUMO

Os chamados interferentes endócrinos são micropoluentes liberados no meio ambiente capazes de alterar o funcionamento do sistema endócrino animal quando em contato com seus organismos. Entre eles está o fármaco diclofenaco (DCF), que foi incluído na lista prioritária de substâncias perigosas da Comunidade Europeia. Os tratamentos convencionais das estações de tratamento de águas e efluentes são ineficientes na remoção desses compostos, o que faz com que a carga de micropoluentes seja constantemente reposta no meio ambiente. Essa dissertação teve como objetivo desenvolver membranas de poliacrilonitrila (PAN) contendo carvão ativado em pó superfino (CAP-S); caracterizar o CAP-S e as membranas, e avaliar a eficiência de rejeição das membranas para soluções contendo DCF. As membranas foram preparadas pelo método de inversão de fases com diferentes porcentagens de CAP-S (0,2; 0,6; 1,0; 3,0, e 5,0%) em massa total. O CAP-S foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão (MET), potencial zeta (PZ), diâmetro hidrodinâmico (DH), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier pela técnica de refletância atenuada total (FTIR-ATR) e microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS). As membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG), grau de intumescimento, porosidade, estabilidade dimensional, e avaliadas em testes de fluxo permeado, ensaios de rejeição do fármaco e teste de adsorção estática. A quantificação do DCF se deu por espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) em 275 nm. Os resultados das caracterizações de MET do CAP-S indicaram a presença de micropartículas e predominantemente nanopartículas com diâmetros médios próximos a 10 nm, que tendem a formar aglomerados micrométricos. As medidas de PZ das suspensões de CAP-S resultaram numa estabilidade intermediária (~ -25 mV). A análise de FTIR-ATR das membranas mostrou espectro característico de PAN, contudo observou-se nas membranas PAN/CAP-S bandas vibracionais encontradas no CAP-S, o que indicou interação entre os materiais. Não houve modificação expressiva nas imagens de MEV-FEG para superfícies das membranas, contudo para a seção transversal, a porosidade e o tamanho de macrocavidades das membranas foram aumentados. A hidrofiliabilidade das membranas, avaliadas pelo grau de intumescimento, sofreu um leve aumento com a introdução de CAP-S. Com o acréscimo da adição de CAP-S na matriz polimérica houve aumento do fluxo permeado e da eficiência de rejeição do DCF,

resultando em $282,41 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (incremento de 45% ao fluxo da PAN) e 45%, respectivamente para PAN(5,0), a qual obteve melhor performance em termos de rejeição. Os resultados do ensaio de adsorção estática indicaram que o mecanismo predominante da rejeição do DCF se deu por adsorção. Houve indícios que as membranas PAN/CAP-S formaram um material compósito, sendo a PAN(3,0) considerada a melhor composição do estudo diante dos resultados. A expectativa dessa dissertação foi fornecer uma contribuição científica para o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias capazes de remover interferentes endócrinos das matrizes aquosas ambientais.

Palavras-chave: Diclofenaco. Carvão ativado em pó superfino. Membranas compósitas. Poliacrilonitrila. Adsorção.

ABSTRACT

Endocrine disruptors are micropollutants released into the environment capable of altering the functioning of the animal endocrine system. These include the drug diclofenac (DCF), which has been included in the priority list of hazardous substances in the European Commission. Conventional treatment of water and wastewater treatment plants is inefficient to remove of these compounds, which causes the micropollutant load to be constantly replaced in the environment. This work purposed to prepare polyacrylonitrile (PAN) membranes impregnated with superfine powdered activated carbon (S-PAC), characterize the S-PAC and membranes, and test the performance of membrane in the presence of DCF. The membranes were prepared by the phase inversion method with different percentages of S-PAC (0.2, 0.6, 1.0, 3.0, and 5.0 wt%). The S-PAC was characterized by transmission electron microscopy (TEM), zeta potential (ZP), hydrodynamic diameter (HD), Fourier transform infrared spectroscopy using the attenuated total reflectance technique (FTIR-ATR) and scanning electron microscopy coupled to energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). The membranes were characterized by scanning electron microscopy with field emission gun (SEM-FEG), water content and porosity, dimensional stability and evaluated by water flux tests, DCF rejection and static adsorption test. DCF concentration of all samples was determined by ultraviolet-visible (UV-vis) spectrophotometer. The results of the TEM characterizations of the S-PAC indicated the presence of micro and nanoparticles (~10 nm) and tending to form micrometric clusters. The measurement ZP resulted in an intermediate stability (~25 mV). The FTIR-ATR spectra of the membranes showed characteristic PAN spectrum, however, it was observed in the PAN/S-PAC membranes vibrational bands found in the S-PAC, which indicated interaction between the materials. There was no significant change in SEM-FEG images from the top view of membranes, however in the cross-section, the porosity and macrovoids size were increased. The hydrophilicity of the membranes increased slightly with the introduction of S-PAC. There was an increase in the water flux and in the DCF rejection efficiency with increasing amount of S-PAC, which resulted in $282.41 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (45% increase in PAN flux) and 45%, respectively for PAN(5.0), which obtained better performance. The results of static adsorption tests indicated that the mechanism of DCF rejection occurred predominantly by adsorption. There were indications that the PAN/S-PAC membranes formed a composite material, the PAN (3.0) presented the best study composition given the results. The purpose

of this research was to provide a scientific contribution to development of new materials and technologies capable of removing endocrine disruptive from environmental matrices.

Keywords: Diclofenac. Superfine powdered activated carbon. Composites membranes. Polyacrylonitrile. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação dos diferentes mecanismos dos IE. a) Hormônio específico se liga com um receptor hormonal e gera uma resposta fisiológica normal; b) IE se liga com um receptor hormonal e origina uma resposta semelhante à de um hormônio específico; c) IE bloqueia a ação de um hormônio específico mesmo em sua presença, não obtendo resposta.....	34
Figura 2: Estrutura química do DCF.	38
Figura 3: Estrutura monomérica da PAN	47
Figura 4: Representação das características geométricas e espaciais da fase dispersa que podem influenciar as propriedades dos compósitos. A) concentração, B) tamanho, C) forma, D) distribuição e E) orientação..	48
Figura 5: Representação esquemática do sistema adsorvente/membrana.	50
Figura 6: Diferentes tipos de membranas compósitas.	51
Figura 7: Representação esquemática do sistema de filtração.	63
Figura 8: Micrografias de MET das partículas do CAP-S em diferentes escalas A) 2 μm , B e C) 0,2 μm e D) 50 nm.	65
Figura 9: Espectro no FTIR-ATR de CAP-S.	67
Figura 10: Espectro no FTIR-ATR da membrana PAN.....	68
Figura 11: Espectros no FTIR-ATR combinados do CAP-S, PAN e PAN(3,0).....	69
Figura 12: Imagens MEV-FEG das membranas PAN e PAN/CAP-S em diferentes proporções. Detalhe para a superfície das membranas.	70
Figura 13: Imagens MEV-FEG da seção transversal das membranas PAN e PAN/CAP-S em diferentes proporções. Escala de 10 μm	71
Figura 14: Imagens MEV-FEG da seção transversal da membrana PAN(1,0). Detalhe para a presença de aglomerados de CAP-S. Escala de (A) 10 μm e (B) 1 μm	72

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Fluxos resultantes dos ensaios com membranas PAN e PAN/CAP-S. Pressão de trabalho de 2 bar.....	76
Gráfico 2: Fluxo do permeado das membranas PAN, PAN(1,0), PAN(3,0) e PAN(5,0) em função da variação de pressão de trabalho.	77
Gráfico 3: Eficiência de rejeição de DCF das membranas PAN e PAN/CAP-S em função do tempo do ensaio de filtração. Pressão de trabalho de 2 bar. Concentração da solução de alimentação de 5 mg.L ⁻¹	79
Gráfico 4: Eficiência de remoção do DCF em função da relação entre CAP-S/DCF no teste de adsorção.	80
Gráfico 5: Eficiência de adsorção do DCF das membranas PAN e PAN/CAP-S no ensaio de adsorção estática.	82

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Concentrações de DCF encontradas em matrizes aquosas ambientais reportadas pela literatura.	37
Quadro 2: Principais características das membranas de MF, UF, NF e OR.	44
Quadro 3: Quadro comparativo de materiais polímero/adsorvente.	54
Quadro 4: Percentuais de rejeição de DCF encontrados na literatura utilizando processos de separação por adsorção, por membranas e a combinação de ambas.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diâmetro médio dos poros das membranas compósitas PAN(1,0), PAN(3,0) e PAN(5,0)	73
Tabela 2: Grau de intumescimento, porosidade e estabilidade dimensional das membranas PAN e PAN/CAP-S.	74
Tabela 3: Eficiência de rejeição de DCF resultantes do ensaio de filtração com membranas PAN e PAN/CAP-S.	78
Tabela 4: Eficiência de adsorção de DCF e capacidade adsortiva das membranas PAN e PAN/CAP-S.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA – Carvão ativado
CAG – Carvão ativado granular
CAP – Carvão ativado em pó
CAP-S – Carvão ativado em pó superfino
CE₅₀ – Concentração da substância que provoca a morte ou imobilidade a 50% da população exposta
COD – Carbono orgânico dissolvido
DCF – Diclofenaco/Diclofenaco de Sódio
DH – Diâmetro hidrodinâmico
ETA – Estação de Tratamento de Águas
ETE – Estação de Tratamento de Efluentes
IE – Interferentes endócrinos
K_{ow} – Coeficiente de partição
MF – Microfiltração
MMC – Massa molar de corte
MON – Matéria orgânica natural
NF – Nanofiltração
OR – Osmose reversa
PA – Poliamida
PAN – Poliacrilonitrila
PEI – Polietermida
PC – Policarboneto
POP – Poluente Orgânico Persistente
PS – Poliestireno
PSU – Polissulfona
PSM – Processo de separação por membrana
SPF – Sistema piloto de filtração
T_g – Temperatura vítrea
UF – Ultrafiltração

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
2	OBJETIVOS	32
2.1.1	Objetivo geral	32
2.1.2	Objetivos específicos	32
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3.1	INTERFERENTES ENDÓCRINOS	33
3.1.1	Fármacos	36
3.1.1.1	Diclofenaco	36
3.2	SEPARAÇÃO POR ADSORÇÃO	38
3.2.1	Materiais adsorventes	39
3.2.1.1	Carvão ativado	39
3.2.1.1.1	<i>Carvão ativado em pó superfino</i>	<i>41</i>
3.3	SEPARAÇÃO POR MEMBRANA	43
3.3.1	Processo de separação por membrana	43
3.3.1.1	Membranas de Ultrafiltração	45
3.3.1.2	PAN	47
3.4	COMPÓSITO MEMBRANA/ADSORVENTE	48
3.4.1	Compósitos	48
3.4.2	Sistemas e compósitos membrana/adsorvente	49
3.5	REMOÇÃO DE DICLOFENACO POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO E SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1	MATERIAIS	57
4.2	MÉTODOS	57
4.2.1	Preparação das membranas	57
4.3	METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO DO CAP-S	58
4.3.1	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	59
4.3.2	Potencial zeta (PZ) e Diâmetro hidrodinâmico (DH)	59
4.3.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier pela técnica de Refletância Atenuada Total (FTIR-ATR)	59

4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS).....	60
4.4	METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	60
4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG).....	60
4.4.2	Grau de intumescimento, porosidade e estabilidade dimensional.....	61
4.5	ENSAIO DE FLUXO PERMEADO	62
4.6	ENSAIO DE REJEIÇÃO DE DICLOFENACO	64
4.7	ENSAIO DE ADSORÇÃO ESTÁTICA	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO CAP-S.....	65
5.1.1	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	65
5.1.2	Potencial zeta (PZ) e Diâmetro hidrodinâmico (DH).....	66
5.1.3	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier pela técnica de Refletância Atenuada Total (FTIR-ATR). 66	
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS).....	67
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	67
5.2.1	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier pela técnica de Refletância Atenuada Total (FTIR-ATR). 67	
5.2.2	Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG).....	69
5.2.3	Grau de intumescimento, porosidade e estabilidade dimensional.....	73
5.3	ENSAIO DE FLUXO PERMEADO	75
5.4	ENSAIO DE REJEIÇÃO DO DICLOFENACO.....	77
5.4.1	Comparativo entre PAN(5,0) e CAP-S em suspensão.....	80
5.5	ENSAIO DE ADSORÇÃO ESTÁTICA	81
5.6	MEMBRANAS PAN/CAP-S	82
6	CONCLUSÃO.....	84

7	RECOMENDAÇÕES	87
	REFERÊNCIAS.....	88

1 INTRODUÇÃO

A produção e o consumo de fármacos, associados ao tratamento inadequado ou inexistente de águas e efluentes acaba por introduzir essas substâncias nas matrizes ambientais. Como consequência, os efeitos resultantes dessa interação com o ambiente são pouco conhecidos e, quando descobertos, não acompanham o ritmo do surgimento das novas tecnologias e inovações desses produtos.

Os interferentes endócrinos (IE) são considerados poluentes orgânicos emergentes e são representados por uma variedade de compostos químicos presentes em medicamentos, agroquímicos, embalagens de alimentos, produtos de higiene, entre outros. De fato, estudos sobre as alterações no funcionamento do sistema endócrino de algumas espécies animais devido à exposição a essas substâncias são recentes, no entanto essa questão vem chamando a atenção da comunidade científica, principalmente devido ao número crescente de publicações que relatam o aumento da incidência de disfunções no sistema endócrino de seres humanos e, mais significativamente, efeitos fisiológicos adversos observados em espécies animais para as quais a relação causa/efeito é mais evidente (GHISELLI; JARDIM, 2007; LONAPPAN et al., 2018; LÓPEZ-DOVAL et al., 2017; SILVA; COLLINS, 2011).

A presença de IE no meio ambiente, em especial nas águas superficiais, é atribuída à disposição indevida de águas residuárias não tratadas, bem como ao lançamento de efluentes oriundos das estações de tratamento de águas e efluentes. Processos convencionais de tratamento, amplamente utilizados e estudados, não são projetados para remover IE, uma vez que acabam por degradar apenas parte dessa carga de micropoluentes orgânicos resultando na sua descarga em águas superficiais (BHADRA; SEO; JHUNG, 2016; FERREIRA, 2013; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015). Embora os efeitos desses compostos nos seres humanos ainda estejam em debate, apenas a presença já merece atenção devido à persistência química, à resistência microbiana e aos efeitos sinérgicos que essas substâncias podem apresentar (TIJANI; FATOBA; PETRIK, 2013).

Nas duas últimas décadas, organizações e agências mundiais vêm elaborando listas dos principais produtos químicos classificados como IE com a finalidade de estabelecer níveis máximos de concentração presentes na natureza, promover a diminuição do uso dessas substâncias pelas indústrias, além de apontar quais dessas são preferenciais para a

condução de estudos mais aprimorados (EUROPEAN COMMISSION, 1999, 2011).

A Comunidade Europeia incluiu o fármaco diclofenaco (DCF) na lista de substâncias perigosas prioritárias (EUROPEAN COMMISSION, 2012). O DCF é um agente não esteroide, aplicado principalmente na forma sódica, utilizado como anti-inflamatório, no combate à febre e para o alívio de dores em geral, como antigripais, no tratamento de reumatismo, entre outros.

O DCF é considerado persistente e altamente estável nas condições convencionais de operação de estações de tratamento. As concentrações detectadas em matrizes aquosas ambientais e descritas na literatura apontam para valores de 0,015 a 18,74 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GHISELLI, 2006; GINEBRED A et al., 2010; HILTON; THOMAS, 2003; MONTAGNER; JARDIM, 2011; REBOLLO et al., 2011; ROBERTS; THOMAS, 2006; SANSON, 2012; SHENG et al., 2016; VONA et al., 2015). No cenário brasileiro, segundo o Anuário Estatístico do Mercado Farmacêutico (BRASIL, 2018), esse princípio ativo esteve presente na lista dos 20 medicamentos mais comercializados no ano de 2017.

A remoção eficiente de fármacos em estações de tratamento de água e efluentes depende das tecnologias aplicadas. O uso de processos de adsorção para a remoção de fármacos é uma das técnicas promissoras, sendo o carvão ativado (CA) o material mais frequentemente aplicado. Esse processo apresenta inúmeras vantagens tais como: aplicabilidade em baixas concentrações de contaminantes, facilidade de operação, área superficial específica elevada e alto grau de microporos (ECKHARD WORCH, 2012; VONA et al., 2015). CA é uma substância carbonácea inerte com elevada capacidade de adsorção, cuja produção provém a partir de diversas matérias-primas, tais como madeira, casca de coco, casca de arroz, carvão betuminoso, resíduos de petróleo, entre outros (ECKHARD WORCH, 2012; THOMAS; CRITTENDEN, 1998) e pode ser aplicado na forma de pó (CAP) ou granular (CAG).

A influência do tamanho das partículas dos materiais adsorventes na remoção de poluentes orgânicos vem sendo investigada. O carvão ativado em pó superfino (CAP-S), obtido a partir da moagem do CAP, é um desses materiais, que apresenta como características uma cinética de adsorção mais rápida, e uma maior capacidade de remoção micropoluentes (AMARAL et al., 2016; ELLERIE et al., 2013; MATSUI et al., 2009, 2013, 2015; PARTLAN et al., 2016).

Outro processo de retirada de fármacos é a filtração por membranas, em especial as membranas de nanofiltração (NF) (DOLAR et al., 2011; YOON et al., 2006, 2007) e de osmose reversa (OR)

(RADJENOVIĆ et al., 2008), que são conhecidas por removerem moléculas com baixa massa molecular, contudo a energia necessária para o funcionamento dessas membranas pode encarecer ou inviabilizar o uso desses sistemas. A ultrafiltração (UF) visa, especialmente, a remoção de matéria orgânica e de microrganismos, obtendo baixas eficiências de rejeição de fármacos, devido ao seu mecanismo de separação por exclusão de tamanhos. Todavia, a aplicação de aditivos em membranas de UF tem sido considerada uma alternativa atrativa no contexto da redução de energia requerida e no aumento da eficiência de rejeição de contaminantes.

Assim, têm-se promovido a combinação de diferentes tipos de tecnologias de tratamento, visando a retirada eficiente de micropoluentes com a baixa energia requerida como é o caso de pesquisas que envolvem a combinação de tecnologias de UF-NF (VONA et al., 2015), CAP como pré-tratamento de UF (SHENG et al., 2016; VONA et al., 2015), e mais recentemente, a produção de materiais e membranas utilizando adsorventes incorporados em polímeros (APUL et al., 2017; CHATTERJEE; DE, 2015).

Dessa maneira, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver membranas de poliacrilonitrila (PAN) e CAP-S, pelo método de inversão de fases, para a rejeição do fármaco DCF. O CAP-S e as membranas foram caracterizados por técnicas físico-químicas. Ensaio de eficiência de fluxo permeado e de rejeição das membranas foram realizados em um sistema piloto de filtração (SPF), em modo frontal. O estudo foi realizado no Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX) em cooperação com Laboratório de Reúso de Água (LaRA), ambos do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

2 OBJETIVOS

2.1.1 Objetivo geral

Esse trabalho tem como objetivo geral desenvolver membranas de poliacrilonitrila e carvão ativado em pó superfino, e avaliar a eficiência de rejeição do fármaco diclofenaco em água.

2.1.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar o carvão ativado em pó superfino (CAP-S) por técnicas físico-químicas;
2. Desenvolver membranas de PAN e membranas de PAN/CAP-S contendo diferentes proporções de CAP-S em PAN, sendo elas 0,2; 0,6; 1,0; 3,0, e 5,0% (m/m);
3. Caracterizar as membranas de PAN e de PAN/CAP-S por técnicas físico-químicas;
4. Avaliar a eficiência do fluxo permeado e de rejeição do diclofenaco (DCF) para as membranas de PAN e de PAN/CAP-S em um sistema piloto de filtração (SPF), em modo frontal;
5. Identificar o processo predominante (adsorção ou exclusão) na rejeição do DCF.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INTERFERENTES ENDÓCRINOS

A desregulação endócrina é um mecanismo cujos efeitos incidem sobre as funções do sistema endócrino, a saber, sobre o desenvolvimento, o crescimento, a reprodução e o comportamento dos seres humanos e de outras espécies animais. Existe uma crescente preocupação em relação às substâncias que são suspeitas de interferir no sistema endócrino – os chamados desreguladores endócrinos ou ainda interferentes ou disruptores endócrinos. Essas substâncias podem causar efeitos adversos sobre a saúde, como câncer, alterações no comportamento e anomalias na função reprodutiva dos animais (EUROPEAN COMMISSION, 1999; GHISELLI; JARDIM, 2007).

Consoante Ghiselli e Jardim (2007), muitas definições no que se refere a Interferentes Endócrinos (IE) têm sido propostas, contudo todas elas trazem em comum a seguinte descrição: substância química que pode interferir no funcionamento natural do sistema endócrino de espécies animais, incluindo os seres humanos.

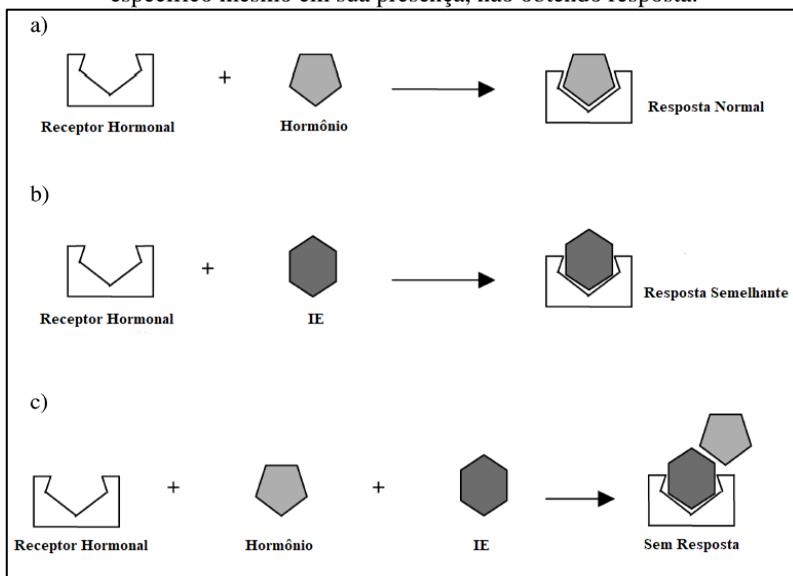
Há duas classes de substâncias que podem ser causadoras de desregulação endócrina, conforme Comunicação da Comissão ao Conselho e ao Parlamento Europeu (1999):

- Hormônios Naturais: estrogênio, progesterona, testosterona, que ocorrem naturalmente no corpo humano e dos animais, e fitoestrogênios, substâncias contidas em algumas plantas, como os brotos de alfafa e as sementes de soja, que apresentam uma atividade semelhante aos estrogênios quando ingeridas pelo organismo;
- Substâncias Artificiais:
 - Hormônios de síntese – contraceptivos orais, terapias hormonais, aditivos utilizados na alimentação animal;
 - Substâncias químicas artificiais – produtos de limpeza, fármacos, produtos de cuidados pessoais, pesticidas, aditivos plásticos.

Em suma, os IE podem causar distúrbio no funcionamento do sistema endócrino pelo menos por três formas possíveis: (a) imitando a ação de um hormônio produzido naturalmente pelo organismo, como o estrogênio (feminino) ou a testosterona (masculino), e desencadeando reações químicas semelhantes no corpo; (b) bloqueando os receptores nas células que recebem os hormônios, impedindo assim a ação dos

hormônios naturais; ou (c) afetando a síntese, o transporte, o metabolismo e a excreção dos hormônios, alterando as concentrações dos hormônios naturais (COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEAN COMMISSION, 1999; GHISELLI; JARDIM, 2007). Suidan e colaboradores (2005) apresentam um esquema que facilita esse entendimento (Figura 1).

Figura 1: Representação dos diferentes mecanismos dos IE. a) Hormônio específico se liga com um receptor hormonal e gera uma resposta fisiológica normal; b) IE se liga com um receptor hormonal e origina uma resposta semelhante à de um hormônio específico; c) IE bloqueia a ação de um hormônio específico mesmo em sua presença, não obtendo resposta.



Fonte: Adaptado de Suidan et al. (2005).

Estudos mostram que as concentrações de alguns IE encontradas em efluentes de Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) brasileiras apresentam níveis preocupantes quando comparados aos valores desses mesmos compostos mencionados na literatura científica de países como Alemanha, Canadá, Estados Unidos e Japão (FERREIRA, 2012; LOPES et al., 2008; TERNES et al., 1999). No caso dos hormônios sexuais naturais e sintéticos, as concentrações encontradas nas matrizes aquosas ambientais brasileiras (esgoto bruto, tratado e águas superficiais) mostram-se semelhantes ou até três ordens de grandeza superiores às

concentrações comumente relatadas na literatura (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

De acordo com Ghiselli e Jardim (2007) organizações e agências mundiais possuem relações de substâncias classificadas como IE (ou IE potenciais), tais como UKEA – Agência Ambiental do Reino Unido, USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, OSPAR – Comissão de Paris e Oslo, JEA – Agência Ambiental do Japão, e WWF – Organização não governamental. A União Europeia em 1999 a 2001 também elaborou um relatório contendo uma vasta lista de substâncias suspeitas de interferir no sistema endócrino, tanto de seres humanos como de diferentes espécies animais. Foram identificadas 118 substâncias, sendo 12 destas designadas prioritárias para a condução de estudos mais detalhados. São elas: dissulfeto de carbono, orto-fenilfenol, difenil éter tetrabromado, 4-cloro-3-metilfenol, 2,4-diclorofenol, resorcinol, 4-nitrotolueno, 4-octilfenol, estrona, estradiol, etinilestradiol e 2,2'-bis(4-(2,3-epoxipropoxi)fenil)propano (COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS, 2001). Desde então, outros compostos vêm sendo incluídos constantemente na relação.

No Brasil, o assunto veio à tona com a assinatura da Convenção de Estocolmo realizada em 2001 sobre os Poluentes Orgânicos Persistentes (POP) e aprovação do texto da Convenção (BRASIL, 2004, 2005), tendo como um dos objetivos a proteção da saúde humana e do meio ambiente. Estão listados nos três anexos da Convenção as substâncias a serem eliminadas, como, por exemplo, os agrotóxicos Aldrin, Clordano, Dieldrin, Endrin, Heptacloro, Hexaclorobenzeno, Mirex, Toxafeno e os químicos de uso industrial, Bifenilas Policloradas; substâncias com uso restrito, especialmente o DDT – 1,1,1-tricloro-2,2-bis (4-clorofenil)etano), e as produzidas não intencionalmente, representadas por Dibenzo-p-Dioxinas Policloradas, Dibenzofuranos Policlorados, Hexaclorobenzeno, Bifenilas Policloradas, Pentaclorobenzeno, Hexaclorobutadieno e os Naftalenos Policlorados. Em se tratando de valores limites encontrados nas matrizes ambientais aquosas, alguns inseticidas, herbicidas, fungicidas e metais-traço estão contemplados na legislação brasileira (BRASIL, 2011a, 2011b).

Embora os efeitos desses compostos nos seres humanos ainda estejam em debate, apenas a presença já merece atenção devido à persistência química, à resistência microbiana e aos efeitos sinérgicos que essas substâncias podem apresentar. A remoção desses compostos abrange técnicas de tratamento diversificadas, e dependendo da natureza dos compostos alvo, pode ser exigida a utilização de mais de uma técnica

a fim de permitir a eliminação completa dos poluentes (TIJANI; FATOBA; PETRIK, 2013).

3.1.1 FÁRMACOS

Fármaco pode ser definido como uma substância química ativa, droga, ou matéria-prima que tenha propriedades farmacológicas com finalidade medicamentosa utilizada para diagnóstico, alívio, ou tratamento, empregada para modificar ou explorar sistemas fisiológicos ou estados patológicos em benefício da pessoa na qual se administra (BRASIL, 2010). Os produtos farmacêuticos incluem antibióticos, anti-inflamatórios, antiepiléticos, antimicrobianos, ansiolíticos, entre outros.

A maioria dos fármacos são polares, altamente hidrofílicos, com baixos coeficientes de partição (K_{ow}) e parcialmente solúveis em meio aquoso. A presença e a biodisponibilidade dos fármacos no ambiente aquático dependem, sobretudo de uma série de processos de transformação de fases envolvendo biodegradação, diluição e fotólise no ambiente aquático, enquanto que, na fase sólida, podem ser adsorvidos nos sedimentos e lodos (TIJANI; FATOBA; PETRIK, 2013).

3.1.1.1 Diclofenaco

O diclofenaco (DCF) é um medicamento que possui propriedades anti-inflamatória, analgésica e antipirética (BUXERAUD, 2008). Em consonância com Bottoni, Caroli e Caracciolo, (2010), o DCF está na lista dos princípios ativos mais utilizados no Reino Unido e em 2012 alcançou a marca de 10.652 kg de produto prescrito na Inglaterra (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015). No cenário brasileiro, segundo o Anuário Estatístico do Mercado Farmacêutico (BRASIL, 2018), a formulação composta por diclofenaco de sódio (derivação comum do princípio ativo na forma de sal), paracetamol, carisoprodo e cafeína, esteve presente na listagem das 20 substâncias e associações mais vendidas no país, estando no range de 25 a 50 milhões de apresentações comercializadas em 2017.

Pesquisas vêm apontando a presença deste medicamento em diversas matrizes aquosas ambientais. Ginebreda e colaboradores (2010) investigaram a presença de 29 produtos farmacêuticos pertencentes a diferentes classes terapêuticas na Bacia do Rio Llobregat, localizada no nordeste da Espanha, e encontraram em suas campanhas concentrações entre 0,08 a 18,74 $\mu\text{g L}^{-1}$ de DCF. Registra-se ainda, o levantamento elaborado por Rebollo e colaboradores (2011), em que foi possível

compilar os principais estudos realizados também na Bacia do Rio Llobregat para avaliar a ocorrência de fármacos e drogas de abuso em ambientes aquáticos, a presença de DCF foi superior a $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Por sua vez, Roberts e Thomas (2006) pesquisaram a presença de 13 compostos medicamentosos, integrantes das listas prioritárias da Agência do Meio Ambiente do Reino Unido e da Comissão de Oslo e Paris (OSPAR), em efluentes domésticos (Reino Unido). Como resultado, as concentrações de DCF ficaram entre $0,90$ e $1,04 \mu\text{g L}^{-1}$ para efluente bruto e $0,26$ a $0,60 \mu\text{g L}^{-1}$ para efluente final proveniente de estação de tratamento com pós-tratamento utilizando radiação ultravioleta (UV).

No Brasil, a concentração de DCF identificada por Montagner e Jardim (2011) foi de $0,096 \mu\text{g L}^{-1}$ na bacia do Rio Atibaia, principal manancial de abastecimento público da cidade de Campinas-SP. Já no estudo de Dias (2014), as concentrações encontradas do princípio ativo foram de $0,091 \mu\text{g L}^{-1}$ para água bruta e $0,059 \mu\text{g L}^{-1}$ para água tratada em estação de tratamento de águas (ETA) localizada na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Ainda, na pesquisa desenvolvida por Sanson (2012), as amostras coletadas na Bacia do Rio Doce, em Minas Gerais, apresentaram valores máximos de $0,015 \mu\text{g L}^{-1}$.

O Quadro 1 mostra as diversas concentrações encontradas nas matrizes aquosas ambientais.

Quadro 1: Concentrações de DCF encontradas em matrizes aquosas ambientais reportadas pela literatura.

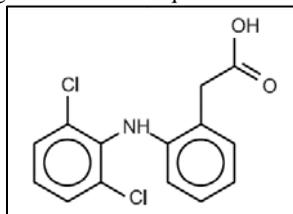
Matriz ambiental	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
Água superficial	0,08 – 18,74	Ginebrada et al. (2010)
	> 5,0	Rebollo et al. (2011)
	0,096	Montagner e Jardim (2011)
	0,091	Dias (2014)
	0,015	Sanson (2012)
Água tratada	0,059	Dias (2014)
Efluente bruto	0,90 – 1,04	Roberts e Thomas (2006)
	0,30	Vona et al. (2015)
	0,07	Sheng et al. (2016)
	0,46	Hilton e Thomas (2003)
Efluente tratado	0,26 – 0,60	Roberts e Thomas (2006)

No trabalho realizado por Petrie e colaboradores. (2015) foram levantadas diferentes fontes da literatura acerca da toxicidade aguda de IE. Após o agrupamento dos dados de concentrações que induziram metade do efeito máximo (CE_{50}), foi possível indicar a classe de

toxicidade de acordo com a classificação elaborada pela Comissão das Comunidades Europeias (CLEUVERS, 2003) e, desse modo, o DCF foi identificado como prejudicial aos organismos (CE_{50} encontrada entre 10 a 100 mg L^{-1}).

Em se tratando das principais características desse princípio ativo, o DCF possui massa molecular de $296,15 \text{ g mol}^{-1}$, fórmula química $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$, nome completo (2-(2,6-diclorofenil)amino) benzenoacético), solubilidade em água de $2,37 \text{ mg L}^{-1}$, $\log K_{ow}$ de 4,51, e CAS (Chemical Abstracts Service) n. 15307-79-6. A estrutura química molecular do DCF está representada na Figura 2 (MONTAGNER; JARDIM, 2011; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015).

Figura 2: Estrutura química do DCF.



Fonte: Montagner e Jardim, (2011).

3.2 SEPARAÇÃO POR ADSORÇÃO

A adsorção é um mecanismo que envolve a transferência de partículas em fluidos (líquidos ou gasosos) para a superfície de certos sólidos, possibilitando a separação de componentes. Uma vez que os componentes adsorvidos se concentram sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção (ECKHARD WORCH, 2012; NASCIMENTO et al., 2014).

As superfícies sólidas dos adsorventes são caracterizadas por sítios ativos e ricos em energia que são capazes de interagir com solutos na fase aquosa devido à sua especificação eletrônica e propriedades espaciais. Normalmente, os sítios ativos possuem diferentes energias, ou, em outras palavras, a superfície é energeticamente heterogênea (ECKHARD WORCH, 2012).

Na teoria da adsorção, o material que fornece a superfície para adsorção é chamado de adsorvente e as espécies que serão adsorvidas são denominadas de adsorvato.

O valor da entalpia de adsorção pode definir se o processo envolvido caracteriza uma adsorção física (fisiossorção) ou adsorção

química (quimiossorção). A adsorção física é causada por forças Van der Waals (interações dipolo-dipolo, forças de dispersão, forças de indução), que são interações relativamente fracas. A entalpia de adsorção no caso da fisiossorção é normalmente menor que 50 kJ mol^{-1} . Já a quimiossorção é baseada em reações químicas entre o adsorvato e os sítios do adsorvente e as energias de interação são maiores que 50 kJ mol^{-1} (ECKHARD WORCH, 2012).

A estrutura da teoria da adsorção consiste em três principais elementos: equilíbrio da adsorção; cinética da adsorção, e dinâmica da adsorção. O equilíbrio da adsorção descreve que a quantidade adsorvida está relacionada à concentração de adsorvato e à temperatura. Por uma questão de simplicidade, a relação de equilíbrio é tipicamente considerada em temperatura constante e expressa na forma da isoterma de adsorção. Por sua vez, a cinética da adsorção estuda a dependência do tempo no processo de adsorção e quando além do tempo, a variável espaço é determinante, denomina-se dinâmica da adsorção (ECKHARD WORCH, 2012).

3.2.1 Materiais adsorventes

Uma vez que a adsorção é um processo superficial, a área de superfície é um parâmetro chave dos adsorventes. Os adsorventes são tipicamente materiais com alta porosidade e com áreas superficiais específicas na ordem de 10^2 e $10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ devido às paredes dos poros. Em contrapartida, a área superficial externa é normalmente inferior a $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ECKHARD WORCH, 2012; THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Os materiais adsorventes podem ser orgânicos, inorgânicos, sintéticos ou naturais e para o alcance de um processo de adsorção eficaz é necessário apresentar boas propriedades mecânicas, tais como resistência ao desgaste, e propriedades cinéticas capazes de transferir as moléculas rapidamente aos locais de adsorção. Em última instância, os processos de fabricação, bem como as matérias-primas precursoras dos sólidos adsorventes, devem ser viáveis economicamente com a finalidade de competir com processos de separação alternativos. (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

3.2.1.1 Carvão ativado

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Assim, o carvão ativado (CA) é uma substância carbonácea inerte com elevada capacidade de adsorção, cuja produção

provém a partir de diversas matérias-primas, tais como madeira, osso, casca de coco, casca de arroz, casca de nozes, caroço de frutas, carvão betuminoso e sub-betuminoso, turfas, resíduos de petróleo, grão de café (BARROS, 2001; CLAUDINO, 2003; ECKHARD WORCH, 2012; MÜLLER, 2011; THOMAS; CRITTENDEN, 1998). O tipo de material utilizado na produção do carvão e o modo de ativação produzem as estruturas internas e a distribuição de tamanho de poros distintos, resultando em diferentes propriedades adsorptivas (MÜLLER, 2011). Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente.

Para matérias-primas orgânicas como madeira, turfa ou cascas de coco, um processo preliminar de carbonização é necessário para transformar as estruturas de celulose em um material carbonáceo. Tais estruturas apresentam oxigênio e grupos funcionais contendo hidrogênio, que podem ser removidos por produtos químicos desidratantes. A desidratação é tipicamente realizada a temperaturas elevadas sob condições pirolíticas, levando a destruição da celulose. Esse processo é conhecido como ativação química. Produtos químicos desidratantes típicos são cloreto de zinco e ácido fosfórico (ECKHARD WORCH, 2012; THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Após o resfriamento do produto, o agente de ativação deve ser extraído. Como a extração geralmente não é completa, os resíduos dos produtos de ativação químicos permanecem no CA e podem ser lixiviados durante as suas primeiras aplicações. Isso é particularmente crítico quando esse material é utilizado para o tratamento de água potável, por exemplo. Além disso, na ativação química, os poros tendem a ser maiores, diminuindo o volume de microporos, que por sua vez são importantes para a remoção de contaminantes. Em vista disso, a maioria dos carvões ativados utilizados para tratamento da água são produzidos por um processo alternativo denominado de ativação física, térmica ou a gás (ECKHARD WORCH, 2012). Na ativação a gás, a matéria-prima é colocada em contato com um gás de ativação (vapor, dióxido de carbono, ar) a temperaturas elevadas (800 °C – 1000 °C). Durante a ativação, o gás reage com o carbono sólido para formar produtos gasosos, deste modo, os poros fechados são abertos e os poros existentes, ampliados (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

De maneira geral, Eckhard Worck (2012) listou as principais características da adsorção por CA:

- A adsorção aumenta com o acréscimo de superfície interna (aumento do volume de microporos);

- A adsorção diminui com o aumento da temperatura, uma vez que a adsorção é um processo exotérmico;
- A capacidade de adsorção de substâncias orgânicas aumenta com a diminuição polaridade (solubilidade, hidrofobicidade) do adsorvato;
- Os compostos aromáticos são melhores adsorvidos do que os compostos alifáticos quando de tamanhos compatíveis;
- Os íons orgânicos (por exemplo, fenolatos ou aminas protonadas) não são fortemente adsorvidos quando comparados com os compostos neutros correspondentes (dependência do pH da adsorção de ácidos e bases fracos).
- Em sistemas multicomponentes, ocorre a adsorção competitiva, resultando na diminuição de adsorção de um composto considerado em comparação com a adsorção de uma substância simples.
- Os íons inorgânicos (por exemplo, íons metálicos) podem ser adsorvidos por interações com os grupos funcionais da superfície adsorvente, contudo, em uma extensão muito menor que as substâncias orgânicas, que são adsorvidas por forças de dispersão e interações hidrofóbicas.

Os carvões ativados, granulares (Carvão Ativado Granular – CAG) ou na forma de pó (Carvão Ativado em Pó – CAP), têm sido largamente utilizados como adsorventes para diversos fins, como na remoção de contaminantes orgânicos, na recuperação de solventes e na purificação de água (CECHINEL, 2013). Trabalhos científicos vêm demonstrando a utilização do CA para a remoção de alguns IE e outros contaminantes, em especial na forma em pó, resultando em significativas eficiências de remoção quando comparadas com os tratamentos convencionais das Estações de Tratamento de Água (ETA) e Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; PERES, 2011).

3.2.1.1.1 Carvão ativado em pó superfino

Uma versão do CAP, chamado CAP superfino (CAP-S), vem sendo desenvolvido, apresentando partículas com tamanhos menores que um micrômetro e com cinética de adsorção mais rápida que a convencionalmente conhecida pelo CAP, devido às propriedades como alta porosidade e grande área superficial específica (ELLERIE et al., 2013; MATSUI et al., 2013; PARTLAN et al., 2016).

O primeiro estudo que documenta o CAP superfino foi publicado em 2004 por Matsui e colaboradores citado por Partlan (2017), com a denominação de *micro-ground powdered activated carbon*. Publicações posteriores, descreveram o CAP-S como *submicron-sized powdered activated carbon* (HAMAD, J.Z; KENNEDY, M.D; HEIJMAN, S.G.J; SCHIPPERS, J.; AMY, 2008). Desde então, os trabalhos utilizando CAP com tamanhos menores que as partículas convencionais e com aprimoramento nas suas propriedades tiveram os termos anteriores substituídos por *superfine* (PARTLAN, 2017).

O CAP-S pode oferecer uma alternativa promissora para a remoção de diversos contaminantes em águas de abastecimento, como demonstram os trabalhos já publicados, em que o uso de CAP-S foi testado para a retirada de compostos orgânicos, responsáveis por conferirem sabor e odor às águas de abastecimento público, bem como de Matéria Orgânica Natural (MON) (MATSUI et al., 2013, 2015; PARTLAN et al., 2016).

Pequenas moléculas são capazes de serem adsorvidas mais rapidamente no CAP-S do que nas partículas de CAP com tamanhos convencionais. Isso se deve a menor distância de transporte para a difusão intrapartícula (ELLERIE et al., 2013; MATSUI et al., 2009). Já para as moléculas grandes, a cinética de adsorção independe do tamanho da partícula adsorvente, uma vez que estas moléculas são adsorvidas apenas nas superfícies externas e nos macroporos de grande diâmetro (PARTLAN, 2017).

Todavia, o carregamento para o corpo hídrico ou para água tratada de materiais adsorventes com tamanhos de partículas em escalas micro e nanométricas utilizados nas linhas de tratamento é uma preocupação importante devido ao fato dessas partículas conterem substâncias adsorvidas.

Nesse contexto, o processo de filtração por membranas que utilizem baixa pressão, tais como a Microfiltração (MF) e a Ultrafiltração (UF) apresentam uma tecnologia possível para a remoção do CAP-S após utilização (AMARAL et al., 2016; ELLERIE et al., 2013).

O CAP com tamanhos reduzidos não está disponível comercialmente, por isso, a consistência relacionada à caracterização entre os lotes de CAP-S não é esperada. Além disso, os detalhes do processo de produção, como meios de moagem e tempo de contato raramente são relatados. Contudo, as diferenças de processamento podem, por sua vez, ter impactos nas características de adsorção. O tamanho da partícula, por exemplo, é a principal força motriz por trás da melhoria na cinética. Ainda, mudanças em outras propriedades físicas e químicas também podem afetar o desempenho de adsorção (PARTLAN,

2017). Entretanto a extensão do impacto do tamanho da partícula do adsorvente na eficiência de remoção ainda não é totalmente conhecida (AMARAL, 2016).

3.3 SEPARAÇÃO POR MEMBRANA

3.3.1 Processo de separação por membrana

De maneira geral, o processo de separação por membranas (PSM) consiste em ter uma barreira física (membrana), que separa duas fases e restringe, total ou parcialmente, o transporte de espécies químicas, compostos ou moléculas (MULDER, 1996). Entre os PSM mais conhecidos, estão a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose reversa (OR). De modo análogo, essas técnicas são similares a processos de filtração comuns e a diferença está no diâmetro das partículas a serem separadas e na diferença de pressão utilizada (BASSETTI, 2002).

As membranas podem receber diversas classificações, desde sua natureza até sua estrutura morfológica. Assim, elas se classificam como: homogêneas ou compostas; simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas); finas ou espessas; naturais ou sintéticas; neutras ou iônicas. As membranas homogêneas são constituídas por apenas um material, enquanto as compostas são formadas por mais de um material. As membranas isotrópicas ou simétricas possuem diâmetro de poro regular em toda a sua estrutura. As membranas anisotrópicas ou assimétricas consistem em uma camada superior muito densa e fina, a “pele”, suportada por uma subcamada porosa (AMARAL, 2016).

Em se tratando de eficiência de uma membrana, essa é determinada por dois parâmetros: o fluxo permeado (taxa volumétrica que passa através da membrana por unidade de área da membrana por unidade de tempo) e a seletividade (relação de tamanho entre as espécies presentes na solução e os poros da membrana) (MULDER, 1996). Assim, uma membrana ideal possui alta seletividade e alta permeabilidade (AWWA, 1992; MULDER, 1996).

As características de remoção ou rejeição de uma membrana são geralmente classificadas com base no tamanho nominal dos poros ou na massa molar de corte da membrana (*Membrane Weigth Cut-off – MWCO* ou MMC). Desse modo, as membranas de MF, classificadas, em especial, pelo tamanho dos poros, são capazes de remover materiais de tamanho micrométrico (10^{-6} m) da água, enquanto que as membranas de UF, mais bem avaliadas a partir do MMC, removem materiais da ordem de um

nanômetro de tamanho (10^{-9} m). É consenso que o uso da massa molar (MM) é um indicativo aproximado da capacidade da membrana, contudo, a forma molecular como também a polaridade são parâmetros que podem afetar a rejeição de compostos (AWWA, 1992). O Quadro 2 apresenta as principais características do PSM, a força motriz e exemplos de aplicações.

Quadro 2: Principais características das membranas de MF, UF, NF e OR.

Processo	Microfiltração (MF)	Ultrafiltração (UF)	Nanofiltração (NF)	Osmose Reversa (OR)
Tipo de membrana	Microporosa	Assimétrica	Assimétrica/ Filme denso	Assimétrica/ Filme denso
Mecanismos de ação	Exclusão	Exclusão	Exclusão/ Difusão	Exclusão/ Difusão
Diâmetro do poro (μm)	0,1 - 5,0	0,001 - 0,1	< 0,001	< 0,001
Força motriz (bar)	0,1 - 2,0	1,0 - 5,0	5,0 - 20,0	10,0 - 100,0
Material retido	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500 kDa (0,01 μm)	Colóides, Macromoléculas. Massa molar > 5.000 Da	Moléculas de massa molar de 500 a 2.000 Da	Todo material solúvel ou em suspensão
Aplicações	Remoção de protozoários, algumas bactérias e vírus; clarificação de bebidas; concentração de células; oxigenação de sangue	Fracionamento/ concentração de proteínas; recuperação de pigmentos/óleos; remoção da totalidade de vírus	Purificação de enzimas; bioreatores a membrana; remoção de íons divalentes e trivalentes, moléculas orgânicas com tamanho maior que a porosidade média da membrana	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas

Fonte: Adaptado de Mulder (1996), Metcalf & Eddy (2003), e Mierzwa et al. (2008).

Outros parâmetros importantes são a hidrofiliicidade e a rugosidade da superfície da membrana, os quais controlam em grande parte as características de incrustação, enquanto que as estabilidades químicas, térmicas e mecânicas determinam a durabilidade da membrana em vários ambientes (YIN; DENG, 2015). Sabe-se que a incrustação das membranas (*fouling*) é o fator mais significativo a ser levado em consideração no projeto e operação de instalações que utilizem filtração por membranas (AWWA, 1992, 1998, 2005), isso porque, essa condição fornece declínio de fluxo, afetando a permeabilidade e a rejeição.

Em relação aos materiais de fabricação, as primeiras membranas produzidas, conhecidas como membranas de primeira geração, eram densas, espessas e de acetato de celulose, as quais proporcionavam alta resistência mecânica, entretanto baixo fluxo de permeado. Essas membranas foram inicialmente desenvolvidas para dessalinização da água do mar. Atualmente, as membranas mais utilizadas em escala mundial são as chamadas membranas de segunda geração, produzidas a partir de polímeros sintéticos como as poliamidas (PA), polissulfonas (PSU), poliacrilonitrila (PAN), policarbonatos (PC), polieterimida (PEI), entre outros. Elas são mais resistentes à ação de ácidos e bases fortes (pH de 2 a 12) e suportam temperaturas próximas ou mesmo superiores a 100°C, apesar de apresentarem baixa resistência à compactação mecânica. Ainda, possuem boa resistência a compostos clorados (até 200 ppm) e oferecem maior grau de flexibilidade em relação às características de rejeição e ao design do módulo (feixes de fibras ocas, pilhas de placas planas ou em espiral) (AWWA, 1998). Já, as membranas conhecidas como de terceira geração são as membranas minerais ou inorgânicas e tornaram-se disponíveis comercialmente, no início da década de 80, na França e nos Estados Unidos (BASSETTI, 2002).

De acordo com o sentido do fluxo de alimentação, o processo de filtração com membranas é classificado como frontal (*dead-end*) ou tangencial (*cross flow*) (AMARAL, 2016).

3.3.1.1 Membranas de UF

As membranas filtrantes que utilizam baixa-pressão, tais como as de MF e UF, têm-se mostrado uma opção viável para tratamento de água potável, eliminando as etapas de coagulação, floculação e sedimentação e, por consequência, simplificando o processo de uma ETA convencional (LEE et al., 2004; TEIXEIRA, 2001).

Especificamente para as membranas de UF, as aplicações pretendidas no tratamento de águas para consumo humano referem-se à

remoção da turbidez natural das águas, matéria orgânica natural (MON) e cor resultante de substâncias orgânicas como ácidos húmicos e fúlvicos, sabor e odor, nitratos, pesticidas resultantes da agricultura, hidrocarbonetos clorados, entre outros (TEIXEIRA, 2001). Devido ao mecanismo de exclusão, a UF remove ainda microrganismos patogênicos como protozoários, bactérias e vírus (METCALF & EDDY, 2003), uma vez que o diâmetro de seus poros varia entre 0,001 a 0,1 μm (MIERZWA et al., 2008), os quais retêm a maioria dos microrganismos citados.

O transporte da água através da membrana de UF ocorre, em grande medida, por convecção através de uma rede de poros, assim os materiais são retidos fisicamente na superfície da membrana (AWWA, 1992).

Em membranas de UF para tratamento de água, a MON, nas formas dissolvida e coloidal, é considerada a principal responsável pela formação de *fouling* (AHN; KALINICHEV; CLARK, 2008; CHO; AMY; PELLEGRINO, 2000; HONG; ELIMELECH, 1997; YUAN; ZYDNEY, 1999).

Podem se distinguir dois tipos de métodos da caracterização morfológica de membranas de UF (MULDER, 1996):

- Os que determinam os parâmetros relacionados com a estrutura: determinação do tamanho do poro, distribuição dos tamanhos, espessura da camada de topo e porosidade superficial;
- Os que determinam os parâmetros relacionados com a permeação: determinação dos parâmetros de separação, utilizando solutos que são mais ou menos retidos pelas membranas (medidas de MMC e raio de poro) e determinação da permeabilidade hidráulica.

Além da MMC, a adsorção da superfície da membrana é um outro mecanismo de remoção de contaminantes em membranas de UF e pode estar relacionada ao valor de $\log K_{ow}$. Quando esse valor é baixo ($< 2,6$), os compostos têm baixa lipofilicidade e alta hidrofiliicidade, o que indica que esses contaminantes, possivelmente, não serão adsorvidos na superfície da membrana (SHENG et al., 2016).

Em relação à remoção de micropoluentes, as membranas de UF não apresentam alto desempenho quando comparadas às membranas de NF ou OR, em função do MMC e da porosidade. Em contrapartida, esses últimos processos são limitados pela alta energia necessária e pela incrustação das membranas, propiciando redução de fluxo (GAO; QIAO; YANG, 2014; YOON et al., 2006).

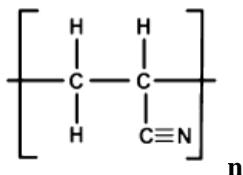
Diante desse quadro, a combinação de mais de um processo de tratamento, tais como a aplicação de CAP como pré-tratamento de processos de filtração em membranas, bem como a introdução de aditivos na matriz polimérica das membranas de UF vem sendo estudados e serão melhores abordados nos itens posteriores.

3.3.1.2 PAN

As membranas de MF e UF de PAN são amplamente utilizadas nas estações de tratamento de água e efluentes. A PAN possui boa resistência ao solvente e excelente estabilidade térmica, devido à sua alta densidade de reticulação. Quando aquecida, os grupos nitrila reagem, fazendo as macromoléculas se cruzarem através de ligações químicas, o que tornam as membranas à base de PAN com boa estabilidade química (LI et al., 2014).

A PAN, $[C_3H_3N]_n$, sob o aspecto molecular é geralmente um polímero atático. O polímero atático apresenta estrutura cristalina desorganizada, ou seja, amorfa. A cadeia principal é formada por hidrocarbonetos, que contém como substituintes grupos nitrilas alternados, que são altamente polares. Por causa da sua natureza altamente polar, o homopolímero de PAN (ou PAN pura) apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) próxima de 120 °C. Em relação à estrutura da PAN, acredita-se que a principal origem de suas moléculas assumirem uma conformação do tipo helicoidal irregular está nas fortes interações dipolo-dipolo entre os grupos nitrilas (JÚNIOR; FLEMING; PARDINI, 2013). A Figura 3 representa a molécula polimérica da PAN.

Figura 3: Estrutura monomérica da PAN



Fonte: Adaptado de Rahaman, Ismail e Mustafa (2007).

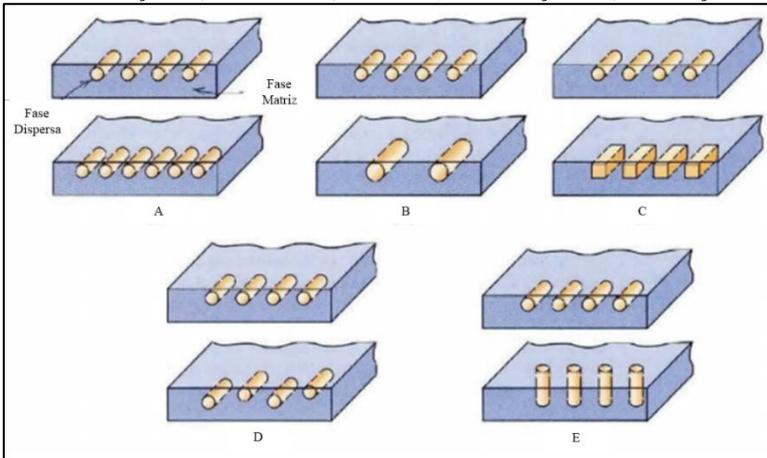
3.4 COMPÓSITO MEMBRANA/ADSORVENTE

3.4.1 Compósitos

Os compósitos são considerados materiais multifásicos cujas propriedades são uma combinação benéfica (sinergia) dos atributos das duas ou mais fases que o constituem. São formados por uma fase matriz, ou fase contínua, representada pelos polímeros, metais e cerâmica, e uma dispersa, ou fase descontínua, possibilitando nessa fase incontáveis materiais, tais como polímeros, metais, minerais, fibras naturais, etc. Os constituintes no compósito preservam suas identidades não se dissolvendo entre si, apesar de agir em conjunto e na escala microscópica mostra uma interface bem definida separando os elementos constituintes que formam o material. Além disso, os constituintes quando misturados formam um composto com propriedades impossíveis de serem obtidas com apenas um deles (CALLISTER, 2008; MARINUCCI, 2011).

As propriedades finais dos compósitos terão relação direta com as características individuais da matriz e da fase dispersa; com a natureza da interface entre as fases matriz/dispersa; com a porcentagem utilizada na mistura; com tamanho, distribuição, orientação ou ainda com a geometria da fase dispersa (Figura 4).

Figura 4: Representação das características geométricas e espaciais da fase dispersa que podem influenciar as propriedades dos compósitos. A) concentração, B) tamanho, C) forma, D) distribuição e E) orientação.



Fonte: Callister (2008).

Dentre a classificação dos materiais compósitos estão os compósitos reforçados por partículas, o que por sua vez, subdividem-se em compósitos com partículas grandes e compósitos reforçados por dispersão. A distinção entre elas está no mecanismo de reforço ou aumento da resistência. Enquanto o termo “grande” indica partículas com tamanhos maiores, em que a matriz transfere parte da carga à fase dispersa, os compósitos reforçados por dispersão, também designados por nanocompósitos, possuem partículas na ordem de 10 a 100 nm e a resistência ocorre através da interação matriz/partícula em nível atômico ou molecular (CALLISTER, 2008).

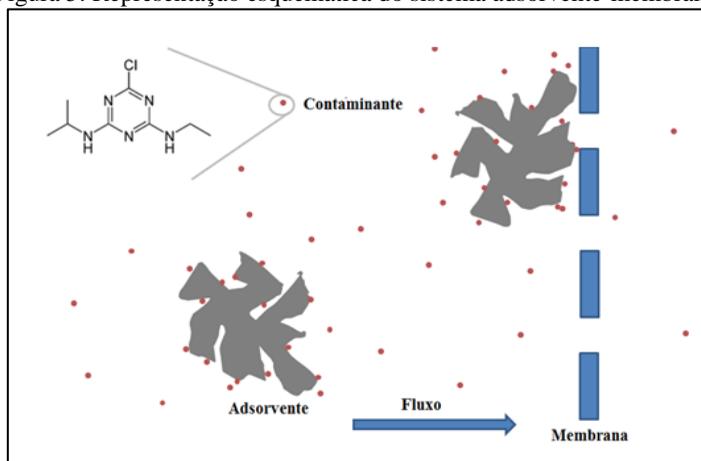
Um grupo importante de compósitos em termos de desempenho e campo de novas tecnologias é o de matriz polimérica, uma vez que apresentam propriedades mecânicas vantajosas à temperatura ambiente, baixa massa, bem como processos de preparação simplificados e custo reduzido. As suas principais desvantagens residem na impossibilidade de trabalho a altas temperaturas, na instabilidade dimensional devido aos elevados coeficientes de expansão térmica, na sensibilidade à radiação e, em alguns casos, na absorção da umidade ambiente (VENTURA, 2009).

3.4.2 Sistemas e compósitos membrana/adsorvente

As membranas poliméricas são amplamente utilizadas para a remoção de materiais de águas ou efluentes, entretanto não retiram compostos orgânicos dissolvidos de maneira eficaz (GAO; QIAO; YANG, 2014). Nesse sentido, sistemas associados a processos oxidativos ou de adsorção e ainda a incorporação de nanomateriais e outros aditivos na estrutura das membranas dando origem a membranas compósitas vêm sendo investigados. Em destaque a essa última tecnologia, as membranas compósitas apresentam propriedades mecânicas, térmicas, de fluxo ou capacidade de remoção de compostos orgânicos melhoradas.

Em sistemas associativos adsorvente-membrana (Figura 5), os compostos orgânicos são adsorvidos pelas partículas adsorventes e esse material é retido pela membrana juntamente com os microrganismos e outros materiais particulados (AMARAL et al., 2016). Uma série de estudos está voltada para o uso do CAP nesses sistemas combinados, visto possuir maior área superficial e capacidade de remoção de micropoluentes orgânicos (CHANG et al., 2004; JUANG; LEE; CHEN, 2004; KIM et al., 2005).

Figura 5: Representação esquemática do sistema adsorvente-membrana.



Fonte: Adaptado de Amaral (2016).

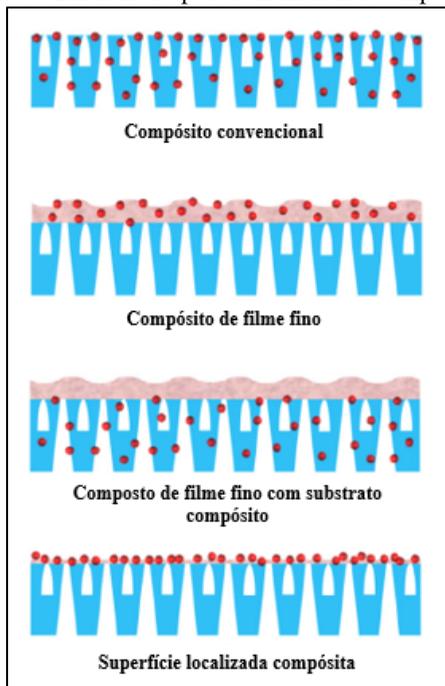
Nesse contexto, Sheng e colaboradores (2016) investigaram a eficácia de três diferentes tecnologias de tratamento de água (separação por membranas de UF, adsorção com CAP e processo de coagulação – COA) e a combinação em série entre elas (CAP-UF e COA-UF) com a finalidade de remover determinados compostos farmacêuticos, entre eles o DCF. Como melhor resultado, obtiveram 70% de remoção dos fármacos para o sistema combinado de CAP-UF com dosagem de 50 mg L⁻¹ de CAP. Quando a dosagem foi aumentada para 100 mg L⁻¹, a remoção alcançou em média mais de 90%. Do mesmo modo, Vona e colaboradores (2015) obtiveram eficiência de remoção acima de 95% para o DCF quando utilizaram a combinação em série dos sistemas de adsorção e filtração por membranas (CAP-UF).

Corroborando o assunto, pesquisas apontam que a presença de CAP pode controlar ou até retardar o processo de formação de *fouling* na membrana ou, ainda, removê-la por abrasão (BOLONG et al., 2009; CAMPINAS; ROSA, 2010; JEONG et al., 2012; LÖWENBERG et al., 2014; REMY et al., 2009).

Além dos sistemas associativos, aditivos podem ser introduzidos às matrizes poliméricas com a finalidade de melhorar as propriedades morfológicas e de permeabilidade das membranas, bem como elevar a eficiência de remoção de micropoluentes. A localização e a disposição dos aditivos na matriz polimérica das membranas compósitas podem ser classificadas em compósitas convencionais; compósita de filme fino;

composto de filme fino com substrato compósito, e superfície localizada compósito (YIN; DENG, 2015). A Figura 6 apresenta os tipos de membranas compósitas.

Figura 6: Diferentes tipos de membranas compósitas.



Fonte: Adaptado de Yin e Deng (2015).

A respeito dos aditivos, Yin e Deng (2015) promoveram um levantamento dos principais aditivos introduzidos em matrizes e definiram quatro categoriais de materiais: material inorgânico, material orgânico, biomaterial e material híbrido com um ou mais tipos de materiais. Dentre estas categorias de materiais, os aditivos inorgânicos como, por exemplo, os carbonáceos vêm ganhando destaque devido à elevada área superficial e aumento da hidrofiliicidade nas membranas.

Pesquisas reportam que a aplicação de nanotubos de carbono com paredes múltiplas (MWCNTs) em membranas de UF de PAN e de PSU tiveram aumento no fluxo de água, melhoria da resistência à tração e à compressão e redução de *fouling* quando comparadas às membranas de UF puras. Isso se deve especialmente ao aspecto hidrofílico determinado pelos materiais utilizados (MAJEED et al., 2012; QIU et al., 2009).

Outro estudo aplicando aditivos, contudo, utilizando esferas ocas e porosas de carbono (PHCSs) na preparação das membranas de UF de PAN mostrou eficiência de remoção de até 70% para 2,4-diclorofenol, sem alterações significativas nas propriedades da membrana (GAO; QIAO; YANG, 2014).

Para a preparação de membranas compósitas convencionais, os aditivos são dispersos em solução de polímero/solvente e seguem para os métodos tradicionais de fabricação de membranas: estiramento (*stretching*); sinterização; *track etching*, e inversão de fases. Devido ao tamanho dos poros produzidos por esses processos, a inversão de fases é a técnica mais utilizada para membranas de UF (poro mínimo de 0,05 a 0,1 μm) (MULDER, 1996). O momento da adição dos aditivos pode variar. Conforme sustenta Apul e colaboradores (APUL et al., 2017), em um estudo utilizando o CAP-S na fabricação de fibras de poliestireno (PS), o polímero foi adicionado por último à suspensão de CAP-S com N, N-dimetilformamida (DMF) ao propósito de evitar o seu resfriamento quando da adição posterior de CAP-S.

Em termos gerais, algumas propriedades físico-químicas das membranas como hidrofiliicidade, permeabilidade, e viscosidade aumentam gradualmente com o acréscimo da concentração de aditivos, entretanto, há um limite para que o desempenho das membranas compósitas seja satisfatório. Chatterjee e De (2015) utilizaram laterite na preparação de membranas de UF com o objetivo de remover arsênio de águas subterrâneas e observou que apesar de ter obtido 92% de remoção do contaminante para a membrana com o mais alto percentual de laterite em massa total, o aumento da concentração do aditivo bloqueou macroporos, tornou a membrana mais densa e diminuiu a sua permeabilidade. Ainda nesse sentido, Qiu e colaboradores (2009) empregaram nanotubos de carbono com paredes múltiplas funcionalizados (*MWCNT-ICIC*) em membranas de UF, atingindo seu melhor resultado com 0,19% do aditivo em massa total. Acima desse valor, as membranas apresentaram formações nodulares, tornaram-se mais viscosas – o que provocou o retardamento da troca do solvente e não solvente na inversão de fases – e com o acréscimo de *MWCNT-ICIC* a densidade das membranas também aumentou, resultando baixa porosidade.

O Quadro 3 apresenta um comparativo das membranas poliméricas com aditivos em termos de: polímero, solvente e aditivo utilizados; tamanho médio das partículas do aditivo; quantidade de aditivo em massa total (m/m); método de preparo das membranas; tipo da membrana, e o composto estudado. Cumpre ressaltar que as duas últimas referências do

quadro não estão relacionadas à produção de membranas, e sim à utilização de aditivos para sistemas associativos e produção de fibras, respectivamente. Entretanto, parte das informações contidas no quadro foi necessária para o desenvolvimento da pesquisa.

Quadro 3: Quadro comparativo de materiais polímero-adsorvente.

Polímero	Solvente	Aditivo	Tamanho da partícula (µm)	Quantidade (m/m)	Método de preparação	Tipo	Composto estudado	Referência
Polisulfona (PSU)	Dimetilformamida (DMF)	Nanotubos de Carbono Multiparedes funcionalizados com 5- <i>isocianato-isophthaloyl chloride</i> (MWCNT-ICIC)	0,02 - 0,04	0,00 - 0,12 - 0,15 - 0,19 - 0,32 - 0,50%	Inversão de Fase	UF	Albumina sérica bovina (BSA)	Qiu et al., 2009
Óxido de Polifenileno Bromado (BPPPO) com e sem agente reticulador (trietanolamina TEOA)	N-metil-2-pirrolidona (NMP)	Nanotubos de Carbono Multiparedes (MWCNTs)	10,0 - 30,0	0,0 - 1,0 - 2,0 - 3,0 - 4,0 - 5,0 - 6,0 - 7,0%	Inversão de Fase	UF	Albumina de ovo (MM 45 kDa)	Wu; Tang e Wu, 2010
Poliacrilonitrila (PAN)	Dimetilformamida (DMF)	Nanotubos de Carbono Multiparedes funcionalizados com OH (MWCNTs)	15,0 - 20,0	0,0 - 0,5 - 1,0 - 2,0%	Inversão de Fases	UF	Dextran (MM 0,9 a 550 kDa)	Majeed et al., 2012
Poliacrilonitrila (PAN)	Dimetilsulfóxido (DMSO)	Microesferas de Carbono Ocas Porosas (PHCSs)	2,0 a 4,0	0,0 - 1,0 - 2,0 - 3,0%	Inversão de Fases	UF	2,4-Diclorofenol (MM 0,163 kDa)	Gao; Qiao e Yang, 2014
Poliacrilonitrila (PAN) e Polivinil-Pirrolidona (PVP)	Dimetilformamida (DMF)	Laterite	48,0	0,0 - 10,0 - 15,0 - 20,0 - 25,0%	Inversão de Fase	UF	Arsênio (MA 74,92 u)	Chatterjee e De, 2015
Polifluoreto de vinilideno (PVDF)	-	Carvão ativado em pó superfino (CAP-S) de Carvão Betuminoso (BC), Madeira (WD) e Casca de Coco (CS)	BC: 0,2 - 0,6 WD: 0,4 - 1,2 CS: 0,3 - 0,8	Revestimento (1, 2 e 4 mg)	-	CAP-S / MF	Atrazina (MM 0,216 kDa)	Amaral, 2016
Poliestireno (PS)	Dimetilformamida (DMF)	Carvão Ativado Betuminoso em pó superfino (CAP-S)	0,2	5,0%	<i>Eletrospinning</i>	Fibra	Hidrocarboneto aromático policíclico - Fenantreno (PNT) (MM 0,228 kDa)	Apul et al., 2017

3.5 REMOÇÃO DE DICLOFENACO POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO E SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Como visto, sistemas constituídos pela combinação de processos de adsorção e de filtração por membranas vem sendo investigados para a remoção de micropoluentes de estações de tratamento de água e efluentes, entre eles o fármaco DCF. Em especial, CA e membranas de UF, quando combinados, mostram-se tecnologias promissoras. O Quadro 4 apresenta algumas dessas eficiências de rejeição do DCF encontrados na literatura. Cumpre ressaltar que não foram encontrados estudos que abordassem membranas com aditivos para ensaios de rejeição de DCF.

Quadro 4: Percentuais de rejeição de DCF encontrados na literatura utilizando processos de separação por adsorção, por membranas e a combinação de ambas.

Processos avaliados para remoção de DCF (%)				
CAP	CAP-S	UF	CAP-UF	Referência
68,0-99,0	-	24,7-42,2	95,8-99,9	a) Vona et al. (2015)
27,1	-	25,7	85,7	b) Sheng et al. (2016)
80,0	80,0	-	-	c) Bonvin et al. (2016)
-	-	-	80,0-95,0	d) Lowenberg et al. (2014)
50,0-90,0	-	30,0	70,0->90,0	e) Acero et al. (2012)
35,0	-	0,0	-	f) Snyder et al. (2007)
74,0	98,0	-	-	g) Bastiani (2018)

Nota: As faixas de valores no quadro referem-se às eficiências mínimas e máximas relatadas nos trabalhos referenciados. Condições de experimento: a) CAP – 10 mg L⁻¹ (% mín.) e 50 mg L⁻¹ (% máx.); concentração inicial de DCF 300 ng L⁻¹. b) CAP – 100 mg L⁻¹; CAP/UF – 100 mg L⁻¹; concentração DCF inicial 0,070 ng L⁻¹. c) para atingir 80% de rejeição de DCF foi necessário 6,3 mg L⁻¹ de CAP e 4,9 mg L⁻¹ de CAP-S. d) CAP – 17,1 mg L⁻¹; concentração inicial de DCF 3,5 mg L⁻¹. e) CAP – 10 mg L⁻¹ (% mín.) e 20 mg L⁻¹ (% máx.); concentração inicial de DCF 0,5 mg L⁻¹. f) CAP – 5,0 mg L⁻¹; concentração inicial de DCF 38 ng L⁻¹. g) CAP e CAP-S – 1000 mg L⁻¹; concentração inicial de DCF 50 mg L⁻¹.

Os resultados obtidos da combinação de CAP como pré-tratamento de processos de UF mostram maior eficiência de rejeição do DCF quando comparados aos tratamentos em separado. Observando o Quadro 4 é possível verificar que o processo de adsorção em CAP é fundamental para a remoção do fármaco na integração do sistema CAP-UF, uma vez que a membrana fornece uma barreira física impedindo a passagem do CAP e garantindo assim a retenção dos compostos adsorvidos por ele. Além disso, a camada formada pelo CAP retido na superfície da membrana funciona como uma segunda membrana que pode auxiliar na separação do fármaco e melhor assim a qualidade do permeado (SHENG et al., 2016).

As características melhoradas do CAP-S em relação à sua partícula original, tais como área superficial específica e volume de microporos aumentados, proporcionam vantagens ao CAP-S que podem contribuir com a melhoria da eficiência de remoção de poluentes. O CAP-S utilizado nesse trabalho possui volume de microporos de $0,22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, representando 48% do volume total de poros. Em relação a cinética de adsorção, extrai-se de Bonvin e colaboradores (2016) que para a velocidade de adsorção de micropoluentes orgânicos, incluindo o DCF, o CAP-S apresentou cinética 95% mais rápida em comparação à cinética do CAP para todos os tipos de carvões testados.

Especificamente para o CAP-S utilizado na presente pesquisa, Bastiani (2018)¹ realizou a avaliação da remoção do DCF com diferentes massas de CAP e CAP-S em suspensão sob agitação. As massas utilizadas foram 0,02, 0,03, 0,04, 0,05 e 0,1 g de carvão e concentração de DCF de 50 mg L^{-1} . Como resultado, para todas as dosagens a remoção de DCF pelo CAP-S foi superior ao CAP. A massa de CAP-S para atingir eficiência maior que 70% foi de 0,04 g, ao passo que para o CAP foi necessário 0,1 g, mais que o dobro da quantidade de CAP-S, o que demonstra o potencial do CAP-S como material adsorvente em pequenas dosagens.

Vislumbra-se ainda que, embora as eficiências de rejeição para o DCF utilizando membranas de UF sejam baixas, a adsorção na superfície da membrana é influenciada pelo $\log K_{ow}$. A molécula de DCF apresenta o valor de 4,51 para o coeficiente, o que pode ser considerado um valor relativamente alto em comparação a demais fármacos e que pode influenciar no processo de rejeição do fármaco (VONA et al., 2015).

¹ Esse estudo foi elaborado pela integrante do grupo de pesquisa, Maria Carolina Bastiani, como parte do Trabalho de Conclusão de Curso (TCC).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Nesse estudo foi utilizado CAP-S proveniente do CAP comercial Aquacarb 1230C (Siemens) produzido a partir de casca de coco. Optou-se pela casca de coco por ser considerada um subproduto agrícola abundante e disponível no Brasil (BHATNAGAR et al., 2010; LI et al., 2009; ROSA et al., 2001; TONUCCI; GURGEL; AQUINO, 2015). O CAP-S foi produzido por moagem fina via úmida, utilizando moinho modelo MiniCer (Netzsch Premier Technologies, Exton, PA, USA) e cedido pelo *Membrane Science and Technology Laboratory* do *Department of Environmental Engineering and Earth Science* da *Clemson University*. As metodologias de produção e de caracterização estão descritas por Partlan e colaboradores (2016) e Amaral (2016). O CAP-S possui área superficial específica de $1.047 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, área superficial externa de $5,18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio iguais a 90,9%, 0,05%, 0,03%, 4,06%, respectivamente. Não foram encontrados valores significantes de cinzas, o que é considerado um fator positivo, visto que a presença de material mineral causa efeito desfavorável para o processo de adsorção, absorvendo preferencialmente água, devido ao seu caráter hidrofílico (AMARAL, 2016).

Os demais materiais utilizados foram: Poliacrilonitrila (PAN), Dimetilformamida (DMF), Diclofenaco de sódio (DCF) adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis –USA), e água de osmose reversa (OR) (RO0420 – 20 L h^{-1} , condutividade $0,05 \mu\text{S cm}^{-1}$).

As membranas e os ensaios com as membranas foram realizados no Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX) localizado no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação das membranas

As membranas foram preparadas a partir da solubilização de 15% de PAN em 85% de solvente DMF (m/m). Já para as membranas impregnadas com CAP-S, primeiramente, CAP-S foi adicionado em DMF e a mistura dispersa em banho de ultrassom por 60 min. Em seguida, a PAN foi introduzida à suspensão DMF/CAP-S. As quantidades de CAP-S utilizadas foram 0,2, 0,6, 1,0, 3,0 e 5,0% em massa, sendo estes valores

contabilizados em relação à massa de PAN. Assim, as proporções entre PAN/CAP-S seguiram 99,8:0,2; 99,4:0,6; 99:1, 97:3 e 95:5, mantida a quantidade de solvente aplicado na preparação das membranas. A nomenclatura utilizada para as membranas estudadas está relacionada à porcentagem de massa de CAP-S adicionada a membrana. Portanto, as membranas foram denominadas por PAN (membrana pura), PAN(0,2), PAN(0,6), PAN(1,0), PAN(3,0) e PAN(5,0). As quantidades de CAP-S selecionadas tiveram como base a literatura científica consultada em relação a membranas e materiais compósitos, tendo como principais critérios o tamanho e a quantidade da partícula adicionada, bem como os resultados obtidos (Quadro 3).

Todas as membranas foram preparadas pelo método de inversão de fases induzido por não-solventes. A solução polimérica foi mantida sob agitação constante por 36 h, a temperatura 40 °C. O polímero solubilizado foi vertido em uma placa de vidro e espalhado com auxílio de uma lâmina espaçadora (*doctor blade*). A velocidade e espessura pretendida para o processo de espalhamento foi de 2 mm s⁻¹ e 200 µm respectivamente. Em seguida, a placa de vidro foi imersa em banho de coagulação com água de OR para precipitação e destacamento da membrana. Cada membrana passou por um segundo banho, com a finalidade de remover o excesso de solvente, e armazenada em água de OR até a sua caracterização e testes de fluxo de permeação e eficiência de rejeição do DCF.

4.3 METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO DO CAP-S

O material adsorvente foi caracterizado por intermédio das seguintes técnicas: microscopia eletrônica de transmissão (MET) para determinar a morfologia, diâmetro das partículas e potencial de aglomeração; potencial zeta (PZ) e diâmetro hidrodinâmico (DH) para verificar a estabilidade em suspensão aquosa, e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) pela técnica de refletância atenuada total (ATR) para identificar os principais grupos funcionais. O CAP-S ainda foi analisado por microscopia eletrônica de varredura acoplado a energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS) para identificar elementos químicos diferentes dos elementos indicados na análise elementar, principalmente nos aglomerados micrométricos visualizados nas imagens de MET.

4.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de MET dos CAP-S foram obtidas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME da UFSC através do microscópio JEM-1011 TEM (JEOL Ltd., Tokyo, Japan, 100kV). Para o preparo das amostras os adsorventes foram suspensos em água de OR, na concentração de 500 mg L^{-1} e depois sonicados a 115 W por 1 min. As amostras foram, então, gotejadas sobre *grids* de cobre revestidos de carbono visualizadas no MET.

4.3.2 Potencial zeta (PZ) e Diâmetro hidrodinâmico (DH)

O DH foi medido por espalhamento de luz dinâmico (DLS) e o PZ pela técnica PALS, utilizando o equipamento Nanobrook 90 Plus PALS (Brookhaven, New York, USA) localizado no LABTOX da UFSC. A preparação das amostras consistiu em suspender 250 mg L^{-1} de CAP-S em água de OR e sonicar em ultrassom a 115 W por 1 min. Para as medidas, as soluções foram diluídas para 50 mg L^{-1} e adicionadas em cubetas apropriadas para o equipamento. Para a análise do PZ, o mesmo equipamento e procedimento foram aplicados, mas com o diferencial de introduzir um eletrodo na cubeta contendo a amostra.

4.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier pela técnica de Refletância Atenuada Total (FTIR-ATR)

As análises de FTIR-ATR foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA) da UFSC. O equipamento utilizado foi o Agilent Cary 600 Series FTIR Spectrometer. A técnica se caracteriza pela espectroscopia de reflexão interna na qual a amostra é colocada em contato com cristal de seleneto de zinco (ZnSe), elemento de reflexão interna de alto índice de refração. As amostras foram analisadas no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para a análise de CAP-S, a preparação da amostra não foi exigida, aproximadamente a quantia de 25 mg do carvão puro foi introduzida no equipamento e analisada. Já para as membranas, a preparação consistiu na secagem das membranas em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

Com esta análise foi possível verificar os grupamentos característicos das partículas de CAP-S e das membranas PAN e PAN/CAP-S.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

A análise de MEV-EDS foi realizada para qualificar os elementos químicos contidos nas partículas de CAP-S. A metodologia de preparação das amostras consistiu em depositar o carvão em *stub* com perfuração central. Para a análise foram obtidas imagens de MEV do CAP-S e a partir destas imagens determinados por EDS os elementos químicos. A análise de EDS consiste em emitir e detectar raios-x a 20 kV a uma distância de trabalho de 15 mm e o tempo de aquisição para os espectros de 30-120 s. Os sinais de raios-x no espectro de EDS foram registrados como picos de energia dos elementos presentes no CAP-S. Para isso, foi utilizado o detector EDS-Thermoelectro, aparelho acoplado ao microscópio de varredura modelo MEV JEOL JSM-6390LV (JEOL Ltd., Tóquio, Japão) localizado no LCME da UFSC.

4.4 METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

As membranas PAN e PAN/CAP-S foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG); grau de intumescimento, porosidade e estabilidade dimensional e seu desempenho avaliado pelos testes de eficiência de fluxo permeado, ensaio de rejeição do fármaco e ensaio de adsorção estática.

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG)

As análises de MEV-FEG da secção transversal das membranas foram realizadas no LCME da UFSC, usando o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6701F. As membranas, após passarem por processo de secagem com etanol e hexano, cortadas com lâmina, foram coladas na lateral do *stubs*. Cada amostra preparada foi introduzida no equipamento JEOL IB-19500 CP (*Cross Section Polisher*), ajustado em 3,0 kV por 60 min, para polimento do corte. Então, as imagens foram obtidas no MEV-FEG. Para ambos os equipamentos, as amostras das membranas foram submetidas ao recobrimento com ouro utilizando o metalizador marca Baltec, modelo CED 030, com a finalidade de evitar a alteração da amostra devido à alta voltagem empregada nos equipamentos.

O processo de secagem consistiu em substituir a água presente nos poros da membrana por líquidos de menor tensão superficial, com intuito de impedir o colapso dos poros. Assim, as membranas foram embebidas em etanol por 60 min, ocorrendo a substituição da água pelo etanol, e, após, colocadas em hexano pelo mesmo período, ocorrendo, desta vez, a substituição do etanol por hexano. A baixa tensão superficial e a alta volatilidade desses líquidos evitam a deformação dos poros.

Nas imagens obtidas, foram avaliadas a porosidade, espessura, rugosidade das membranas e as alterações causadas pela adição do CAP-S na PAN. As medições de poros foram realizadas com o software ImageJ.

4.4.2 Grau de intumescimento, porosidade e estabilidade dimensional

As membranas foram recortadas no tamanho 2x2 cm, pesadas em balança analítica de precisão, após o excesso de água ser removido com papel absorvente, e colocadas em placas petri. A espessura foi mensurada por micrômetro externo digital Digimess IP54. Depois disso, as amostras foram introduzidas em estufa à temperatura de 50 °C por 24 h e os parâmetros avaliados novamente após esse período: massa, área e espessura das membranas. O grau de intumescimento e a porosidade foram calculados seguindo a Equação 1 e Equação 2.

$$GI (\%) = \frac{m_u - m_s}{m_u} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

GI: grau de intumescimento (%);

m_u : massa da membrana úmida - após secagem superficial (g);

m_s : massa da membrana seca - após estufa(g);

$$P (\%) = \frac{m_u - m_s}{\rho \times V} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

P: grau de porosidade (%);

m_u : massa da membrana úmida - após secagem superficial (g);

m_s : massa da membrana seca - após estufa (g);

ρ : densidade da água (0,998 g.cm³);

V: volume da membrana (cm³).

Esses ensaios foram úteis para caracterizar o aspecto hidrofílico das membranas ocasionado pela adição de CAP-S na matriz polimérica, bem como, verificar a variação na proporção de poros nas membranas.

Já para estabilidade dimensional da membrana, a diferença observada seguiu-se a Equação 3:

$$Dim (\%) = \left(1 - \frac{A_s}{A_u}\right) \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

Dim: diferença dimensional (%);

A_s: área da membrana seca (cm²);

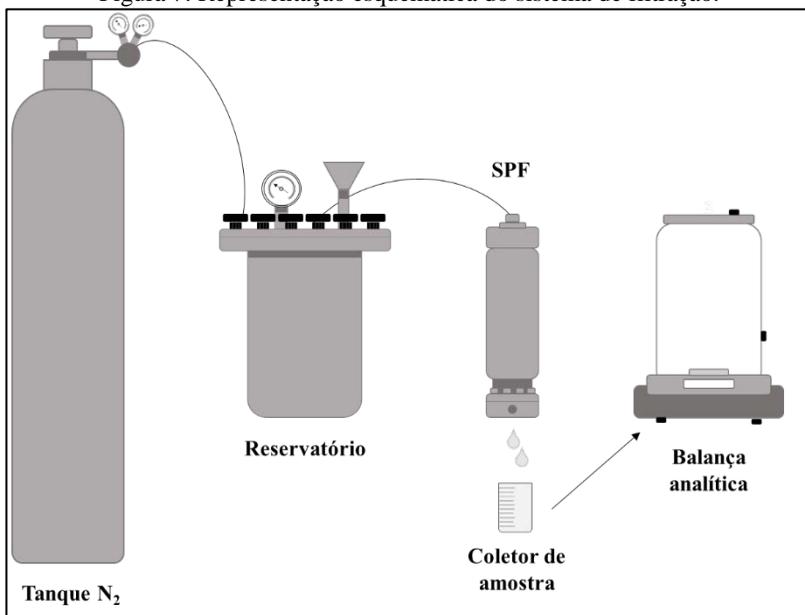
A_u: área da membrana úmida (cm²).

Todos os testes foram realizados em triplicata.

4.5 ENSAIO DE FLUXO PERMEADO

O ensaio de fluxo permeado foi realizado com água de OR no sistema piloto de filtração (SPF) em modo frontal (Figura 7). O equipamento foi confeccionado em aço inoxidável e possui reservatório com capacidade volumétrica de 5 L. A área de filtração é constituída pelo somatório das áreas dos orifícios presentes na tela metálica inferior, responsável pelo suporte das membranas, sendo o seu valor correspondente a 9,6 cm². A temperatura de trabalho foi de 20 °C ± 1 °C.

Figura 7: Representação esquemática do sistema de filtração.



Fonte: Elaborado pela autora.

Com a finalidade de compactar as membranas, estas foram submetidas às pressões de 1, 2, 3 e 4 bar executadas por meio de gás nitrogênio (N₂). Para cada pressão testada, os fluxos foram contabilizados até a estabilização dos mesmos. Os volumes permeados das membranas foram coletados por um período de 1 minuto. Por fim, o fluxo de água de OR foi calculado pela Equação 4.

$$J = \frac{V}{A \times t} \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

J: fluxo da membrana (L m⁻² h⁻¹);

V: volume permeado coletado (L);

A: área superficial da membrana (m²);

t: tempo necessário para obter o volume permeado através da membrana (h).

Para a determinação volumétrica dos fluxos de permeado, as amostras de água filtrada foram coletadas e imediatamente pesadas em balança analítica de precisão. Os ensaios foram realizados em triplicata.

4.6 ENSAIO DE REJEIÇÃO DE DICLOFENACO

Após a realização do ensaio de fluxo permeado, as membranas já compactadas, foram submetidas ao ensaio de rejeição de DCF. A temperatura de trabalho foi de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Foram elaboradas soluções de alimentação na concentração de 5 mg L^{-1} do soluto em água de OR. As soluções foram então adicionadas ao SPF, em modo frontal, através de gás nitrogênio (N_2), à pressão de trabalho de 2 bar por 20 min e os fluxos permeados coletados a cada 5 min. Os ensaios foram realizados em triplicata.

A eficiência de rejeição foi avaliada de acordo com a Equação 5.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \cdot 100 \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

R: Eficiência de rejeição (%);

C_p : concentração do permeado (mg L^{-1});

C_a : concentração da solução de alimentação (mg L^{-1}).

As concentrações das soluções de alimentação e do permeado foram analisadas em espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) (Global Trade Technology, GTA-96, Faixa 190-1000 nm) com cubeta de quartzo, caminho óptico de 10 mm. O espectro de absorção no ultravioleta do DCF está na faixa de 200 a 350 nm de comprimento de onda, exibindo máximos em 275 nm.

4.7 ENSAIO DE ADSORÇÃO ESTÁTICA

Todas as membranas foram recortadas em tamanho de $1 \times 1\text{ cm}$ e inseridas em beckeres com 15 mL de solução de DCF a 5 mg L^{-1} e levados à mesa agitadora (*shaker*) por 2 h. Posteriormente, a concentração em cada becker foi determinada em espectrômetro UV-Vis com comprimento de onda máximo em 275 nm. O ensaio foi realizado em triplicata em temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Com o ensaio, foi possível determinar qual mecanismo de rejeição do DCF é dominante: filtração ou adsorção.

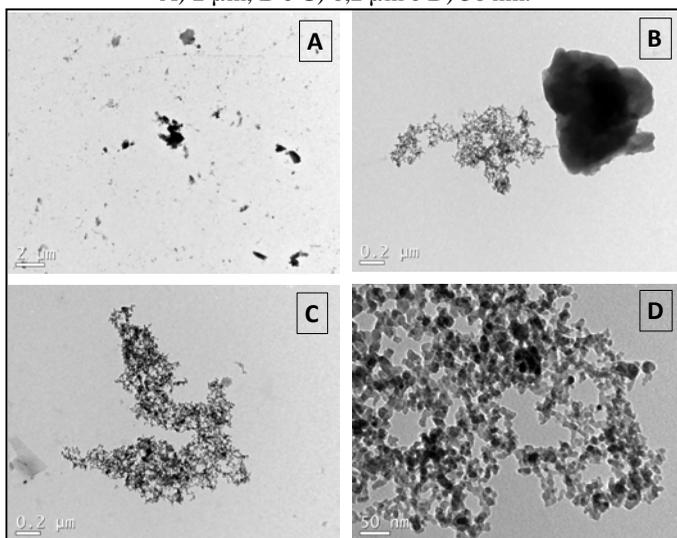
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAP-S

5.1.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Nas micrografias obtidas na análise de MET (Figura 8) foi observado que as partículas de CAP-S estão em escala micro e nanométrica. Existem domínios micrométricos densos distribuídos entre os aglomerados de nanopartículas. A média dos diâmetros das nanopartículas foi de $10,25 \pm 2,99$ nm, enquanto os aglomerados apresentaram tamanhos entre 400 a 800 nm. A morfologia preferencial das nanopartículas tende a formação esférica e aglomerada, enquanto a morfologia das micropartículas é irregular e dispersa. Essas formações podem ser originárias do processo produtivo. As imagens de MET indicaram a necessidade de investigar a composição dos domínios micrométricos e, para isso, o CAP-S foi analisado por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) para identificar se existem elementos químicos distintos dos demais identificados na análise elementar.

Figura 8: Micrografias de MET das partículas do CAP-S em diferentes escalas A) 2 μ m, B e C) 0,2 μ m e D) 50 nm.



5.1.2 Potencial zeta (PZ) e Diâmetro hidrodinâmico (DH)

A medida de PZ da suspensão do CAP-S em água de OR resultou no valor de $-24,04 \pm 1,04$ mV, implicando uma estabilidade intermediária para as partículas de CAP-S. Tal valor não é considerado estável, uma vez que, há uma linha divisória entre suspensões estáveis e instáveis fixada no valor de 30 mV em módulo. (MALVERN INSTRUMENTS, 2004). O pH da suspensão de CAP-S foi de 6,40, ficando próximo da neutralidade. Resultados similares foram encontrados no estudo de Nakazawa et al. (2018), em que o PZ de CAP e CAP-S foram avaliados, ambos tendo como precursores a madeira. Nesse estudo, os valores se concentraram na região de -20 a -25 mV, indicando que a redução no tamanho das partículas de carvão não variou significativamente a carga superficial do material.

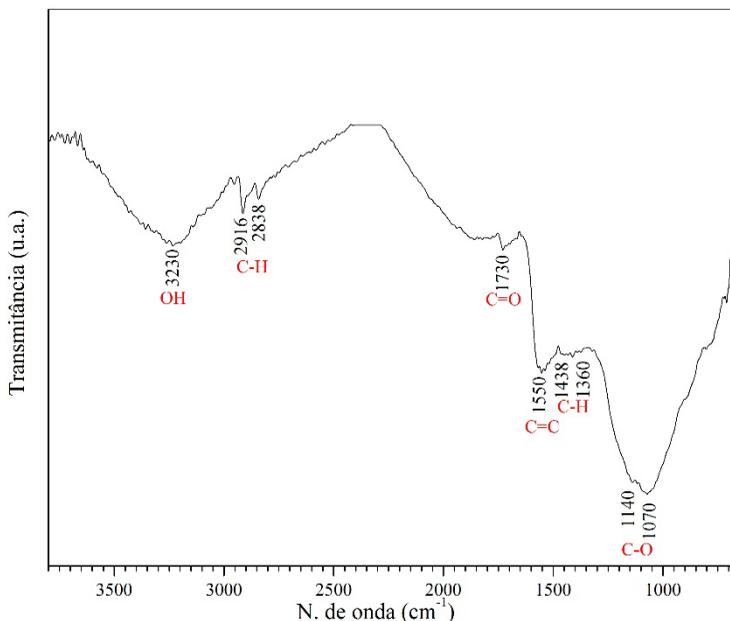
Na análise de DH, o valor médio foi de $475,08 \pm 6,47$ nm. Este resultado confirmou o que foi visualizado nas imagens de MET, em que a presença da mistura dos aglomerados micrométricos e das nanopartículas resultaram na média dos diâmetros analisados. De acordo com o trabalho de Partlan e colaboradores (2016) sobre os efeitos do tempo de moagem nas propriedades físicas e químicas de CAP-S com diferentes precursores, foi encontrado para o CAP-S de casca de coco partículas com tamanhos de 579 nm, medido por DLS, resultado levemente superior ao avaliado.

5.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier pela técnica de Refletância Atenuada Total (FTIR-ATR)

Com esta análise foi possível verificar os grupamentos característicos das partículas de CAP-S. O espectro de FTIR-ATR do CAP-S encontra-se na Figura 9. Foi observada uma banda de absorção larga em 3230 cm^{-1} característica de deformação axial de hidroxilas associadas. As bandas de absorção em 2916 e 2838 cm^{-1} foram atribuídas à deformação axial assimétrica e simétrica do CH, respectivamente. A banda vibracional em 1550 cm^{-1} corresponde à deformação axial de ligações C=C de aromáticos. Na região próxima de 1700 cm^{-1} aparecem as bandas de deformação axial carbonila. As bandas vibracionais observadas em 1438 e 1360 cm^{-1} são características de deformação angular de CH₂ e CH₃, respectivamente. Em 1140 e 1070 cm^{-1} foram identificadas as bandas de deformação axial de CO e CC. Grupos semelhantes também foram encontrados em partículas de MWCNTs

funcionalizados com OH e COOH (MAJEED et al., 2012; WU; TANG; WU, 2010), ambos os materiais utilizados para a preparação de membranas compósitas convencionais.

Figura 9: Espectro no FTIR-ATR de CAP-S.



5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

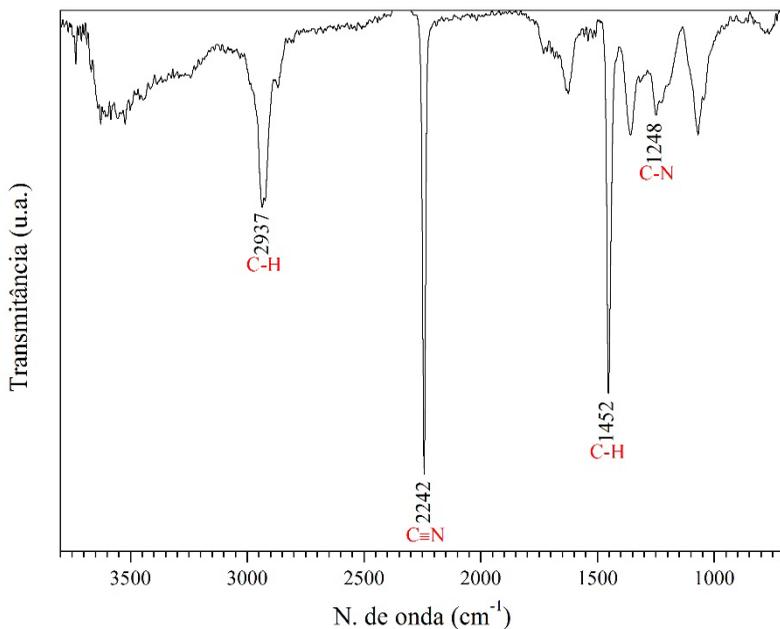
A técnica confirmou a presença de carbono (C) e oxigênio(O) na superfície das formações aglomeradas de CAP-S. Outros elementos químicos não foram identificados.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier pela técnica de Refletância Atenuada Total (FTIR-ATR)

O espectro da PAN (Figura 10) mostrou as bandas de absorção vibracionais características dos grupos funcionais da PAN (MAJEED et al., 2012; REN et al., 2018; SU et al., 2017), onde as bandas em: 2937 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial assimétrica da ligação de CH_2 ; em 2242 cm^{-1} , referente à deformação axial da nitrila ($\text{C}\equiv\text{N}$); em 1452 cm^{-1} , correspondente à deformação angular assimétrica na ligação CH_2 , e em 1248 cm^{-1} devido à deformação axial de CN .

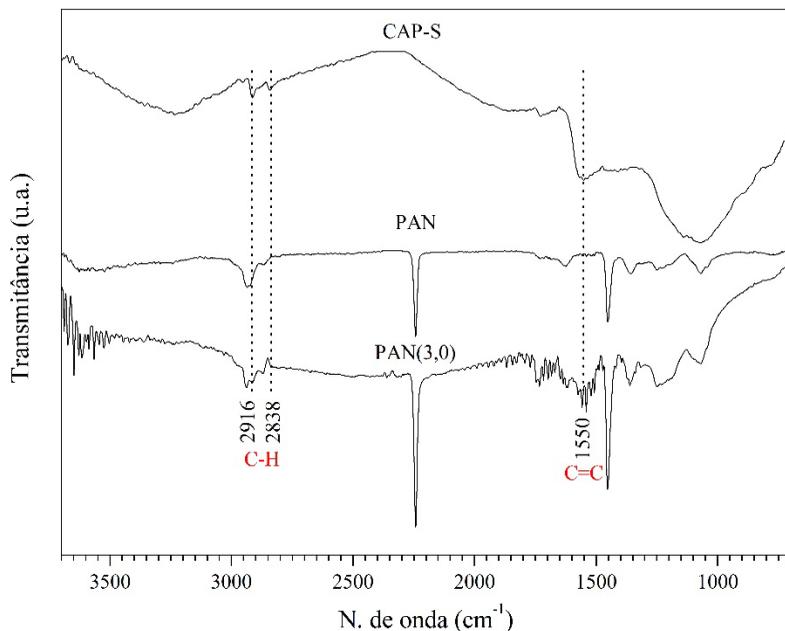
Figura 10: Espectro no FTIR-ATR da membrana PAN.



Em relação às membranas PAN/CAP-S, as bandas vibracionais observadas, seguiram a identidade do espectro da membrana de PAN (Figura 11). Contudo, foi possível verificar o aparecimento de bandas adicionais do CAP-S na região entre 2916 e 2838 cm^{-1} referente à deformação axial assimétrica e simétrica do CH , respectivamente. A banda vibracional de absorção em 1550 cm^{-1} é característica de $\text{C}=\text{C}$ de aromáticos também atribuída ao CAP-S.

As membranas PAN/CAP-S apresentaram grupos funcionais típicos de membranas PAN e obtiveram banda vibracional característica do CAP-S, o que demonstrou boa interação entre os materiais.

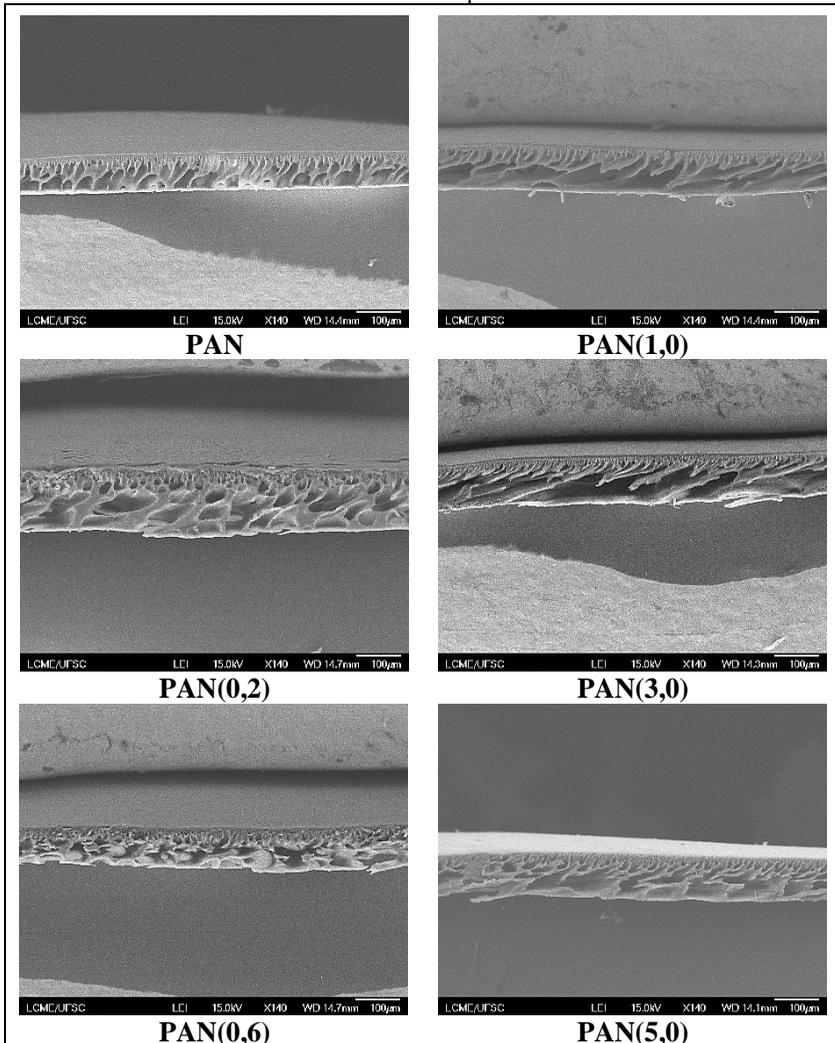
Figura 11: Espectros no FTIR-ATR combinados do CAP-S, PAN e PAN(3,0).



5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG)

A morfologia da superfície das membranas não foi significativamente afetada com o acréscimo de CAP-S na matriz polimérica em termos de rugosidade ou presença de estruturas nodulares. Nas imagens (Figura 12) foi observada a superfície regular e uniformidade das membranas, independentemente da quantidade de CAP-S adicionado. Todas as membranas exibiram estrutura assimétrica típica de UF, composta de uma fina pele e uma subcamada formada por macrocavidades.

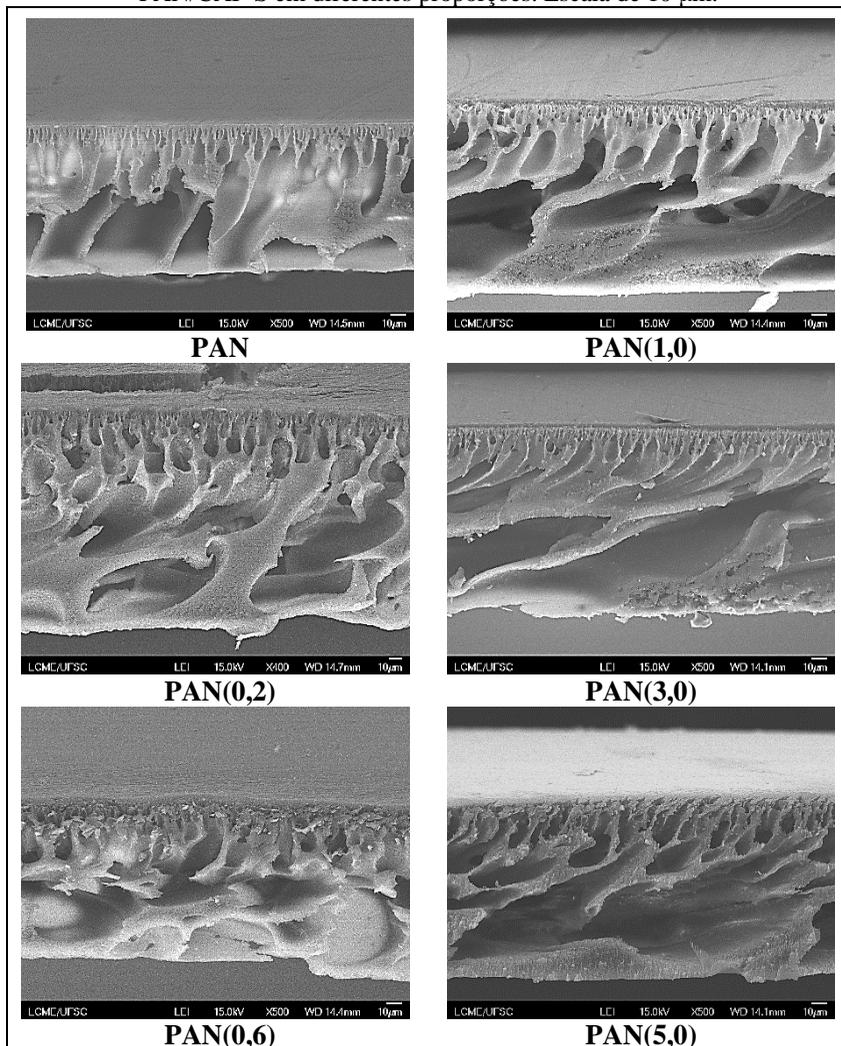
Figura 12: Imagens MEV-FEG das membranas PAN e PAN/CAP-S em diferentes proporções. Detalhe para a superfície das membranas. Escala de 100 μm .



Por outro lado, a adição do CAP-S influenciou na morfologia da seção transversal das membranas. As macrocavidades típicas das membranas de PAN foram modificadas em todas as membranas, dando origem a formas irregulares (Figura 13). Macrocavidades com configurações mais arredondadas podem ser observadas nas membranas

com adição de 0,2% e 0,6% de CAP-S. Essas modificações podem ser atribuídas ao lento transporte do solvente e não solvente no processo de fabricação das membranas quando da adição das partículas de CAP-S. Observações similares foram encontradas no trabalho de Gao, Qiao e Yang (2014) ao introduzir esferas ocas porosas de carbono em matrizes de PAN.

Figura 13: Imagens MEV-FEG da seção transversal das membranas PAN e PAN/CAP-S em diferentes proporções. Escala de 10 μ m.

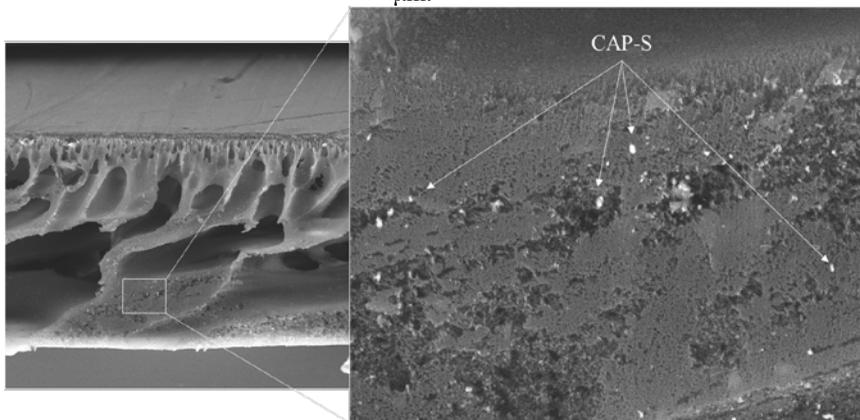


O aumento no tamanho das macrocavidades com o acréscimo das partículas de CAP-S foi percebido, especialmente nas membranas PAN(1,0), PAN(3,0) e PAN(5,0). O aumento nas macrocavidades podem ser resultado da interconectividade das demais, quando a adição de CAP-S parte da quantia de 1,0% em massa total. Resultados semelhantes foram encontrados por Majeed e colaboradores (2012) ao empregar nanotubos de carbono em membranas de PAN com dosagens de 0,5, 1,0 e 2,0%. Nesse estudo, a viscosidade das membranas foi avaliada e observado o aumento desse parâmetro à medida que a porcentagem dos nanotubos nas membranas aumentava. Isso pode ter levado a uma diminuição na velocidade da separação de fases e conseqüente diminuição no número de macrocavidades.

Outra observação está relacionada à espessura das membranas. As membranas PAN/CAP-S se tornaram ligeiramente mais espessas indicando, mais uma vez, um transporte lento do solvente e não solvente durante a inversão de fases (GAO; QIAO; YANG, 2014).

Em relação à distribuição das partículas de CAP-S na matriz polimérica foi possível perceber a presença de aglomerados com tamanho médio de $0,421 \pm 0,135 \mu\text{m}$ a partir das membranas PAN(1,0). As partículas estão identificadas na Figura 14.

Figura 14: Imagens MEV-FEG da seção transversal da membrana PAN(1,0). Detalhe para a presença de aglomerados de CAP-S. Escala de (A) $10 \mu\text{m}$ e (B) $1 \mu\text{m}$.



Esses aglomerados podem estar ancorados na matriz polimérica permitindo a interação do CAP-S com a solução de DCF durante o

processo de filtração. Cabe destacar que Apul e colaboradores (2017) também encontraram partículas de CAP-S agregadas e dispersas na matriz polimérica ao analisarem imagens das fibras de poliestireno (PS) com a adição de 5,0% do carvão, objeto de seu estudo. Além disso, esses aglomerados de CAP-S podem aumentar a hidrofiliabilidade das membranas, resultados que serão discutidos nas análises de grau de intumescimento.

As medidas dos diâmetros dos poros foram realizadas apenas nas membranas PAN(1,0), PAN(3,0) e PAN(5,0), uma vez que, as micrografias obtidas das demais membranas não permitiram a visualização e a mensuração adequadas dos poros. Assim, dentre as membranas avaliadas, foi possível observar uma pequena variação no tamanho dos poros à medida que o conteúdo de CAP-S aumenta (Tabela 1). Esse resultado é um parâmetro morfológico relevante e está diretamente relacionado ao fluxo do permeado.

Tabela 1: Diâmetro médio dos poros das membranas PAN(1,0), PAN(3,0) e PAN(5,0)

Membranas	Diâmetro médio dos poros (μm)
PAN(1,0)	$0,084 \pm 0,026$
PAN(3,0)	$0,099 \pm 0,032$
PAN(5,0)	$0,107 \pm 0,044$

5.2.3 Grau de intumescimento, porosidade e estabilidade dimensional

A hidrofiliabilidade das membranas, bem como a porosidade são parâmetros que afetam o fluxo permeado. Com o aumento da dosagem de CAP-S nas membranas, os resultados do grau de intumescimento e porosidade mostraram pouca alteração quando comparados com os valores da membrana PAN (Tabela 2).

Tabela 2: Grau de intumescimento, porosidade e redução dimensional das membranas PAN e PAN/CAP-S.

Membranas	Grau de Intumescimento (%)	Porosidade (%)	Redução dimensional (%)
PAN	84,56 ± 0,02	83,63 ± 2,48	41,17 ± 5,84
PAN(0,2)	85,68 ± 0,11	85,07 ± 1,81	34,67 ± 4,62
PAN(0,6)	85,61 ± 0,03	87,38 ± 2,92	24,83 ± 6,60
PAN(1,0)	85,55 ± 0,36	87,95 ± 5,86	20,50 ± 5,20
PAN(3,0)	86,88 ± 0,57	87,05 ± 4,74	19,00 ± 0,00
PAN(5,0)	87,17 ± 0,53	92,45 ± 0,54	19,00 ± 0,00

Conforme discutido na análise das imagens obtidas pelo MEV-FEG, Majeed e colaboradores (2012) observaram que com a adição de nanotubos de carbono em matrizes PAN houve um aumento na viscosidade das membranas e, por consequência, um retardo na velocidade de separação de fases no processo de fabricação. Por esse motivo, também foi verificada a redução da porosidade em relação à membrana PAN do estudo. Em relação aos resultados observados na Tabela 2, a porosidade variou de 83,63% da membrana PAN para 92,45% da PAN(5,0). Contudo, estatisticamente não há diferença significativa entre as médias dos valores de porosidade das membranas avaliadas². Desse modo, apesar de as imagens fornecerem indicativos de que houve diminuição na cinética da troca do solvente e não solvente no processo de inversão de fases, a porosidade se manteve com a proporção do CAP-S adicionado.

Os resultados do grau de intumescimento demonstraram leve variação entre as membranas avaliadas. Pode-se concluir que com a adição do CAP-S, a hidrofiliabilidade das membranas aumentou. O mesmo efeito ocorreu com Gao, Qiao e Yang (2014) na avaliação do parâmetro em membranas PAN com esferas ocas porosas de carbono.

Em relação à estabilidade dimensional, determinada pelo cálculo do percentual de variação na área das membranas secas e intumescidas, foi verificado que as membranas PAN/CAP-S apresentaram maior estabilidade dimensional, ou seja, a contração da área da membrana seca em relação à membrana intumescida diminuiu com a adição de CAP-S. A PAN(3,0) e PAN(5,0) apresentaram 19,0% de redução da sua área,

² ANOVA – Análise de variância de único fator entre PAN a PAN(5,0): F = 2,180; F crítico = 3,106; Valor P = 0,124; Alfa = 0,05.

enquanto que a PAN, 41,17%, representando um aumento de 54% na estabilidade dimensional. Isso implica dizer que a incorporação de CAP-S à membrana reduz a deformação da mesma e confere estabilidade dimensional resistente à temperatura. A adição de apenas 3% de material cristalino (CAP-S), cuja resistência térmica é maior comparado à membrana, foi capaz de melhorar a estabilidade dimensional. Outra explicação possível para esse resultado está no aumento do tamanho das macrocavidades encontrado nas membranas PAN/CAP-S com maiores dosagens de CAP-S, uma vez que macrocavidades maiores podem favorecer o movimento de entrada e saída de água e assim não refletindo em amplas alterações dimensionais.

Desse modo, diante das definições de material composto, pode-se concluir que há indícios de formação de membrana composta, representada pela PAN(3,0).

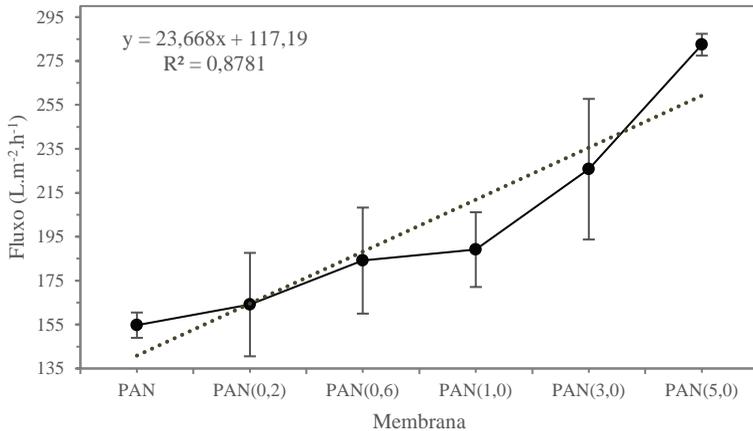
5.3 ENSAIO DE FLUXO PERMEADO

A permeabilidade das membranas aumentou com a adição progressiva de CAP-S na matriz polimérica, corroborando com os resultados dos testes de hidrofiliicidade, uma vez que, as partículas de CAP-S promoveram o aumento do fluxo de água. O mesmo ocorreu com Qiu e colaboradores (2009) ao analisar o efeito da adição de nanotubos de carbono funcionalizados em membranas a base de polisulfona (PSF).

O fluxo de água foi elevado em aproximadamente 45% para a PAN(5,0) em comparação à membrana de PAN. O aumento do fluxo nas membranas também pode ser atribuído ao tamanho dos poros e à alteração na morfologia da seção transversal das membranas que obtiveram macrocavidades maiores com o acréscimo do conteúdo de CAP-S. Além disso, a hidrofiliicidade que as partículas de CAP-S proporcionaram às membranas PAN/CAP-S deve ser considerada.

Os fluxos médios encontrados foram: PAN com $154,71 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; PAN(0,2) com $164,09 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; PAN(0,6) com $184,12 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; PAN(1,0) com $189,12 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; PAN(3,0) $225,73 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, e PAN(5,0) com $282,41 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. O Gráfico 1 mostra o efeito da adição do CAP-S sobre o fluxo do permeado nos ensaios com as membranas de PAN e PAN/CAP-S mensurados com fluxo de 2 bar.

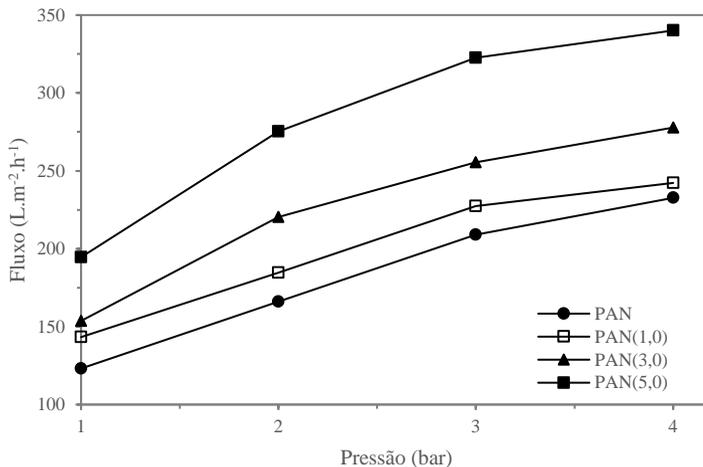
Gráfico 1: Fluxos resultantes dos ensaios com membranas PAN e PAN/CAP-S.
Pressão de trabalho de 2 bar.



Para a análise do comportamento das membranas em diferentes pressões de trabalho, as membranas foram submetidas ao processo de compactação. Então, o fluxo de água foi mensurado em 1, 2, 3 e 4 bar, cuja pressão era mantida até a estabilização do fluxo (período aproximado de 20 min para cada pressão).

Devido aos resultados obtidos referentes aos ensaios de fluxo permeado e ensaios de rejeição para as membranas PAN(0,2) e PAN(0,6) terem sido semelhantes aos encontrados para as membranas PAN e PAN(1,0), optou-se por realizar a avaliação da permeabilidade e do comportamento das membranas em diferentes pressões somente para PAN, PAN(1,0), PAN(3,0) e PAN(5,0) (Gráfico 2).

Gráfico 2: Fluxo do permeado das membranas PAN, PAN(1,0), PAN(3,0) e PAN(5,0) em função da variação de pressão de trabalho.



A permeabilidade, obtida pela inclinação da reta ajustada através da origem, para PAN foi de $0,067 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ e crescendo para $0,072$, $0,082$ e $0,102 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ nas membranas PAN(1,0), PAN(3,0) e PAN(5,0), respectivamente. A permeabilidade da membrana pode ser entendida como uma medida da maior ou menor facilidade que a membrana oferece à passagem de um dado solvente (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Desse modo, percebe-se claramente que o fluxo permeado apresentou dependência com a pressão para todas as membranas avaliadas e a permeabilidade aumentou com o acréscimo do conteúdo de CAP-S inserido nas membranas.

Em geral, uma membrana ideal teria alta permeabilidade e alta seletividade, assim, esse resultado pode ser considerado positivo.

5.4 ENSAIO DE REJEIÇÃO DO DICLOFENACO

Todas as membranas exibiram características similares de adsorção-filtração, visto que a eficiência de rejeição do DCF é maior no começo da filtração e decresce no decorrer do ensaio. Esse comportamento na rejeição de poluentes pelo mecanismo de adsorção em membranas também foi encontrado por Gao, Qiao e Yang (2014) e Chatterjee e De (2015) ao adicionarem esferas carbonáceas porosas e laterite em membranas PAN, respectivamente.

No início do teste, as partículas de CAP-S inseridas nas membranas estão com seus sítios ativos disponíveis para o processo de adsorção. No decorrer do ensaio, os sítios ativos passam a ficar preenchidos com as moléculas de DCF até a sua saturação a partir dos 15 min de teste.

A eficiência de retenção do DCF aumentou para as membranas contendo as maiores porcentagens de CAP-S. Isso sugere que o mecanismo de adsorção das partículas de CAP-S foi essencial para a rejeição do DCF (Tabela 3).

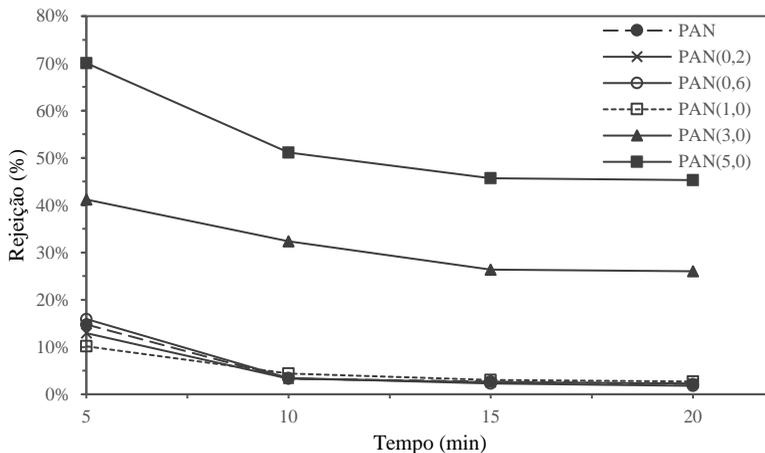
Tabela 3: Eficiência de rejeição de DCF resultantes do ensaio de filtração com membranas PAN e PAN/CAP-S.

Membranas	Rejeição (%)			
	5 min	10 min	15 min	20 min
PAN	14,77 ± 2,28	3,32 ± 1,05	2,70 ± 0,51	2,15 ± 0,12
PAN(0,2)	12,93 ± 1,35	3,27 ± 1,39	2,54 ± 0,67	2,28 ± 0,23
PAN(0,6)	15,92 ± 2,39	3,42 ± 1,21	2,26 ± 0,82	1,78 ± 0,69
PAN(1,0)	10,15 ± 3,84	4,37 ± 1,76	3,02 ± 0,39	2,70 ± 0,35
PAN(3,0)	41,20 ± 5,16	32,38 ± 4,47	26,38 ± 2,04	26,02 ± 2,42
PAN(5,0)	70,07 ± 1,81	51,13 ± 1,66	45,67 ± 1,85	45,31 ± 1,80

Outra conclusão importante extraída da Tabela 3 indicou que, na adição de CAP-S até PAN(1,0), os valores de eficiência para todas as membranas, quando comparados no mesmo intervalo de tempo, obtiveram pouca ou nenhuma variação. Uma possível explicação para essa pequena variação deve-se ao recobrimento das partículas de CAP-S pelo próprio polímero durante o processo de preparação das membranas. Por isso, esse encapsulamento parcial ou total das partículas pode ter reduzido a penetração das moléculas de DCF nos sítios ativos de CAP-S. Algo semelhante foi observado no estudo de Apul e colaboradores (2017), que ao comparar a capacidade de adsorção por unidade de área superficial de fibras de poliestireno (PS) e de fibras de PS com adição de CAP-S observou que a capacidade de adsorção das fibras puras foi maior. No entanto, quando o conteúdo de CAP-S nas membranas torna-se maior – PAN(3,0) e PAN(5,0), há um aumento presença de aglomerados de carvão, que por consequência, promovem uma maior interação dos sítios ativos com o adsorvato.

O Gráfico 3 apresenta as eficiências de rejeição do DCF. Nota-se que após o tempo de 15 min, o equilíbrio é atingido e não há mudança significativa na eficiência de rejeição.

Gráfico 3: Eficiência de rejeição de DCF das membranas PAN e PAN/CAP-S em função do tempo do ensaio de filtração. Pressão de trabalho de 2 bar. Concentração da solução de alimentação de 5 mg.L⁻¹.



Conforme mencionado anteriormente, as concentrações usuais encontradas para os fármacos e demais micropoluentes nas matrizes ambientais estão em escalas de ng L⁻¹ e µg L⁻¹. Cabe destacar que a concentração da solução de alimentação de 5 mg L⁻¹ foi selecionada, devido ao equipamento de leitura utilizado nesse estudo – espectrômetro UV-Vis, e com o objetivo de proporcionar maior interação entre as moléculas de DCF e as partículas de CAP-S, para então, facilitar a observação dos resultados.

Os resultados de rejeição das membranas PAN/CAP-S podem ter sido influenciados pelo fluxo, uma vez que o alto fluxo permeado pode afetar negativamente os valores de rejeição da membrana, por diminuir o tempo de contato entre as partículas e o adsorvato ou por promover o arraste da substância alvo (MAJEED et al., 2012).

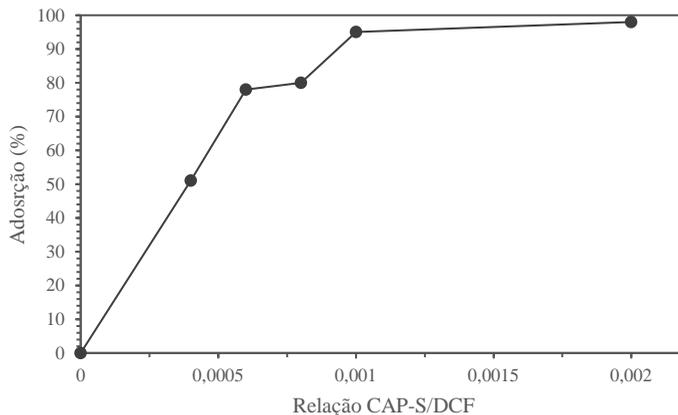
O fato de o DCF apresentar alto coeficiente de partição (log K_{ow}), que indica maior lipofilicidade e maior tendência a sorção na superfície das membranas, não influenciou os valores de eficiência de retenção do DCF. Uma explicação possível para isso é trazida por Sheng e colaboradores (2016) em que a hidrofobicidade do DCF pode ser reduzida devido a forma desprotonada do composto.

5.4.1 Comparativo entre PAN(5,0) e CAP-S em suspensão

De modo a comparar a eficiência de rejeição do DCF obtida através da membrana PAN(5,0) (melhor resultado) com a eficiência da adsorção do DCF, caso fosse adotada apenas a massa de CAP-S contida na membrana para o teste de adsorção, foi relacionada de maneira teórica a eficiência entre os sistemas.

Para essa análise, fundamentada nos resultados de eficiência do teste de adsorção com CAP-S em suspensão e na relação entre massa de CAP-S e concentração de DCF (CAP-S/DCF) utilizadas no teste efetuado por Bastiani (2018), foi possível plotar os dados que apresentam a relação CAP-S/DCF (variável independente) e a eficiência de adsorção (variável dependente) através do Gráfico 4.

Gráfico 4: Eficiência de remoção do DCF em função da relação entre CAP-S/DCF no teste de adsorção.



Fonte: Adaptado de Bastiani (2018).

A massa de CAP-S contida na membrana PAN(5,0) é de aproximadamente 0,000972 g e a concentração de DCF aplicada no decorrer da pesquisa foi de 5 mg L⁻¹. Assim, a relação CAP-S/DCF de 0,0001944 representaria 25% de eficiência de remoção do DCF. Esse resultado indica que se a massa de CAP-S contida na membrana PAN(5,0) e a concentração de DCF fossem utilizadas em um ensaio exclusivamente de adsorção, sob as mesmas condições de trabalho aplicadas (temperatura, agitação, equipamento, etc.), a eficiência de rejeição do

DCF seria menor que aquela de 45,31% encontrada para a membrana PAN(5,0).

Sabe-se que há outros fatores que influenciam a adsorção, como temperatura, a interação entre a molécula do DCF e as partículas de CAP-S, bem como a disponibilidade dessas moléculas no meio, contudo essa comparação, mesmo que com limitações experimentais, é importante para verificar que a adição de CAP-S na membrana de PAN(5,0) possibilitou maior eficiência de rejeição mesmo com a interação entre polímero e CAP-S.

5.5 ENSAIO DE ADSORÇÃO ESTÁTICA

A adsorção estática de DCF nas membranas foi avaliada após 2 h de interação entre as membranas e a solução de DCF. Foram observados que os valores de adsorção e capacidade adsortiva mais altos se concentraram nas membranas PAN(3,0) e PAN(5,0), corroborando com os resultados do ensaio de rejeição do DCF no processo de filtração. Por outro lado, PAN, PAN(0,2), PAN (0,6) obtiveram baixas retenções do fármaco e não possuem diferença estatisticamente significativa entre essas membranas analisadas³.

Assim sendo, os resultados do teste de adsorção estática indicaram que o mecanismo predominante de rejeição do DCF através das membranas se dá pelo processo de adsorção. Os resultados encontrados estão resumidos na Tabela 4 e expressos em percentual de rejeição (%) e capacidade adsortiva ($\mu\text{g cm}^{-2}$).

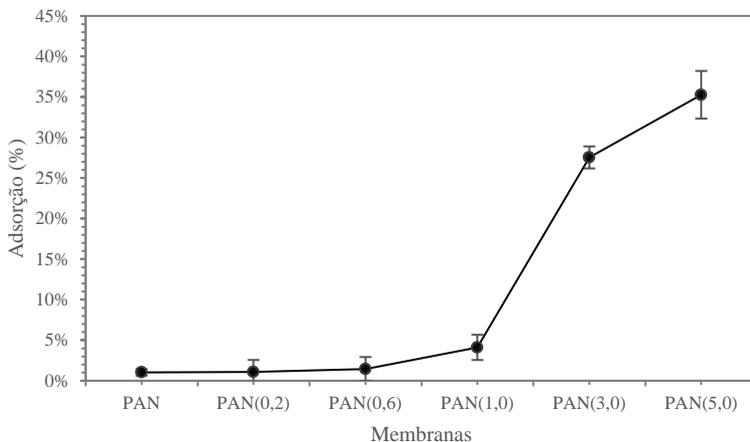
Tabela 4: Eficiência de adsorção de DCF e capacidade adsortiva das membranas PAN e PAN/CAP-S.

Membranas	Adsorção	Capacidade adsortiva
	(%)	($\mu\text{g cm}^{-2}$)
PAN	1,03 ± 0,39	0,79 ± 0,33
PAN(0,2)	1,10 ± 1,47	0,82 ± 1,08
PAN(0,6)	1,45 ± 1,48	1,09 ± 1,08
PAN(1,0)	4,11 ± 1,56	3,15 ± 1,28
PAN(3,0)	27,55 ± 1,36	20,89 ± 1,93
PAN(5,0)	35,27 ± 2,94	26,78 ± 3,45

³ ANOVA – Análise de variância de único fator entre PAN, PAN(0,2) e PAN(0,6): F = 0,138; F crítico = 4,256; Valor P = 0,873; Alfa = 0,05.

O Gráfico 5 mostrou que a eficiência de retenção do DCF pelas membranas aumentou com o acréscimo da porcentagem de CAP-S adicionado na matriz polimérica.

Gráfico 5: Eficiência de adsorção do DCF das membranas PAN e PAN/CAP-S no ensaio de adsorção estática.



5.6 MEMBRANAS PAN/CAP-S

Conforme a definição de materiais compósitos, em relação à combinação benéfica (sinergismo) das propriedades das fases que os constituem, a PAN(3,0) apresentou melhor composição e se mostrou como potencial candidata à formação de uma membrana compósita. Isso se deve ao fato de que aspectos como hidrofiliicidade, permeabilidade, fluxo e rejeição de DCF foram melhoradas em comparação à membrana PAN.

Não foi observado que o CAP-S promoveu a intensificação da seletividade da membrana PAN em baixas dosagens (PAN(0,2) e PAN(0,6)), em que houve o encapsulamento das partículas de CAP-S. Nessa questão, foi observada uma ação antagônica dos materiais.

Em relação à literatura, foi encontrada certa divergência quanto à utilização do termo compósito, o que pode ser verificado nas pesquisas que utilizaram o termo apenas para descrever a mistura de materiais, mesmo não apresentando as propriedades mecânicas ou de inibição de *fouling* (APUL et al., 2017; WU; TANG; WU, 2010); outros trabalhos

obtiveram sinergismo entre as fases e usaram apropriadamente o termo (HOEK et al., 2011; MAJEED et al., 2012), enquanto que há autores que não deram ênfase na formação ou não de compósito, desconsiderando assim o termo (CHATTERJEE; DE, 2015; QIU et al., 2009).

Assim, de modo geral, as membranas PAN/CAP-S demonstraram resultados positivos quanto ao fluxo do permeado, uma das principais propriedades de membranas filtrantes, e à rejeição do DCF, quando comparados à membrana PAN. A eficiência de rejeição do DCF da PAN(5,0) foi superior ao CAP-S em suspensão, ressalvadas as limitações da comparação. Houve, também, uma interface bem definida separando os elementos constituintes que formaram as membranas PAN/CAP-S, especialmente observada na Figura 14. Além disso, houve interação entre os materiais demonstrada pela espectroscopia no infravermelho. Por isso, existem indícios de que as membranas preparadas formaram um compósito, sendo a PAN(3,0) considerada a melhor composição do estudo diante dos resultados.

6 CONCLUSÃO

Com a pesquisa, foi possível concluir que:

- O CAP-S é formado por partículas em escalas nano (~ 10 nm) e micrométricas que tendem a formar domínios micrométricos densos. Essa análise possibilitou reconhecer o tamanho nanométrico das partículas de CAP-S, uma vez que os estudos que utilizaram esse material o caracterizaram apenas com tamanhos micrométricos;
- As membranas PAN/CAP-S apresentaram compatibilidade entre os materiais PAN (polímero) e o CAP-S (fase dispersiva) para todas as quantidades de CAP-S adicionadas na matriz polimérica;
- As membranas PAN/CAP-S apresentaram estruturas assimétricas e tamanho de poros (0,08 a 0,1 μm) característicos de membranas de ultrafiltração;
- A adição de CAP-S na PAN modificou a morfologia das membranas, deixando-as ligeiramente mais espessas, com macrocavidades aumentadas, e sem alteração significativa nas superfícies das membranas;
- As membranas PAN/CAP-S apresentaram maior hidrofiliçidade e maior permeabilidade em comparação às membranas PAN. De maneira geral, esses resultados obtiveram crescimento proporcional com o aumento da quantidade de CAP-S adicionado na matriz polimérica;
- As membranas PAN(0,2), PAN(0,6) e PAN(1,0) tiveram respostas similares às membranas PAN em termos de rejeição do DCF, o que levou a conclusão de que as partículas de CAP-S estariam comprometidas pelo polímero ou que parte dos seus sítios ativos estavam ocupados por ele, reduzindo assim o processo de adsorção do DCF. A membrana PAN(5,0) alcançou a maior eficiência de rejeição (~ 45%);
- O fluxo permeado da PAN(5,0) aumentou aproximadamente 45% em relação ao fluxo da PAN.
- O aumento da permeabilidade, da hidrofiliçidade e consequentemente do fluxo do permeado nas membranas PAN/CAP-S influenciaram a seletividade, o que justificou em certa medida a baixa eficiência de rejeição do DCF.

Mesmo assim, a performance das membranas para a rejeição do DCF foi crescente conforme a dosagem de CAP-S crescia gradualmente;

- O mecanismo predominante da rejeição do DCF identificado para as membranas PAN/CAP-S foi a adsorção, indicada pelo teste de adsorção estática;
- Houve indícios que as membranas PAN/CAP-S formaram um material compósito, sendo a PAN(3,0) considerada a melhor composição do estudo diante dos resultados.

Há pelo menos duas décadas a preocupação com os interferentes endócrinos vem crescendo devido aos resultados de estudos científicos demonstrando aspectos como toxicidade, resistência microbiana, persistência química em baixas concentrações e as consequências reais que essas substâncias podem ocasionar nos organismos. Associado a isso, as estações de tratamento de águas e efluentes existentes, tradicionalmente projetadas para a remoção de sólidos, cargas orgânicas, nutrientes e patógenos, não se mostram eficientes para a retirada de substâncias em nano ou microescala. Assim, com a reposição constante de interferentes endócrinos nas matrizes ambientais, torna-se urgente no âmbito da Engenharia Ambiental buscar soluções viáveis para a remoção efetiva desses materiais do meio ambiente. Evidentemente, que as causas da problemática da geração dos micropoluentes devem ser priorizadas, contudo, não há como negar que essas substâncias já estão inseridas nas mais diversas matrizes ambientais.

Desse modo, o desenvolvimento das membranas compósitas do presente estudo teve como finalidade contribuir como potencial solução para a remoção de interferentes endócrinos em estações de tratamento. Ainda, para o estudo, foi priorizado o uso de materiais amplamente conhecidos, utilizados e estudados mundialmente, como é o caso do carvão ativo e da poliacrilonitrila. Salienta-se que a seleção do carvão ativado teve como alvo o seu material precursor, a casca de coco, resíduo sólido comum no país.

Por fim, os objetivos do trabalho foram alcançados e os resultados encontrados são importantes para o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias capazes de remover interferentes endócrinos das matrizes aquosas ambientais.

7 RECOMENDAÇÕES

Como melhoria e para aprofundamento desse trabalho, é recomendado:

- Preparar membranas nanoestruturadas em camadas de suporte poroso e filme fino denso, com o objetivo de aumentar a disponibilidade dos sítios ativos do CAP-S e evitar encapsulamento pelo polímero em baixas concentrações;
- Analisar a topografia da superfície das membranas pela microscopia de força atômica (AFM);
- Realizar ensaios mecânicos e análise termogravimétrica (TGA) das membranas para verificar se suas propriedades mecânica e térmica foram melhoradas ou intensificadas;
- Variar o pH da solução e verificar a interferência na rejeição do contaminante;
- Testar as membranas, em especial a PAN(3,0), com outros micropoluentes.

REFERÊNCIAS

ACERO, Juan L.; BENITEZ, F. Javier; J. REAL, Francisco; TEVA, Fernando. Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 210, p. 1–8, 2012.

AHN, Won Young; KALINICHEV, Andrey G.; CLARK, Mark M. Effects of background cations on the fouling of polyethersulfone membranes by natural organic matter: Experimental and molecular modeling study. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 309, n. 1–2, p. 128–140, 2008.

AMARAL, Pauline; PARTLAN, Erin; LI, Mengfei; LAPOLLI, Flavio; MEFFORD, O. Thompson; KARANFIL, Tanju; LADNER, David A. Superfine powdered activated carbon (S-PAC) coatings on microfiltration membranes: Effects of milling time on contaminant removal and flux. **Water Research**, [s. l.], v. 100, p. 429–438, 2016.

AMARAL, Pauline Aparecida Pera Do. **Avaliação da utilização de carvão ativado em pó superfino (S-CAP) associado à membrana de microfiltração (MF) na remoção de atrazina de água de abastecimento**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2016.

APUL, Onur G.; HOOGESTEIJN VON REITZENSTEIN, Natalia; SCHOEPF, Jared; LADNER, David; HRISTOVSKI, Kiril D.; WESTERHOFF, Paul. Superfine powdered activated carbon incorporated into electrospun polystyrene fibers preserve adsorption capacity. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 592, p. 458–464, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.126>>

AQUINO, Sérgio Francisco; BRANDT, Emanuel Manfred Freire; CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], p. 187–204, 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v18n3/1413-4152-esa-18-03-00187.pdf>>

AWWA. Committee Report - Membrane Processes in Potable Water Treatment. **American Water Works Association**, [s. l.], v. 84, n. 1, p. 59–67, 1992. Disponível em: <<http://www.awwa.org/publications/journal-awwa/abstract/articleid/12771.aspx>>

AWWA. Committee Report - Membrane Processes. **American Water Works Association**, [s. l.], n. June, p. 91–105, 1998. Disponível em: <<http://www.awwa.org/publications/journal-awwa/abstract/articleid/13901.aspx>>

AWWA. Committee report: recent advances and research needs in membrane fouling. **American Water Works Association**, [s. l.], n. August,

p. 79–89, 2005. Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Committee+Report:+Recent+advances+and+research+needs+in+membrane+fouling#0>>

BARROS, Almiria da Rosa Beckhauser de. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2001.

BASSETTI, Fatima D. E. Jesus. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, [s. l.], 2002.

BASTIANI, Maria Carolina. **Avaliação da remoção de diclofenaco de sódio em carvão ativado em pó superfino (CAP-S) e carvão ativado em pó (CAP)**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2018.

BHADRA, Biswa Nath; SEO, Pill Won; JHUNG, Sung Hwa. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 301, p. 27–34, 2016.

BHATNAGAR, Amit; VILAR, Vítor J. P.; BOTELHO, Cidália M. S.; BOAVENTURA, Rui A. R. Coconut-based biosorbents for water treatment-A review of the recent literature. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 160, n. 1–2, p. 1–15, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.011>>

BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, [s. l.], v. 239, n. 1–3, p. 229–246, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>>

BONVIN, Florence; JOST, Livia; RANDIN, Lea; BONVIN, Emmanuel; KOHN, Tamar. Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent. **Water Research**, [s. l.], v. 90, p. 90–99, 2016.

BOTTONI, P.; CAROLI, S.; CARACCILO, A. Barra. Pharmaceuticals as priority water contaminants. **Toxicological & Environmental Chemistry**, [s. l.], v. 2248, 2010.

BRASIL. DECRETO LEGISLATIVO Nº 204, DE 2004. Aprova o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001. Brasil, 2004. p. 226094.

BRASIL. DECRETO Nº 5.472, DE 20 DE JUNHO DE 2005. Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001. Brasil, 2005.

p. 1–22.

BRASIL. **Farmacopeia Brasileira**. 5ª ed. [s.l.] : Agência Nacional da Vigilância Sanitária. Fundação Oswaldo Cruz, 2010. v. 1

BRASIL. RESOLUÇÃO No 430, DE 13 DE MAIO DE 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasil, 2011a.

BRASIL. PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasil, 2011b. p. 1–10.

BRASIL. **Anuário Estatístico do Mercado Farmacêutico 2017**. Brasília, DF. Brasil: Agência Nacional da Vigilância Sanitária, 2018.

BUXERAUD, Jacques. Diclofénac. **Actualités Pharmaceutiques**, [s. l.], v. 47, n. 474, p. 37–40, 2008.

CALLISTER, Jr. William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CAMPINAS, Margarida; ROSA, Maria João. Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems. **Water Research**, [s. l.], v. 44, n. 5, p. 1636–1644, 2010.

CECHINEL, Maria Alice Prado. **Aplicação de processo adsorptivo na remoção de chumbo de efluentes petroquímicos sintéticos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2013.

CHANG, Sheng; WAITE, T. David; ONG, Peter E. A.; SCHÄFER, Andrea I.; FANE, Anthony G. Assessment of Trace Estrogenic Contaminants Removal by Coagulant Addition, Powdered Activated Carbon Adsorption and Powdered Activated Carbon/Microfiltration Processes. **Journal of Environmental Engineering**, [s. l.], v. 130, n. 7, p. 736–742, 2004.

Disponível em:
<<http://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%290733-9372%282004%29130%3A7%28736%29>>

CHATTERJEE, Somak; DE, Sirshendu. Adsorptive removal of arsenic from groundwater using a novel high flux polyacrylonitrile (PAN)–laterite mixed matrix ultrafiltration membrane. **Environ. Sci.: Water Res. Technol.**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 227–243, 2015.

CHO, Jaeweon; AMY, Gary; PELLEGRINO, John. Membrane filtration of natural organic matter: Factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 164, n. 1–2, p. 89–110, 2000.

CLAUDINO, Andréia. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina,

[s. l.], 2003.

CLEUVERS, Michael. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicology Letters**, [s. l.], v. 142, n. 3, p. 185–194, 2003.

DIAS, Raissa Vitareli Assunção. **Avaliação da ocorrência de microcontaminantes emergentes em sistemas de abastecimento de água e da atividade estrogênica do estinilestradiol**. 2014. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, [s. l.], 2014.

DOLAR, Davor; VUKOVIC, Ana; ASPERGER, Danijela; KOSUTIC, Kresimir. Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 23, n. 8, p. 1299–1307, 2011.

ECKHARD WORCH. **Adsorption Technology in Water Treatment**. Berlin: De Gruyter, 2012.

ELLERIE, Jaclyn R.; APUL, Onur G.; KARANFIL, Tanju; LADNER, David A. Comparing graphene, carbon nanotubes, and superfine powdered activated carbon as adsorptive coating materials for microfiltration membranes. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 261, p. 91–98, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.009>>

EUROPEAN COMMISSION. **Estratégia comunitária em matéria de desreguladores endócrinos (substâncias suspeitas de interferir com os sistemas hormonais dos seres humanos e dos animais)**. Bruxelas.

EUROPEAN COMMISSION. **Estratégia comunitária em matéria de desreguladores endócrinos - substâncias suspeitas de interferir com os sistemas dos seres humanos e dos animais**. Bruxelas.

EUROPEAN COMMISSION. **4th Report on the implementation of the “Community Strategy for Endocrine Disrupters” a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife (COM (1999) 706)**. Brussels.

EUROPEAN COMMISSION. **Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy** Proposal for a DIRECTIVE. Brussels.

FERREIRA, Aldo Pacheco. Ocorrência e detecção de desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: complicações ao meio ambiente. **Revista Brasileira de Farmácia**, [s. l.], v. 93, n. 2, p. 255–264, 2012.

FERREIRA, Aldo Pacheco. Endocrine disruptors in sludge wastewater treatment plants: environmental complications. **Acta Scientiarum. Technology**, [s. l.], p. 307–316, 2013.

GAO, Yan; QIAO, Yuan; YANG, Sen. Fabrication of PAN/PHCS

adsorptive UF membranes with enhanced performance for dichlorophenol removal from water. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 131, n. 19, p. 1–9, 2014.

GHISELLI, Gislaine. **Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal (PFHP)**. 2006. Tese (Doutorado em Química Analítica) Universidade Estadual de Campinas, [s. l.], 2006.

GHISELLI, Gislaine; JARDIM, Wilson F. Interferentes Endócrinos no Ambiente. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 695–706, 2007.

GINEBREDA, Antoni; MUÑOZ, Isabel; LÓPEZ, Miren; ALDA, De; BRIX, Rikke; LÓPEZ-DOVAL, Julio; BARCELÓ, Damià. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers : Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). **Environment International**, [s. l.], v. 36, n. 2, p. 153–162, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2009.10.003>>

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HAMAD, J.Z; KENNEDY, M.D; HEIJMAN, S.G.J; SCHIPPERS, J.; AMY, G. **Super ground PAC in combination with Ceramic Micro-filtration**. [s.l.] : Techneau, 2008.

HILTON, Martin J.; THOMAS, Kevin V. Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography – electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1015, p. 129–141, 2003.

HONG, Seungkwan; ELIMELECH, Menachem. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 132, n. 2, p. 159–181, 1997.

JEONG, Sanghyun; CHOI, Yong Jun; NGUYEN, Tien Vinh; VIGNESWARAN, Saravanamuthu; HWANG, Tae Moon. Submerged membrane hybrid systems as pretreatment in seawater reverse osmosis (SWRO): Optimisation and fouling mechanism determination. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 411–412, p. 173–181, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.04.029>>

JUANG, Ruey Shin; LEE, Wen Cheng; CHEN, Ching Liang. Removal of sodium dodecyl benzene sulfonate and phenol from water by a combined PAC adsorption and cross-flow microfiltration process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [s. l.], v. 79, n. 3, p. 240–246, 2004.

JÚNIOR, Carlos A. R.Brito; FLEMING, Robson R.; PARDINI, Luiz

C. Poliacrilonitrila: Processos de Fiação Empregados na Indústria. **Polímeros**, [s. l.], v. 23, p. 764–770, 2013.

KIM, Han Seung; KATAYAMA, Hiroyuki; TAKIZAWA, Satoshi.; OHGAKI, Shinichiro. Development of a microfilter separation system coupled with a high dose of powdered activated carbon for advanced water treatment. **Desalination**, [s. l.], v. 186, n. 1–3, p. 215–226, 2005.

LEE, NoHwa; AMY, Gary; CROUÉ, Jean Philippe; BUISSON, Herve. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). **Water Research**, [s. l.], v. 38, n. 20, p. 4511–4523, 2004.

LI, Wanbin; PAN, Yichang; PEINEMANN, Klaus-Viktor; LAI, Zhiping. Thermally stable and solvent resistant self-crosslinked TiO₂/PAN hybrid hollow fiber membrane fabricated by mutual supporting method. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 467, p. 253–261, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.019>>

LI, Wei; YANG, Zhihong; MENG, QIN; Shen, Chong; ZHANG, Guoliang. Preparation of activated carbon from coconut shell chars in pilot-scale microwave heating equipment at 60 kW. **Waste Management**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 756–760, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2008.03.004>>

LONAPPAN, Linson; ROUISSI, Tarek; KAUR, Satinder; VERMA, Mausam; SURAMPALLI, Rao Y. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 249, n. August 2017, p. 386–394, 2018.

LOPES, Laudicéia Giacometti; MARCHI, Mary Rosa Rodrigues de; SOUZA, João Batista Gomes de; MOURA, José Antônio de. Hormônios Estrogênicos no Ambiente e Eficiência das Tecnologias de Tratamento para Remoção em Água e Esgoto. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [s. l.], v. 13, p. 123–131, 2008.

LÓPEZ-DOVAL, Julio C.; MONTAGNER, Cassiana C.; ALBURQUERQUE, Anjaína Fernandes de; MOSCHINI-CARLOS, Viviane; UMBUZEIRO, Gisela; POMPÊO, Marcelo. Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 575, p. 1307–1324, 2017.

LÖWENBERG, Jonas; ZENKER, Armin; BAGGENSTOS, Martin; KOCH, Gerhard; KAZNER, Christian; WINTGENS, Thomas. Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent: Process performance and removal efficiency. **Water Research**, [s. l.], v. 56, p. 26–36, 2014.

MAJEED, Shahid; FIERRO, Daniel; BUHR, Kristian; WIND, Jan;

DU, Bing; BOSCHETTI-DE-FIERRO, Adriana; ABETZ, Volker. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) mixed polyacrylonitrile (PAN) ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 403–404, p. 101–109, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.029>>

MALVERN INSTRUMENTS. **Zetasizer Nano Series User Manual** Department of Biochemistry Biophysics Facility, University of Cambridge, 2004.

MARINUCCI, Gerson. **Materiais compósitos poliméricos: fundamentos e tecnologia**. São Paulo: Artliber, 2011.

MATSUI, Yoshihiko; ANDO, Naoya; SASAKI, Hiroshi; MATSUSHITA, Taku; OHNO, Koichi. Branched pore kinetic model analysis of geosmin adsorption on super-powdered activated carbon. **Water Research**, [s. l.], v. 43, n. 12, p. 3095–3103, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.014>>

MATSUI, Yoshihiko; NAKAO, Soichi; TANIGUCHI, Takuma; MATSUSHITA, Taku. Geosmin and 2-methylisoborneol removal using superfine powdered activated carbon: Shell adsorption and branched-pore kinetic model analysis and optimal particle size. **Water Research**, [s. l.], v. 47, n. 8, p. 2873–2880, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.046>>

MATSUI, Yoshihiko; NAKAO, Soichi; SAKAMOTO, Asuka; TANIGUCHI, Takuma; PAN, Long; MATSUSHITA, Taku; SHIRASAKI, Nobutaka. Adsorption capacities of activated carbons for geosmin and 2-methylisoborneol vary with activated carbon particle size: Effects of adsorbent and adsorbate characteristics. **Water Research**, [s. l.], v. 85, p. 95–102, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.017>>

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering – Treatment and Reuse**. 4ª ed. New York: McGraw-Hill, 2003 [s.l.: s.n.].

MIERZWA, José Carlos et al. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 78–87, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522008000100011&lng=pt&tlng=pt>

MONTAGNER, Cassiana C.; JARDIM, Wilson F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, Sao Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 22, n. 8, p. 1452–1462, 2011.

MULDER, Marcel. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2ª

ed. [s.l.: s.n.].

MÜLLER, Carla Cristine. **Avaliação da utilização de carvão ativado em pó na remoção de microcistina em água para abastecimento público**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ecologia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2011.

NAKAZAWA, Yoshifumi; MATSUI, Yoshihiko; HANAMURA, Yusuke; SHINNO, Koki. Identifying , counting , and characterizing super fi ne activated-carbon particles remaining after coagulation , sedimentation , and sand fi ltration. **Water Research**, [s. l.], v. 138, p. 160–168, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.046>>

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira Do; LIMA, Ari Clecius Alves de; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>>

PARTLAN, Erin; DAVIS, Kathleen; REN, Yiran; APUL, Onur Guven; MEFFORD, O. Thompson; KARANFIL, Tanju; LADNER, David A. Effect of bead milling on chemical and physical characteristics of activated carbons pulverized to superfine sizes. **Water Research**, [s. l.], v. 89, p. 161–170, 2016.

PARTLAN, Erin. **Superfine Powdered Activated Carbon (S-PAC) Coupled with Microfiltration for the Removal of Trace Organics in Drinking Water Treatment**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Clemson University, [s. l.], 2017.

PERES, Mariana Rodrigues. **Remoção dos interferentes endócrinos 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol e 4-nonilfenol por adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, [s. l.], 2011.

PETRIE, Bruce; BARDEN, Ruth; KASPRZYK-HORDERN, Barbara. ScienceDirect A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment : Current knowledge , understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, [s. l.], v. 72, n. 0, p. 3–27, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>>

QIU, Shi; WU, Liguang; PAN, Xuejie; ZHANG, Lin; CHEN, Huanlin; GAO, Congjie. Preparation and properties of functionalized carbon nanotube/PSF blend ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 342, n. 1–2, p. 165–172, 2009.

RADJENOVIĆ, J.; PETROVIĆ, M.; VENTURA, F.; BARCELÓ, D. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. **Water Research**, [s. l.], v. 42, n. 14, p.

3601–3610, 2008.

RAHAMAN, M. S. A.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA, A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 92, n. 8, p. 1421–1432, 2007.

REBOLLO, Cristina Postigo; CALVO, Meritxell Gros; VILLAIZÁN, Maria José López de Alda; PETROVIC, Mira; MARTÍ, Antoni Ginebreda; CULLERES, Damià Barceló. Repercusiones sanitarias de la calidad del agua: Los residuos de medicamentos en el agua. **Revista Salud Ambiental**, [s. l.], v. 11, p. 17–26, 2011.

REMY, Maxime; VAN DER MAREL, Perry; ZWIJNENBURG, Arie; RULKENS, WIM; Temmink. Hardy. Low dose powdered activated carbon addition at high sludge retention times to reduce fouling in membrane bioreactors. **Water Research**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 345–350, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.033>>

REN, Yuanlin; HUO, Tongguo; QIN, Yiwen; LIU, Xiaohui. Preparation of Flame Retardant Polyacrylonitrile Fabric Based on Sol-Gel and Layer-by-Layer Assembly. **Materials**, [s. l.], p. 1–14, 2018.

ROBERTS, Paul H.; THOMAS, Kevin V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 356, p. 143–153, 2006.

ROSA, Morsyleide De Freitas; SANTOS, Francisco José de Seixas; MONTENEGRO, Afrânio Arley Teles; ABREU, Fernando Antônio Pinto de; CORREIA, Diva; ARAUJO, Fatima Beatriz S. de; NORÔES, Elis Regina de Vasconcelos. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. **Embrapa, Comunicado Técnico 54**, [s. l.], p. 1–6, 2001.

SANSON, Ananda Lima. **Estudo da extração e desenvolvimento de metodologia para determinação simultânea de microcontaminantes orgânicos em água superficial por GC-MS e métodos quimiométricos**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, [s. l.], 2012.

SHENG, Chenguang; NNANNA, A G Agwu; LIU, Yanghe; VARGO, John D. Science of the Total Environment Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultra filtration membrane system. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 550, p. 1075–1083, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.179>>

SILVA, Carla Grazieli Azevedo Da; COLLINS, Carol H. Aplicações de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para o Estudo de Poluentes Orgânicos Emergentes. **Química Nova**, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.

SNYDER, Shane A.; ADHAM, Samer; REDDING, Adam M.;

CANNON, Fred S; DECAROLIS, James; OPPENHEIMER, Joan; WERT, Eric C; YOON, Yeomin. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, [s. l.], v. 202, p. 156–181, 2007.

SU, Shi; LI, Jiangling; ZHOU, Lei; WAN, Shu; BI, Hengchang; MA, Qing; SUN, Litao. Ultra-Thin Electro-Spun PAN Nanofiber Membrane for High-Efficient Inhalable PM2.5 Particles Filtration. **Journal of Nano Research**, [s. l.], n. March, 2017.

SUIDAN, M. T.; ESPERANZA, M.; ZEIN, M.; MCCAULEY, P.; BRENNER, R C.; VENOSA, A D. Challenges in Biodegradation of Trace Organic Contaminants — Gasoline Oxygenates and Sex Hormones. **Water Environment Research**, [s. l.], v. 77, n. 1, 2005.

TEIXEIRA, Margarida Ribau. **Ultrafiltração no Tratamento de Águas para Consumo Humano**. 2001. Universidade Nova de Lisboa, [s. l.], 2001.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 225, n. 1–2, p. 81–90, 1999.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, Barry. **Adsorption Technology and Design**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://books.google.com/books?id=tXOqBBn8m-sC&pgis=1>>

TIJANI, Jimoh O.; FATOBA, Ojo O.; PETRIK, Leslie F. A Review of Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds : Sources , Effects , Removal , and Detections. **Water Air Soil Pollut**, [s. l.], 2013.

TONUCCI, Marina Caldeira; GURGEL, Leandro Vinícius Alves; AQUINO, Sérgio Francisco De. Activated carbons from agricultural byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 74, p. 111–121, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.05.003>>

VENTURA, Ana Mafalda F. M. Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, [s. l.], v. 21, n. 3–4, p. 10–19, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.mec.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0870-83122009000200003&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>

VONA, Andrea; DI MARTINO, Francesco; GARCIA-IVARS, Jorge; PICÓ, Yolanda; MENDOZA-ROCA, José Antonio; IBORRA-CLAR, Maria Isabel. Comparison of different removal techniques for selected pharmaceuticals. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v.

5, p. 48–57, 2015. Disponível em:
 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.12.011>>

YIN, Jun; DENG, Baolin. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 479, p. 256–275, 2015. Disponível em:
 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.019>>

YOON, Yeomin; WESTERHOFF, Paul; SNYDER, Shane A.; WERT, Eric C. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 270, p. 88–100, 2006.

YOON, Yeomin; WESTERHOFF, Paul; SNYDER, Shane A.; WERT, Eric C.; YOON, Jaekyung. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. **Desalination**, [s. l.], v. 202, n. 1–3, p. 16–23, 2007.

YUAN, Wei; ZYDNEY, Andrew L. Humic acid fouling during microfiltration. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 157, n. 1, p. 1–12, 1999.