M 2021

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

ATIVAÇÃO DE PERSULFATO PARA OXIDAÇÃO DE VENLAFAXINA NA PRESENÇA DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

INÊS MOÇO ROCHA GONÇALVES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Ativação de persulfato para oxidação de venlafaxina na presença de óxido de grafeno reduzido

Dissertação de Mestrado

de

Inês Moço Rocha Gonçalves

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e Materiais (Laboratório Associado)

SRE CM
LABORATÓRIO ASSOCIADO
LABORATÓRIO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E REACÇÃO
LABORATÓRIO DE CATÁLISE E MATERIAIS

Orientador na FEUP: **Dr. Rui Sérgio da Silva Ribeiro**

Coorientadores na FEUP: **Prof. Adrián Manuel Tavares da Silva**

Dra. Ana Rita Lado Teixeira Ribeiro

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA QUÍMICA

julho de 2021

DOCUMENTO CONFIDENCIAL. UTILIZAR APENAS PARA PROPÓSITOS DE AVALIAÇÃO

Agradecimentos

A realização desta dissertação e todo o percurso que me trouxe até aqui era impossível sem o apoio de várias pessoas que são muito especiais para mim e a quem quero deixar os meus agradecimentos.

Em primeiro lugar, quero agradecer ao Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM) e a toda a equipa por me terem recebido da melhor forma possível durante estes meses. Aos meus orientadores, Dr. Rui Ribeiro, Dra. Rita Lado e Prof. Adrián Silva, deixo um agradecimento especial por todo o conhecimento que me transmitiram durante a realização desta dissertação e, sobretudo, por toda a disponibilidade, paciência e por todo o apoio e ajuda que nunca me negaram. Aos meus colegas de laboratório, obrigada pela companhia que me fizeram todos os dias e por todas as conversas motivadoras ou de rir, tudo fica mais fácil a trabalhar com pessoas assim.

À minha família, sobretudo aos meus pais, agradeço por tudo o que fazem por mim, sem eles nada disto teria sido possível e espero que, acima de tudo, estejam orgulhosos de todo o meu percurso académico. E não podia deixar de agradecer à Rocky por ser a minha fiel companheira, principalmente durante esta etapa.

Aos meus amigos finalistas, que percorreram este caminho comigo nos bons e menos bons momentos, não existem palavras para vos agradecer, por todas as horas, histórias, memórias e, principalmente, pela união que criámos todos juntos. São, sem dúvida, os melhores amigos que poderia levar para a vida. A todas as restantes pessoas que esta faculdade me trouxe, quero agradecer por terem feito parte da minha vida ao longo destes anos e espero que não fiquemos por aqui, têm um lugar muito especial no meu coração.

Por último, mas não menos importante, às amigas de sempre, obrigada por termos crescido juntas até aqui. São como irmãs para mim, acho que isso diz tudo.

Este trabalho foi financiado pelo projeto de investigação NORTE-01-0145-FEDER-031049 (InSpeCt) - financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020) e com o apoio financeiro da FCT/MCTES através de fundos nacionais (PIDDAC). Agradece-se, ainda, a colaboração científica sob a égide do financiamento de base - UIDP/50020/2020 do Laboratório Associado LSRE-LCM – financiado pala FCT/MCTES através de fundos nacionais (PIDDAC). ARLR agradece o financiamento da FCT através da Norma Transitória do DL57/2016.

Resumo

A ocorrência de micropoluentes orgânicos no ambiente tem sido muito estudada devido aos possíveis efeitos prejudiciais nos ecossistemas aquáticos e na saúde humana, nomeadamente os poluentes de preocupação emergente, como são exemplo alguns compostos farmacêuticos. As estações de tratamento de águas residuais representam uma das principais causas da descarga de fármacos para o meio aquático, uma vez que os tratamentos biológicos convencionais não estão projetados para a sua eliminação. As tecnologias avançadas de oxidação são alternativas eficientes para aumentar a degradação destes poluentes. A ativação de persulfato através de materiais à base de carbono, como é o caso do óxido de grafeno reduzido, é uma dessas tecnologias que se encontra em fase de desenvolvimento.

Neste trabalho, foram fabricadas membranas de carbono e realizados vários ensaios de ativação de persulfato, tanto em modo descontínuo como contínuo, para tratar matrizes aquosas contaminadas com um fármaco usado como modelo, o antidepressivo venlafaxina. Nos ensaios realizados em modo descontínuo foram estudadas diversas condições operacionais, variando a concentração de persulfato de sódio, entre 25 e 250 mg L^{-1}, e a concentração de óxido de grafeno reduzido, 0,025 e 0,05 g L^{-1}. Foram também comparadas duas matrizes aquosas para avaliar o impacto dos constituintes da matriz na eficiência catalítica, nomeadamente o efeito dos iões cloreto, bicarbonato, sulfato, sódio e potássio. A concentração de venlafaxina nos vários ensaios foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a deteção por fluorescência.

Os resultados obtidos comprovaram a elevada capacidade de adsorção do óxido de grafeno reduzido e demonstraram a sua atividade catalítica, com percentagens de remoção de venlafaxina entre os 96 % e 100 % para todos as condições operacionais estudadas na presença de óxido de grafeno reduzido e persulfato de sódio. As concentrações selecionadas como ótimas foram 25 mg L^{-1} de persulfato de sódio e 0,025 g L^{-1} de óxido de grafeno reduzido. Também foi demonstrado um melhor desempenho para remover venlafaxina em água engarrafada do que em água ultrapura, o que foi atribuído à presença de iões bicarbonato e potássio na água engarrafada. Em relação aos ensaios em contínuo, a configuração experimental foi desenvolvida e as membranas fabricadas provaram ter elevada resistência a fenómenos de colmatação. Como trabalho futuro é sugerido aumentar a eficiência da membrana compósita fabricada por inclusão de uma maior quantidade da fase ativa de óxido de grafeno reduzido em matriz de fluoreto de polivinilideno (PVDF).

Palavras Chave: ativação de persulfato, óxido de grafeno reduzido, catálise, micropoluentes, membrana de carbono

Abstract

The occurrence of organic micropollutants in the environment has been widely studied because of the possible detrimental effects on aquatic ecosystems and human health, particularly the pollutants of emerging concern, such as some pharmaceutical compounds. Wastewater treatment plants represent a major cause of the discharge of pharmaceuticals to the aquatic environment, as conventional biological treatments are not specifically designed to eliminate these compounds. Advanced oxidation technologies are efficient alternatives to increase the degradation of these pollutants. In particular, persulfate activation using carbon-based materials, such as reduced graphene oxide, is one of these technologies under development.

In this work, carbon membranes were fabricated and several persulfate activation assays were performed, both in batch and continuous mode, to treat aqueous matrices contaminated with a drug used as a model pollutant, the antidepressant venlafaxine. In the batch mode experiments, several operating conditions were studied, varying the concentration of sodium persulfate, between 25 and 250 mg L^{-1}, and the concentration of reduced graphene oxide, 0.025 and 0.05 g L^{-1}. Two aqueous matrices were also compared to evaluate the impact of matrix constituents on the catalytic efficiency, namely the effect of chloride, bicarbonate, sulfate, sodium and potassium ions. The concentration of venlafaxine in the various assays was determined by high-performance liquid chromatography coupled with fluorescence detection.

The results obtained proved the high adsorption capacity of reduced graphene oxide and demonstrated its catalytic activity, with venlafaxine removal percentages between 96 % and 100 % for all the operational conditions studied in the presence of reduced graphene oxide and sodium persulfate. The concentrations selected as optimal were 25 mg L^{-1} of sodium persulfate and 0.025 g L^{-1} of reduced graphene oxide. Better performance was also shown to remove venlafaxine in bottled water than in ultrapure water, which was attributed to the presence of bicarbonate and potassium ions in bottled water. Regarding the continuous mode runs, the experimental setup was developed and the fabricated membranes proved to have high resistance to fouling phenomena. As future work it is suggested to improve the performance of the fabricated composite membrane by including of a higher amount of the reduced graphene oxide active phase in the poly(vinylidene fluoride) (PVDF) matrix.

Keywords: persulfate activation, reduced graphene oxide, catalysis, micropollutant, carbon-based membrane

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Inês Maga Rocha Gonçalves

Porto, 5 de julho de 2021

Índice

Agradecimentos i

Resumo ii

Abstract iii

Declaração iv

Índice v

Lista de Figuras viii

Lista de Tabelas xi

Notação e Glossário xii

1 Introdução 1

1.1 Enquadramento e apresentação do projeto 1

1.2 Apresentação da Unidade de I&D 1

1.3 Contributos da autora para o trabalho 2

1.4 Organização da dissertação 2

2 Contexto e Estado da Arte 4

2.1 Substâncias prioritárias e poluentes de preocupação emergente 4

2.1.1 Estações de tratamento de águas residuais e micropoluentes no ambiente 4

2.2 Processos e tecnologias avançadas de oxidação 5

2.3 Ativação de persulfato 6

2.3.1 Materiais de carbono na ativação de persulfato 6

2.4 Materiais à base de grafeno 7

2.5 Membranas de carbono 8

2.6 Venlafaxina 10

3 Materiais e Métodos 12

3.1 Reagentes e matrizes aquosas 12

3.2 Membrana PVDF-rGO$_{6,4}$ 13

3.3 Ensaios de ativação de persulfato 14

3.3.1 Ensaios em modo descontínuo 14
3.3.2 Estudo do efeito da matriz aquosa 15
3.3.3 Ensaios em modo contínuo 15
3.3.4 Avaliação de desempenho 16
3.4 Método analítico 17
3.4.1 Determinação da concentração de venlafaxina 17
4 Resultados e Discussão 18
4.1 Ensaios em modo descontínuo 18
4.1.1 Efeito da concentração de rGO 18
4.1.2 Concentração de SPS 22
4.1.3 Cinética da reação 26
4.1.4 Intermediários da reação 28
4.2 Estudo do efeito da matriz aquosa 32
4.3 Ensaios em modo contínuo 35
4.3.1 Ensaios de adsorção 35
4.3.2 Ensaios catalíticos 36
5 Conclusões 39
6 Avaliação do trabalho realizado 40
6.1 Objetivos realizados 40
6.2 Apreciação final 40
7 Referências 42
Apêndice A – Procedimento experimental adotado nos ensaios realizados em modo descontínuo 45
Apêndice B – Curva de calibração da bomba peristáltica 46
Apêndice C – Procedimento experimental adotado nos ensaios realizados em modo contínuo 47
Apêndice D – Método analítico 48
Equipamento 48
Curva de calibração da venlafaxina 48
Apêndice E – Cinética da reação 51

Apêndice F – Intermediários da reação 52

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema da preparação de rGO. Reproduzida de [19] com permissão de John Wiley and Sons [Número de licença: 5097521038144]. 8

Figura 2 - Estrutura química da venlafaxina. 10

Figura 3 - Representação esquemática do procedimento de fabricação da membrana PVDF-rGO$_{6,4}$. .. 13

Figura 4 - Membrana PVDF-rGO$_{6,4}$ recortada com as dimensões pretendidas. 14

Figura 5 - Representação esquemática do procedimento utilizado nos ensaios realizados em modo descontínuo. 15

Figura 6 - Instalação experimental utilizada para os ensaios com membranas: (a) solução a tratar, (b) bomba peristáltica, (c) célula da membrana e (d) recolha da solução de permeado. 16

Figura 7 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios catalíticos, de adsorção (sem SPS) e de controlo (com SPS e sem rGO), realizados com a matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 250 mg L^{-1} e [rGO] = 0,05 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 18

Figura 8 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios catalíticos, de adsorção (sem SPS) e de controlo (com SPS e sem rGO), realizados com a matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 250 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 19

Figura 9 - Percentagens de remoção de venlafaxina obtidas após 120 minutos para os ensaios catalíticos, de adsorção (sem SPS) e de controlo (com SPS e sem rGO) realizados com a matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada, para as duas concentrações de rGO estudadas, e Δremoção. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 250 mg L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. . 21

Figura 10 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios catalíticos, de adsorção (sem SPS) e de controlo (com SPS e sem rGO), realizados com a matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 25 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 22

Figura 11 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios catalíticos, de adsorção (sem SPS) e de controlo (com SPS e sem rGO), realizados com a matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 50 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 23

Figura 12 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios catalíticos, de adsorção (sem SPS) e de controlo (com SPS e sem rGO), realizados com a matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 100 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 24

Figura 13 - Percentagens de remoção de venlafaxina obtidas após 120 minutos para os ensaios catalíticos, de adsorção (sem SPS) e de controlo (com SPS e sem rGO) realizados, na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada, variando a concentração inicial de SPS (25 – 250 mg L^{-1}). $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 25

Figura 14 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios catalíticos variando a concentração inicial de SPS (25 – 250 mg L^{-1}) na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada e linearização das curvas com as respetivas equações. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 27

Figura 15 - Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios catalíticos na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada, com a indicação dos intermediários (denominados de A, B, C e D). $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 25 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 29

Figura 16 - Evolução das áreas dos três intermediários, A, B e C, ao longo do tempo de reação para a matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 25 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 30

Figura 17 – Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios de controlo na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 25 mg L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 31

Figura 18 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios catalíticos com as duas matrizes aquosas. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 25 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 32

Figura 19 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios catalíticos com as duas matrizes aquosas e com a matriz de água ultrapura com (a) cloreto, (b) bicarbonato, (c) sulfato, (d) sódio e (e) potássio. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 25 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 34

Figura 20 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios de adsorção realizados com as duas membranas fabricadas: PVDF-$rGO_{6,4}$ e PVDF. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 35

Figura 21 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida no ensaio catalítico com a membrana PVDF-$rGO_{6,4}$. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1} e $[SPS]_0$ = 25 mg L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 37

Figura B.1 - Curva de calibração da bomba peristáltica. 46

Figura D.1 – (a) equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência e a respetiva (b) coluna de separação. 48

Figura D.2 - Cromatograma obtido através da análise de uma solução de venlafaxina (249,98 µg L^{-1}) por HPLC-FD. 49

Figura D.3 - Curva de calibração da venlafaxina. 50

Figura E.1 - Linearização das curvas de remoção obtidas nos ensaios catalíticos com [rGO] = 0,025 g L^{-1}, variando a concentração de SPS (25 – 250 mg L^{-1}), na matriz de água ultrapura, com as respetivas equações. 51

Figura F.1 – Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios de controlo na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 250 mg L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 52

Figura F.2 – Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios catalíticos na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada, com a indicação dos intermediários (denominados de A, B e C). $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 250 mg L^{-1} e [rGO] = 0,05 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 53

Figura F.3 – Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios catalíticos na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada, com a indicação dos intermediários (denominados de A, B, C e D). $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 250 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 53

Figura F.4 – Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios de controlo na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 50 mg L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 53

Figura F.5 – Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios catalíticos na matriz de água ultrapura, com a indicação dos intermediários (denominados de A, B, C e D). $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 50 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 53

Figura F.6 – Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios de controlo na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 100 mg L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 53

Figura F.7 – Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios catalíticos na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada, com a indicação dos intermediários (denominados A, B, C e D). $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 100 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante. 53

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da venlafaxina *11*

Tabela 2 - Concentração de cada ião na água engarrafada utilizada neste estudo *12*

Tabela 3 - Constantes cinéticas até aos 30 minutos de reação para os ensaios catalíticos com [rGO] = 0,025 g L^{-1} e variando a concentração inicial de SPS (25 - 250 mg L^{-1}), para as duas matrizes aquosas. *28*

Tabela 4 - Tempos de retenção de cada intermediário *29*

Tabela 5 - Fluxo de permeado obtido nos ensaios de adsorção com as membranas PVDF-$rGO_{6,4}$ e PVDF, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante *36*

Tabela 6 - Fluxo de permeado obtido no ensaio catalítico com a membrana PVDF-$rGO_{6,4}$ e $[SPS]_0$ = 25 mg L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante *38*

Tabela 7 – Concentração de venlafaxina inicial e final no frasco com a solução a tratar *38*

Tabela D.1 - Concentração das soluções-padrão de venlafaxina, áreas dos picos cromatográficos e tempos de retenção obtidos nos respetivos cromatogramas *49*

Tabela E.1 - Constantes cinéticas até aos 60 minutos de reação para os ensaios catalíticos com [rGO] = 0,025 g L^{-1} e variando a concentração inicial de SPS (25 - 250 mg L^{-1}), para a matriz de água ultrapura *51*

Notação e Glossário

A	área	u.a.
C	concentração	g L^{-1}
C_0	concentração inicial	g L^{-1}
d_{ext}	diâmetro externo	m
$d_{útil}$	diâmetro útil	m
k	constante cinética	min^{-1}
M	massa molar	g mol^{-1}
t	tempo	s

Letras gregas

Δ	variação de remoção

Lista de Siglas

AOPs	Processos avançados de oxidação (do inglês *advanced oxidation processes)*
AOTs	Tecnologias avançadas de oxidação (do inglês *advanced oxidation technologies)*
DQA	Diretiva-Quadro da Água 2000/60/CE
ETARs	Estações de tratamento de águas residuais
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *high-performance liquid chromatography)*
NMP	N-metil-2-pirrolidona (do inglês *N-methyl-2-pyrrolidone)*
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Fluoreto de polivinilideno (do inglês p*oly(vinylidene fluoride))*
PVP	Polivinilpirrolidona
rGO	Óxido de grafeno reduzido (do inglês *reduced graphene oxide)*
SPS	Persulfato de sódio (do inglês s*odium persulfate)*
VFX	Venlafaxina

1 Introdução

1.1 Enquadramento e apresentação do projeto

A água é um recurso natural vital para o ser humano e também indispensável para os ecossistemas. Além da distribuição desigual a nível mundial, a sua disponibilidade tem vindo a diminuir. Esta escassez deve-se ao crescente consumo e desperdício de água, às mudanças climáticas que o mundo enfrenta e ao aumento de atividades antropogénicas e da densidade populacional. De facto, a poluição resultante destes dois últimos fatores representa também uma ameaça à qualidade da água. Neste contexto, a existência de poluentes orgânicos, mesmo que em concentrações vestigiais, conhecidos por micropoluentes, tem sido muito estudada devido aos possíveis efeitos prejudiciais na saúde humana e nos ecossistemas aquáticos [1]. Deste modo, a procura de soluções para a escassez e para melhorar a qualidade da água é prioritária para a comunidade científica, uma vez que a ineficiência dos processos convencionais nas estações de tratamento de águas e águas residuais é apontada como uma das principais causas para a ocorrência de micropoluentes no meio aquático.

Paralelamente, o avanço na área da ciência dos materiais e da nanotecnologia tem permitido o estudo de soluções tecnológicas mais eficientes no tratamento de águas e águas residuais.

Assim, os objetivos desta dissertação são: (i) explorar as potencialidades do óxido de grafeno reduzido (rGO, do inglês *reduced graphene oxide)* para processos de oxidação de micropoluentes orgânicos, utilizando um fármaco como composto modelo (venlafaxina), através da ativação de persulfato; (ii) preparar membranas de carbono para aplicação em processos contínuos de tratamento de águas; (iii) monitorizar a degradação com recurso a métodos analíticos, como cromatografia líquida de alta eficiência.

1.2 Apresentação da Unidade de I&D

O LSRE-LCM resulta de uma parceria entre o Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE) e o Laboratório de Catálise e Materiais (LCM), que obteve o estatuto de Laboratório Associado em dezembro de 2004 e cuja sede principal é o Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). A missão do LSRE-LCM é contribuir para o desenvolvimento científico e tecnológico nas áreas de Engenharia Química, concentrando as suas atividades de I&D em quatro áreas: Processos de Separação e Reação, Engenharia do Produto, Catálise e Materiais de Carbono, Termodinâmica e Engenharia Ambiental. O trabalho realizado nesta dissertação enquadra-se na área de Catálise e Materiais de Carbono.

1.3 Contributos da autora para o trabalho

Todos os procedimentos descritos ao longo desta dissertação foram realizados pela autora da mesma, desde a fabricação das membranas de carbono e os ensaios de ativação de persulfato, até à análise cromatográfica.

O método analítico utilizado para a determinação da concentração de venlafaxina foi desenvolvido pela Dra. Ana Rita Lado Teixeira Ribeiro, coorientadora da autora desta dissertação. Contudo, a autora preparou todas as soluções-padrão, efetuou a calibração do método e implementou a metodologia analítica diariamente, para a análise das amostras recolhidas nas experiências realizadas.

1.4 Organização da dissertação

Esta dissertação é estruturada em 6 capítulos, nomeadamente Introdução, Contexto e Estado da Arte, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusões e Avaliação do trabalho realizado.

O primeiro capítulo, Introdução, tem como objetivo enquadrar e apresentar o projeto, assim como a unidade de I&D onde foram desenvolvidos os trabalhos, mencionar os contributos da autora para o trabalho realizado ao longo da dissertação e, por fim, explicar a organização da dissertação.

No segundo capítulo (Contexto e Estado da Arte), são apresentados os principais tópicos em que a dissertação se baseia, através de fundamentos teóricos, ou seja, aborda-se a problemática dos micropoluentes orgânicos, como substâncias prioritárias e poluentes de preocupação emergente, o papel das estações de tratamento de águas residuais na sua descarga para o ambiente e a necessidade de um tratamento terciário. Explica-se a possibilidade de implementação de processos/tecnologias avançadas de oxidação como uma possível solução, nomeadamente tecnologias baseadas na ativação de persulfato para a oxidação de micropoluentes. Refere-se também a utilização de materiais de carbono, sobretudo materiais à base de grafeno, como catalisadores para a ativação de persulfato e são apresentadas as vantagens das membranas de carbono em comparação com a utilização destes materiais na forma de pó, enumerando-se alguns dos estudos já desenvolvidos nesta área. Por fim, é apresentado o composto utilizado como poluente modelo nesta dissertação.

No capítulo de Materiais e Métodos (capítulo 3), são indicados os reagentes utilizados e é explicado o procedimento experimental seguido para a fabricação das membranas e nos ensaios de ativação de persulfato realizados em modo descontínuo e contínuo. É, ainda, detalhada a metodologia seguida para o estudo do efeito da matriz aquosa e descrito o método analítico utilizado para determinar a concentração de venlafaxina nas amostras recolhidas.

No capítulo 4, são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos nos ensaios realizados em modo descontínuo (cinética e intermediários da reação, assim como o impacto dos constituintes da matriz) e em modo contínuo (adsorção e catálise).

No capítulo 5, apresentam-se as principais conclusões do trabalho desenvolvido.

Por fim, no último capítulo, é realizada uma avaliação do trabalho realizado.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Substâncias prioritárias e poluentes de preocupação emergente

A Diretiva-Quadro da Água 2000/60/CE [2] (DQA) foi estabelecida há duas décadas com o objetivo de garantir um bom estado ecológico e químico das águas, reduzir a sua poluição e salvaguardar a sua utilização sustentável [3]. A DQA identificou certas substâncias que devem ser monitorizadas devido ao risco associado para o ambiente aquático e estabeleceu Normas de Qualidade Ambiental para esses poluentes, definidas como as concentrações que não devem ser excedidas na água de forma a proteger a saúde humana e o meio ambiente [1, 4]. Assim, a Diretiva 2013/39/UE [5] recomendou a monitorização e o controlo da concentração de 45 substâncias prioritárias. Por outro lado, a Decisão 2015/495/UE [6] apresentou a primeira lista de vigilância com 10 substâncias, também conhecidas como poluentes de preocupação emergente [1]. No entanto, as Decisões têm vindo a ser atualizadas [7], sendo que a mais recente Decisão 2020/1161/UE [8] apresenta uma lista de 9 substâncias/grupos de substâncias.

A diferença entre poluentes de preocupação emergente e substâncias prioritárias baseia-se na existência de regulamentação para as substâncias prioritárias, que não existe ainda para os poluentes emergentes. Os poluentes de preocupação emergente incluem principalmente compostos sintetizados recentemente, substâncias para as quais não há dados de monitorização suficientes para aferir o risco que apresentam, ou que foram apenas detetados recentemente devido aos avanços dos métodos analíticos e instrumentação [1, 9]. Compostos farmacêuticos, pesticidas, produtos de higiene pessoal e de limpeza doméstica, hormonas naturais e sintéticas, produtos químicos industriais, entre outros, fazem parte das substâncias prioritárias e dos poluentes de preocupação emergente e, frequentemente, encontram-se no meio aquático na gama de concentrações entre ng L^{-1} e µg L^{-1} [1, 10].

2.1.1 Estações de tratamento de águas residuais e micropoluentes no ambiente

As origens dos micropoluentes são várias e resultam das atividades domésticas, hospitalares, dos setores da agricultura e pecuária, indústria, entre outras. Em particular, as estações de tratamento de águas residuais (ETARs) representam uma das principais causas da descarga de algumas classes de micropoluentes para o meio aquático, principalmente no caso dos compostos farmacêuticos, uma vez que os tratamentos biológicos convencionais não estão preparados para a eliminação destes compostos, sendo muitos deles resistentes à biodegradação.

Nas ETARs pode haver quatro fases de tratamento: tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e, por fim, tratamento terciário. No tratamento preliminar, são filtrados e separados os sólidos de maiores dimensões. O tratamento primário é constituído por processos físico-químicos, como sedimentação e coagulação/floculação, para a remoção de sólidos suspensos. Segue-se o tratamento secundário, normalmente através de processos biológicos levados a cabo em tanques de lamas ativadas, que são depois separadas num sedimentador secundário. Por fim, no caso de existir tratamento terciário, este normalmente remete para a remoção de microrganismos patogénicos e desinfeção [11]. É nesta última fase de tratamento que a implementação de processos avançados de tratamento poderá constituir uma estratégia promissora para a remoção de substâncias prioritárias e de poluentes recalcitrantes de preocupação emergente.

Os processos mais avançados de tratamento já estabelecidos incluem adsorção em carbono ativado, ozonização e filtração. Contudo, têm vindo a ser desenvolvidas novas abordagens no que diz respeito aos processos avançados de oxidação (AOPs, do inglês *advanced oxidation processes*) e às tecnologias avançadas de oxidação (AOTs, do Inglês *advanced oxidation technologies*), sendo que a principal diferença entre ambas consiste nas espécies reativas envolvidas [10, 12]. Estes dois processos têm como objetivo aumentar a degradação dos poluentes e, por isso, a sua implementação após o tratamento biológico em ETARs pode levar a uma redução na quantidade de micropoluentes introduzidos no meio aquático.

2.2 Processos e tecnologias avançadas de oxidação

Os AOPs baseiam-se na formação de radicais hidroxilo ($HO^{\bullet}$), um oxidante forte com um potencial redox de 2,8 V, que é capaz de oxidar a maioria dos poluentes orgânicos presentes na água [13]. Alguns dos processos que têm sido estudados são: fotoativação de peróxido de hidrogénio com radiação UV (UV/H_2O_2), processos foto-Fenton, fotocatálise heterogénea (UV/TiO_2), ozonização fotocatalítica, oxidação eletroquímica, sonólise/sonocatálise e cavitação hidrodinâmica, e oxidação catalítica por via húmida com ar ou peróxido de hidrogénio [10].

Apesar do bom desempenho obtido pelos AOPs na remoção de micropoluentes orgânicos, outros processos são estudados, baseados em outras espécies reativas (AOTs), como radicais sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) [12]. Estes radicais possuem igual ou até maior potencial redox que os $HO^{\bullet}$, entre 2,5 e 3,1 V (diferentes autores têm apresentado valores diferentes, aparentemente devido ao facto de usarem métodos de ativação diferentes), e conseguem reagir com moléculas orgânicas presentes em matrizes aquosas com diferentes valores de pH [12-14]. Por isso, é de prever que alguns destes novos processos possam apresentar maior capacidade de degradar poluentes,

sobretudo com a possibilidade de conjugar diferentes AOTs, como por exemplo a fotocatálise, eletrocatálise, ativação de persulfato, entre outras, para melhorar ainda mais o desempenho do tratamento [12, 13]. Esta conjugação pode resultar num efeito cumulativo devido ao aumento da formação de espécies reativas ou sinérgico devido às interações entre os processos individuais [9].

2.3 Ativação de persulfato

O persulfato ($S_2O_8^{2-}$) é um oxidante forte com potencial redox de 2,01 V, no entanto, apresenta uma baixa velocidade de reação com os poluentes orgânicos, sendo, por isso, necessário efetuar a sua ativação [13]. O persulfato pode ser ativado para formar o radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) e é bastante estudado para o tratamento de água, sendo o persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$) um dos mais utilizados, sobretudo por ser muito solúvel e, quando armazenado na forma sólida, estável à temperatura ambiente [12, 15]. Os métodos de ativação incluem o calor, a radiação UV, um meio alcalino, iões metálicos ou materiais de carbono [13]. Em particular, os materiais de carbono podem apresentar várias vantagens, como elevada área de superfície específica, elevado volume de poros, estabilidade em meio ácido/básico e estabilidade estrutural a elevadas temperaturas [13, 14].

2.3.1 Materiais de carbono na ativação de persulfato

Para a ativação de persulfato com materiais à base de carbono, o principal mecanismo baseia-se na transferência de eletrões, em que o material de carbono (catalisador) doa um eletrão para o persulfato, resultando na formação de $SO_4^{\bullet-}$, segundo a reação descrita na Equação 1 [13]. A formação de $HO^{\bullet}$ também é possível, de acordo com a reação descrita na Equação 2. Tanto os $SO_4^{\bullet-}$ como os $HO^{\bullet}$ formados são as espécies reativas responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos [14].

$$S_2O_8^{2-} + e^- \rightarrow SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} \quad (1)$$

$$SO_4^{\bullet-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + HO^{\bullet} \quad (2)$$

Os materiais de carbono também podem remover os poluentes por adsorção. Porém, estes poluentes adsorvidos por materiais de carbono idealmente deverão ser degradados posteriormente, visto que no processo de adsorção apenas ocorre uma transferência dos

poluentes da fase líquida para a fase sólida e não há degradação. Portanto, os materiais de carbono podem atuar como adsorvente e como catalisador para a ativação de persulfato [13].

De forma a aumentar o desempenho catalítico para a remoção de compostos orgânicos, é possível modificar a química superficial dos materiais de carbono. Normalmente, os métodos de modificação utilizados são dopagem com azoto, dopagem com enxofre e dopagem com óxidos metálicos [13].

2.4 Materiais à base de grafeno

Entre os materiais de carbono, o grafeno apresenta-se como promissor na área da nanotecnologia, devido às suas propriedades eletrónicas, óticas, térmicas e mecânicas [16]. Outras vantagens do grafeno estão relacionadas com a sua grande área de superfície específica, biocompatibilidade, alta capacidade de adsorção, flexibilidade e elevada resistência [16, 17]. O grafeno é um material de camada única, no entanto, materiais com duas ou mais folhas de grafeno também têm sido estudados [16].

Uma desvantagem relacionada com o grafeno é a ausência de um processo de produção com alto rendimento, um problema comum entre os materiais novos. Um dos métodos mais estudados com vista à superação desta desvantagem consiste na oxidação da grafite em óxido de grafite, seguida da esfoliação mecânica/química ou térmica de óxido de grafite em óxido de grafeno, que pode ser de camada única ou com algumas camadas, dependendo se a esfoliação é completa ou parcial, respetivamente [16, 18]. Por fim, o óxido de grafeno é reduzido, de modo a diminuir o seu teor de oxigénio, obtendo-se o denominado rGO [16]. Na Figura 1 é apresentada uma representação esquemática da preparação de rGO [19].

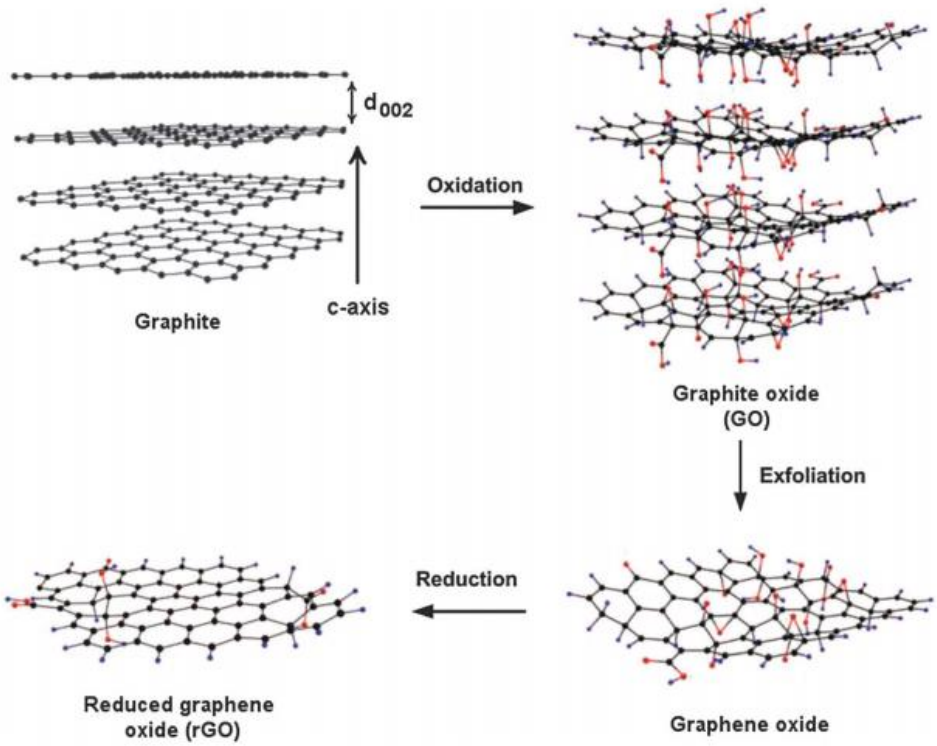


Figura 1 - Esquema da preparação de rGO. Reproduzida de [19] com permissão de John Wiley and Sons [Número de licença: 5097521038144].

2.5 Membranas de carbono

Os materiais de carbono em pó têm sido bastante utilizados para a ativação de persulfato, operando em modo descontínuo. No entanto, é necessário um procedimento adicional de separação e recuperação desses materiais em pó após utilização, o que constitui um custo acrescido e dificulta a sua aplicação prática [20]. Desta forma, surgiu o uso de materiais de carbono na forma de membranas catalíticas, possibilitando operar em modo contínuo e, assim, contornar as desvantagens da aplicação de materiais em pó [14, 21]. Os processos com membranas catalíticas têm demonstrado um bom desempenho na remoção de alguns poluentes, no entanto ainda é um campo de pesquisa que carece de desenvolvimento adicional [12]. Assim sendo, esta é uma área que ainda se encontra em estudo.

O primeiro estudo nesta área foi realizado em 2016 [20]. Um catalisador de rGO dopado com azoto foi preparado através de um método hidrotérmico, utilizando um óxido de grafeno comercial e amónia. A membrana foi fabricada mediante filtração a vácuo do material de carbono sobre um suporte de politetrafluoretileno (PTFE). A membrana resultante foi utilizada para ativação de persulfato de sódio e o seu desempenho avaliado tendo em conta a degradação de fenol, em solução aquosa com uma concentração de 47 mg L^{-1}, em ensaios realizados em

modo contínuo com uma duração de 3 horas. Para além destes ensaios, foi também estudada a remoção do fenol apenas na presença de persulfato e apenas utilizando a membrana, ou seja, na ausência de persulfato. Os resultados obtidos demonstraram que, de facto, é vantajosa a utilização de materiais de carbono sob a forma de membranas catalíticas em processos contínuos para a remoção de compostos orgânicos por ativação de persulfato [20].

Em 2019 foi relatado o segundo estudo com membranas catalíticas de carbono aplicadas em modo contínuo [21]. Neste trabalho, foi preparado um catalisador de óxido de grafeno dopado com azoto, partindo de óxido de grafite e diferentes precursores de azoto (melamina, ureia e amónia em fase gasosa). O catalisador preparado com melamina apresentou o melhor desempenho em estudos iniciais, pelo que foi utilizado para a fabricação de membranas catalíticas por filtração a vácuo sobre um suporte de PTFE. A membrana foi utilizada para ativação de persulfato e degradação de fenol (5 mg L^{-1}) e de ácido oxálico (30 e 90 mg L^{-1}), separadamente, em ensaios operando em modo contínuo durante 6,5 horas e na presença de persulfato de sódio. Foram também realizados ensaios de adsorção com a membrana, na ausência de persulfato. Como seria de esperar, os resultados obtidos revelaram que o desempenho do processo depende da concentração inicial de poluente, uma vez que a remoção de ácido oxálico aumentou significativamente quando se reduziu a sua concentração inicial de 90 para 30 mg L^{-1}, sendo que ambas as concentrações são elevadas em comparação com as encontradas em matrizes de água reais. Portanto, a capacidade destas membranas catalíticas para o tratamento de água em modo contínuo foi demonstrada [21].

O terceiro estudo foi publicado também em 2019 [22]. Neste caso, rGO e nanotubos de carbono, previamente preparados, foram utilizados para a fabricação de membranas, através de filtração a vácuo, neste caso suportadas em nylon. A membrana foi utilizada em ensaios em modo contínuo, com duração de 3 horas, com o objetivo de degradar sulfametoxazol com uma concentração de 500 μg L^{-1}, através da ativação de persulfato. Os resultados obtidos confirmaram o potencial dos materiais de carbono como catalisadores, para processos contínuos com membranas visando a degradação de micropoluentes no tratamento de águas [22].

Num estudo recente [14], foi preparada outra membrana à base de carbono para a ativação de persulfato, que fosse eficaz na degradação de micropoluentes orgânicos na água, operando em modo contínuo. Neste caso, o catalisador rGO foi preparado com melamina (da mesma forma que na referência [21]) e o fluoreto de polivinilideno foi utilizado como matriz polimérica na síntese da membrana devido à sua alta resistência química, estabilidade térmica e boas propriedades mecânicas. O desempenho da membrana foi estudado utilizando soluções aquosas contendo três micropoluentes em simultâneo (antibióticos da classe das fluoroquinolonas: ofloxacina, ciprofloxacina e enrofloxacina), todos com a mesma concentração inicial (100 μg L^{-1}), em ensaios realizados em modo contínuo com duração de 24

horas. Os resultados obtidos revelaram que a membrana resultante é eficaz na degradação dos três antibióticos estudados através da ativação do persulfato, em modo contínuo. Além disso, os valores aproximadamente constantes do fluxo de permeado revelaram que a membrana apresenta alta resistência a fenómenos de colmatação. No entanto, os ensaios realizados com água superficial em vez de água ultrapura mostraram que são necessários estudos adicionais deste processo de tratamento, uma vez que houve uma grande diminuição no desempenho da membrana catalítica quando o processo de tratamento foi aplicado com uma matriz ambiental. É sugerido que no futuro se realizem estudos com o objetivo de otimizar o processo de tratamento em matrizes mais realistas, nomeadamente alterando a fração mássica de rGO contido nas membranas fabricadas, visto que a atividade catalítica destas membranas poliméricas para ativação de persulfato, operando em modo contínuo, foi demonstrada pelos resultados obtidos nos ensaios com água ultrapura [14].

Portanto, apenas no último estudo descrito, foram utilizadas membranas poliméricas, no entanto foram também fabricadas membranas suportadas (por filtração a vácuo) para comparação de resultados. Nas condições experimentais estudadas, as membranas poliméricas apresentaram aspetos positivos, uma vez que provaram ser estruturalmente estáveis, não alterando a sua forma, enquanto as membranas suportadas apresentaram desintegração parcial devido à utilização em modo contínuo, secagem e reutilização [14].

2.6 Venlafaxina

A venlafaxina é um composto farmacêutico da classe dos inibidores de recaptação de serotonina e noradrenalina utilizado para o tratamento de transtornos depressivos [23]. Em Portugal, a dosagem das formulações farmacêuticas varia entre 37,5, 75 e 150 mg [24, 25]. Na Figura 2 é apresentada a estrutura química da venlafaxina e na Tabela 1 algumas das suas propriedades físico-químicas [8, 26-28].

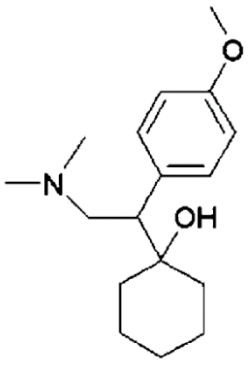


Figura 2 - Estrutura química da venlafaxina.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da venlafaxina

Nome da IUPAC	1-[2-(dimetilamino)-1-(4-metoxifenil)etil]ciclohexano-1-ol
Fórmula química	$C_{17}H_{27}NO_2$
Massa molar (g mol^{-1})	277,4
Número CAS	93413-69-5
Solubilidade em água a 25 ºC (mg L^{-1})	267
Pressão de vapor a 25 ºC (mm Hg)	$2,46x10^{-7}$
Log K_{ow}	3,20
pK_a	10,07
Tempo de semi-vida (h)	5
Limite de deteção máximo aceitável do método (ng L^{-1})	6

Tal como referido anteriormente, compostos farmacêuticos são constantemente introduzidos no meio aquático, mesmo através de efluentes que resultam de tratamentos terciários, uma vez que as ETARs convencionais não conseguem remover todos esses compostos [10]. De facto, a venlafaxina tem sido frequentemente detetada em efluentes de ETARs [29]. Algumas amostras ambientais, nomeadamente efluentes de águas residuais reportadas na literatura, continham uma concentração de venlafaxina na gama de ng L^{-1} até 2 µg L^{-1} [23]. Assim, esta apareceu pela primeira vez na lista de vigilância da Decisão 2020/1161/UE a 4 de agosto de 2020 [8].

Os principais metabolitos da venlafaxina são: O-desmetilvenlafaxina, N,O-didesmetilvenlafaxina e N-desmetilvenlafaxina [30]. A O-desmetilvenlafaxina tem uma potência semelhante para inibir a recaptação de neutrotransmissores e também é listada na Decisão 2020/1161/UE de 4 de agosto de 2020, uma vez que juntamente com a venlafaxina são compostos muito frequentes em efluentes de águas residuais e sistemas aquáticos [8, 29].

3 Materiais e Métodos

3.1 Reagentes e matrizes aquosas

Polivinilpirrolidona (PVP; M = 40000 g mol^{-1}), N-metil-2-pirrolidona (NMP, do inglês *N-methyl-2-pyrrolidone*; 99,5 % (m/m)), fluoreto de polivinilideno (PVDF, do inglês *poly(vinylidene fluoride)*; M = 275000 g mol^{-1}) e óxido de grafeno reduzido (rGO, do inglês *reduced graphene oxide*; em pó; 15-20 folhas; 4-10 % (m/m) de oxigénio) foram adquiridos à *Sigma-Aldrich*. Persulfato de sódio (SPS, do inglês *sodium persulfate*; 99 % (m/m); M = 238,11 g mol^{-1}) e sulfato de sódio (Na_2SO_4; M = 142,04 g mol^{-1}) foram obtidos da *Riedel-de Haën*. Uma solução *stock* de venlafaxina (VFX) com uma concentração de 10,1 mg L^{-1} foi preparada a partir de cloridrato de venlafaxina (M = 313,86 g mol^{-1}), adquirido à *Sigma*. O bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$; M = 84,01 g mol^{-1}) foi adquirido à *Merck*, enquanto o cloreto de potássio (KCl; 99,8 % (m/m); M = 74,55 g mol^{-1}) e o cloreto de sódio (NaCl; 99,5 % (m/m); M = 58,44 g mol^{-1}) foram adquiridos à JMGS, LDA. O acetonitrilo (M = 41,05 g mol^{-1}) utilizado como eluente e o ácido fórmico (99 % (m/m); M = 46,03 g mol^{-1}) usado como modificador orgânico em cromatografia líquida de alta eficiência foram obtidos da *VWR Chemicals*.

Água ultrapura (18,2 MΩ.cm a 25 ºC, com pH de 6,2 ± 0,1) foi produzida num sistema de purificação de água *Synergy® (Merck Millipore)*. Em algumas experiências, foi utilizada água engarrafada da marca Fastio, com pH de 7,1 ± 0,1. Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações de cada ião presente nesta matriz aquosa.

Tabela 2 - Concentração de cada ião na água engarrafada utilizada neste estudo

Iões	**Concentração / mg L^{-1}**
Bicarbonato	8
Sulfato	1
Cloreto	4,2
Sódio	4,1
Potássio	0,6

3.2 Membrana PVDF-rGO$_{6,4}$

O procedimento de fabricação de membranas poliméricas compósitas reportado anteriormente [14] foi utilizado como base para o presente trabalho. Assim, para a fabricação da membrana foi adicionado 0,070 g de PVP e 6 mL de NMP num gobelé de 50 mL. Após dissolução em banho de ultrassons e posterior adição de 0,466 g de rGO, a mistura foi homogeneizada no mesmo banho durante 30 minutos. Por fim, após adição de 1,073 g de PVDF, o gobelé contendo a mistura foi aquecida a 40 ºC em banho de óleo, sob agitação a 450 rpm, durante 48 horas. A representação esquemática do procedimento de fabricação da membrana é apresentada na Figura 3. Após 48 horas, a solução foi colocada em repouso, sem agitação, durante pelo menos 2 horas, de forma a permitir o seu arrefecimento e a libertação de bolhas de ar que se possam ter formado.

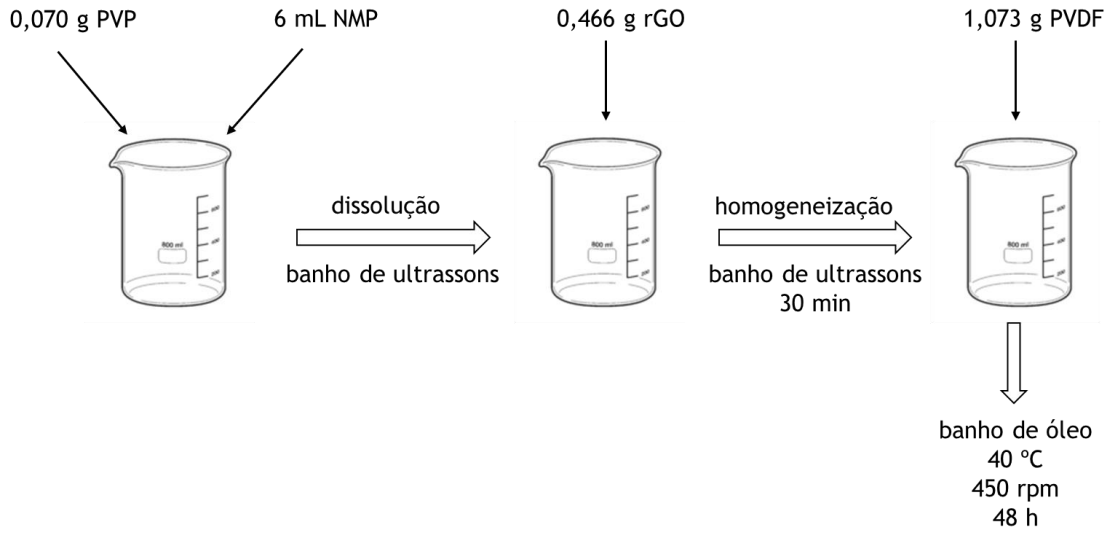


Figura 3 - Representação esquemática do procedimento de fabricação da membrana PVDF-rGO$_{6,4}$.

Após o período de repouso, a solução polimérica foi colocada numa placa de vidro e foi usado um aplicador (*Elcometer 3580*) para efetuar o seu espalhamento, considerando uma espessura de 50 µm. Após pelo menos 2 dias de secagem à temperatura ambiente, a placa de vidro contendo a solução polimérica espalhada foi mergulhada em água destilada e, após a coagulação, foi retirada a membrana da placa de vidro e recortada com as dimensões pretendidas, resultando numa área útil de 2,1 cm^2, tal como se apresenta na Figura 4. Depois de preparadas, as membranas foram guardadas em água destilada até à sua utilização. A denominação da membrana (PVDF-rGO$_{6,4}$) tem por base a matriz polimérica de PVDF e a fração mássica de rGO, que é de 6,4 %. Foi ainda fabricada uma membrana apenas com PVDF, utilizando o mesmo procedimento, à exceção do passo de adição de rGO.



Figura 4 - Membrana PVDF-$rGO_{6,4}$ recortada com as dimensões pretendidas.

3.3 Ensaios de ativação de persulfato

3.3.1 Ensaios em modo descontínuo

Para cada ensaio, foram preparados 50 mL de solução de venlafaxina com concentração de 250 µg L^{-1}, partindo da solução *stock* referida na Secção 3.1, à qual se adicionou a massa de SPS necessária de modo a obter a concentração pretendida (25, 50, 100 ou 250 mg L^{-1}) e a massa de rGO necessária de forma a obter uma concentração de 0,025 ou 0,05 g L^{-1}. Os ensaios de adsorção e os ensaios de controlo apenas com SPS (sem catalisador) foram realizados da mesma forma, à exceção de que não foi realizada a adição de SPS nos primeiros e não foi efetuada a adição do material de carbono nos segundos. Na Figura 5 está representado o procedimento utilizado nos ensaios realizados em modo descontínuo. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, sem ajuste do valor do pH inicial, nem controlo do pH ao longo do tempo, e tiveram uma duração de 120 minutos. As amostras retiradas ao longo do tempo nos ensaios de adsorção e nos ensaios catalíticos foram filtradas, utilizando um filtro de seringa de PTFE (0,2 µm).

O procedimento experimental adotado para os ensaios realizados em modo descontínuo é detalhado no Apêndice A.

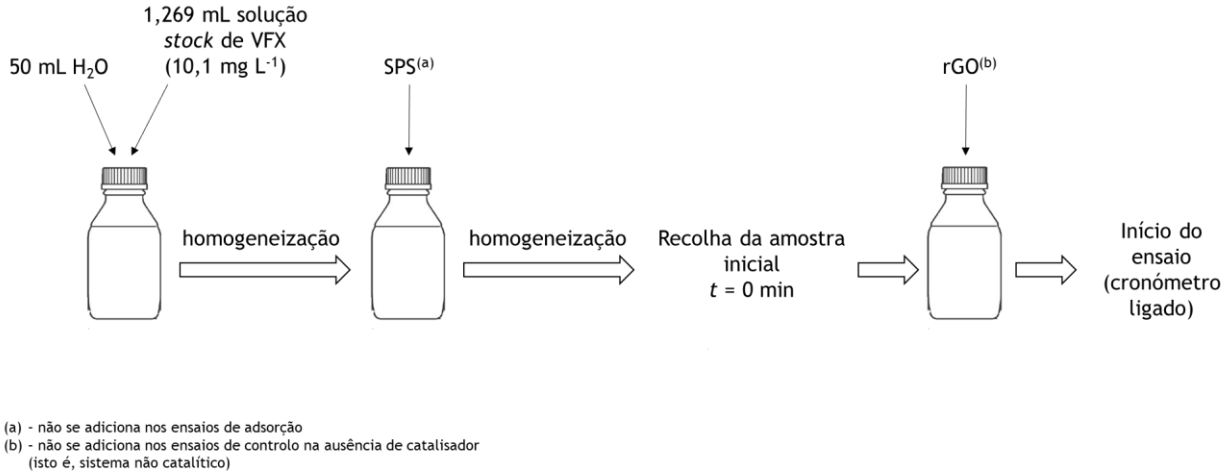


Figura 5 - Representação esquemática do procedimento utilizado nos ensaios realizados em modo descontínuo.

3.3.2 Estudo do efeito da matriz aquosa

Para os ensaios com o objetivo de estudar o efeito dos constituintes da matriz aquosa na remoção catalítica de venlafaxina, foram adicionadas quantidades predefinidas de iões cloreto, bicarbonato, sulfato, sódio e potássio, a diferentes soluções de venlafaxina preparadas em água ultrapura, com concentração de 250 μg L^{-1}, de forma a obter as mesmas concentrações de cada um dos iões presentes na água engarrafada (Tabela 2). Para isso, foi efetuada a adição de um determinado volume de soluções de 500 mg L^{-1} de sulfato de sódio, cloreto de potássio, cloreto de sódio ou bicarbonato de sódio, utilizados como precursores. Nestes ensaios, a concentração inicial de SPS e de rGO na matriz de água ultrapura foi, respetivamente, de 25 mg L^{-1} e 0,025 g L^{-1}.

3.3.3 Ensaios em modo contínuo

Na Figura 6, é apresentada a instalação experimental utilizada para os ensaios realizados com membranas em modo contínuo. Esta instalação consiste na (a) solução a tratar, (b) bomba peristáltica, (c) célula da membrana e (d) recolha da solução de permeado. Para cada ensaio, foi preparada a solução a tratar, nomeadamente 250 mL de uma solução de venlafaxina com uma concentração de 250 μg L^{-1}, partindo da solução *stock* referida na Secção 3.1, à qual foi adicionada a massa de SPS necessária de modo a obter uma concentração de 25 mg L^{-1}, exceto nos ensaios de adsorção. O caudal utilizado nos ensaios com membranas foi de 0,1 mL min^{-1}, que se ajustou à velocidade da bomba peristáltica, segundo a curva de calibração da mesma, apresentada na Figura B.1 do Apêndice B. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente durante 24 horas, sem ajuste do valor do pH inicial da solução a tratar (mantida em agitação

constante), nem controlo do pH ao longo do tempo. As amostras a analisar foram retiradas da solução de permeado, à exceção da amostra inicial que foi retirada da solução a tratar. Para as amostras retiradas do permeado, o tempo de recolha de um determinado volume foi medido, de modo a determinar o caudal e respetivo fluxo de permeado, este último por divisão do caudal pela área superficial útil da membrana.

O procedimento experimental levado a cabo nos ensaios realizados com membranas em modo contínuo é detalhado no Apêndice C.

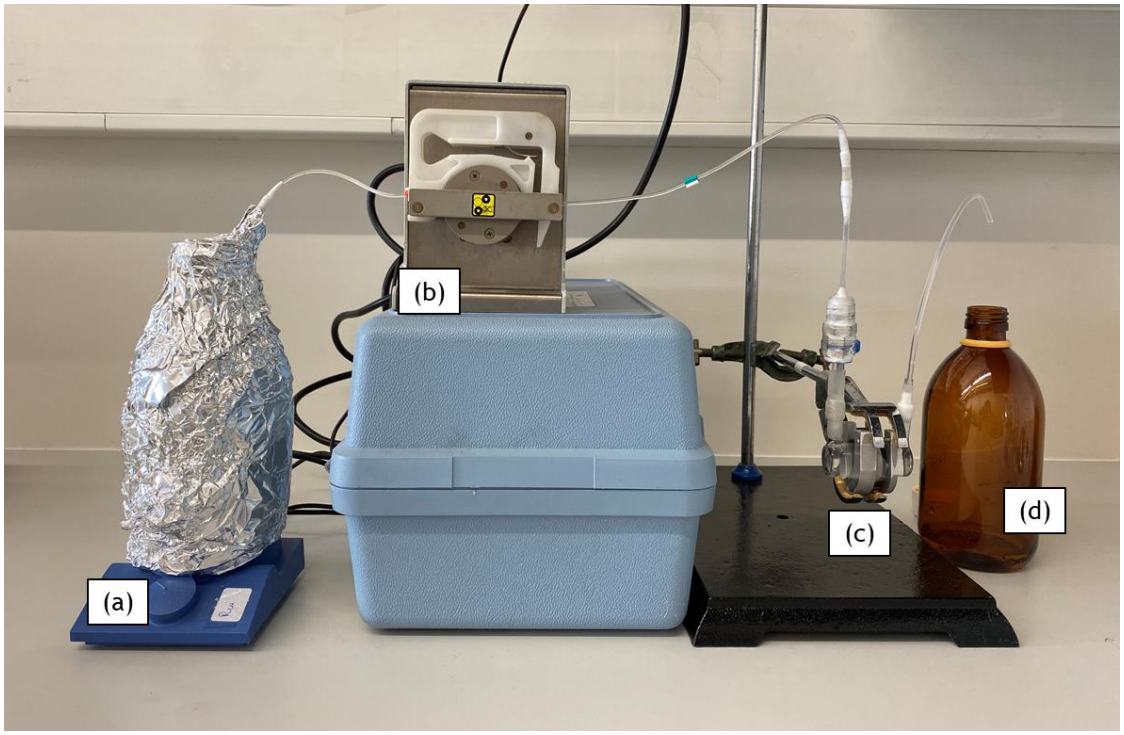


Figura 6 - Instalação experimental utilizada para os ensaios com membranas: (a) solução a tratar, (b) bomba peristáltica, (c) célula da membrana e (d) recolha da solução de permeado.

3.3.4 Avaliação de desempenho

O desempenho dos ensaios foi avaliado pela percentagem de remoção de venlafaxina, que é calculada conforme descrito na Equação 3, em que C_0 é a concentração inicial de venlafaxina e C é a concentração de venlafaxina ao longo do tempo, ambas em μg L^{-1}.

$$\text{Remoção} / \% = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \qquad (3)$$

3.4 Método analítico

3.4.1 Determinação da concentração de venlafaxina

A concentração de venlafaxina nas amostras foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *high-performance liquid chromatography*) acoplada a um detetor de fluorescência, usando um equipamento da *Shimadzu Corporation*, que se encontra ilustrado na Figura D.1 do Apêndice D. O equipamento consiste num injetor automático (SIL-30AC), um desgaseificador (DGU-20A_{5R}), um forno de coluna (CTO-20AC), uma bomba (LC-30AD) e um detetor de fluorescência (RF-20AXS). O *software LabSolutions (LCsolution)* foi utilizado para obter e tratar os dados.

A separação cromatográfica foi realizada em modo isocrático numa coluna Kinetex XB-C18 100 Å (100 × 2,1 mm, 1,7 µm) mantida a uma temperatura de 30 ºC. A fase móvel era constituída por uma solução aquosa de ácido fórmico 0,1 % (V/V) preparada com água ultrapura e acetonitrilo, numa proporção de 77 % e 23 %, respetivamente, a um caudal de 0,25 mL min^{-1}. A temperatura do injetor automático foi mantida a 15 ºC, o volume de injeção foi de 20 µL e o tempo de análise foi de 10 minutos. A deteção do poluente em estudo realizou-se por fluorescência a um comprimento de onda de excitação de 230 nm e de emissão de 300 nm.

Na Figura D.2 do Apêndice D está apresentado, como exemplo, um cromatograma resultante da injeção de uma solução de venlafaxina com a concentração utilizada nos ensaios em modo contínuo e descontínuo, aproximadamente 250 µg L^{-1}, e na Figura D.3 está demonstrado um exemplo de uma curva de calibração obtida para a determinação da concentração de venlafaxina, assim como o procedimento efetuado para a sua obtenção (cujos valores se encontram na Tabela D.1).

4 Resultados e Discussão

4.1 Ensaios em modo descontínuo

Os ensaios em modo descontínuo foram realizados com o objetivo de estudar diversas condições operacionais, de modo a conseguir selecionar as que permitem obter um melhor desempenho do rGO na ativação de persulfato e degradação de venlafaxina.

Assim, foram testadas quatro concentrações de SPS (entre 25 e 250 mg L^{-1}) e duas concentrações de rGO (0,025 e 0,05 g L^{-1}). Ensaios apenas com rGO (ou seja, na ausência de SPS) foram também realizados, não só com o intuito de estudar a sua capacidade de adsorção, mas também para servir como controlo dos ensaios catalíticos. Foram também estudadas duas matrizes aquosas, água ultrapura e água engarrafada. Para cada conjunto de condições operacionais, foram realizados ensaios de controlo (apenas na presença de SPS), ensaios de adsorção (apenas na presença de rGO) e ensaios catalíticos (ativação de SPS na presença de rGO).

4.1.1 Efeito da concentração de rGO

Na Figura 7 são apresentados os resultados dos três tipos de ensaios para uma concentração de SPS de 250 mg L^{-1} e de rGO de 0,05 g L^{-1}, para as duas matrizes aquosas.

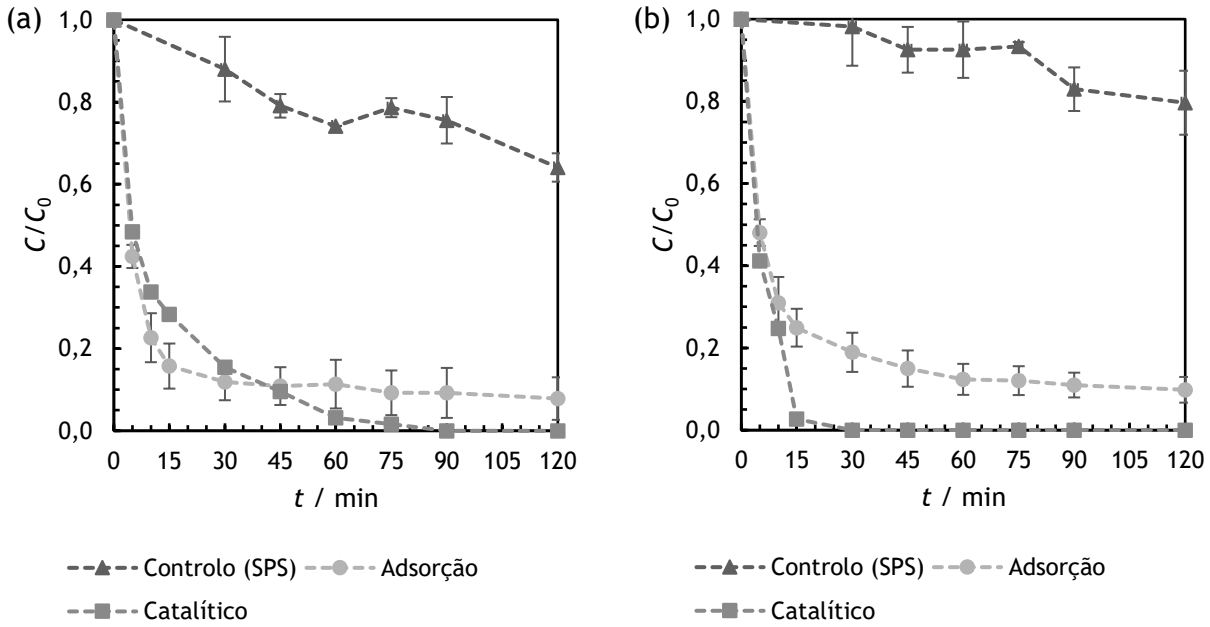


Figura 7 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios catalíticos, de adsorção (sem SPS) e de controlo (com SPS e sem rGO), realizados com a matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 250 mg L^{-1} e [rGO] = 0,05 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

As percentagens de remoção obtidas para os ensaios de controlo (SPS), de adsorção e catalítico foram de 36 %, 92 % e 100 %, respetivamente, para a matriz de água ultrapura, após 120 minutos. Estes resultados comprovam a elevada capacidade de adsorção do material rGO comercial, visto que nos ensaios de adsorção já se alcança uma elevada percentagem de remoção.

Para a matriz de água engarrafada, as percentagens de remoção obtidas no final da experiência foram de 20 %, 90 % e 100 % para os ensaios de controlo (SPS), de adsorção e catalítico, respetivamente. É possível constatar que, à exceção do ensaio catalítico, houve uma remoção ligeiramente menor na água engarrafada quando comparada com a obtida em água ultrapura. É de notar, também, que a diferença entre a remoção por adsorção e por reação catalítica, aos 120 minutos, é bastante reduzida, correspondendo a 8 % e 10 % para a matriz de água ultrapura e água engarrafada, respetivamente. Considerando que o objetivo é promover a degradação efetiva de venlafaxina por ativação de SPS, e não unicamente a sua adsorção no material de carbono, a concentração de rGO foi reduzida para metade do valor utilizado, nomeadamente de 0,05 para 0,025 g L^{-1}.

Os resultados dos três tipos de ensaios para a mesma concentração de SPS e para uma concentração de rGO de 0,025 g L^{-1}, nas duas matrizes aquosas, são apresentados na Figura 8.

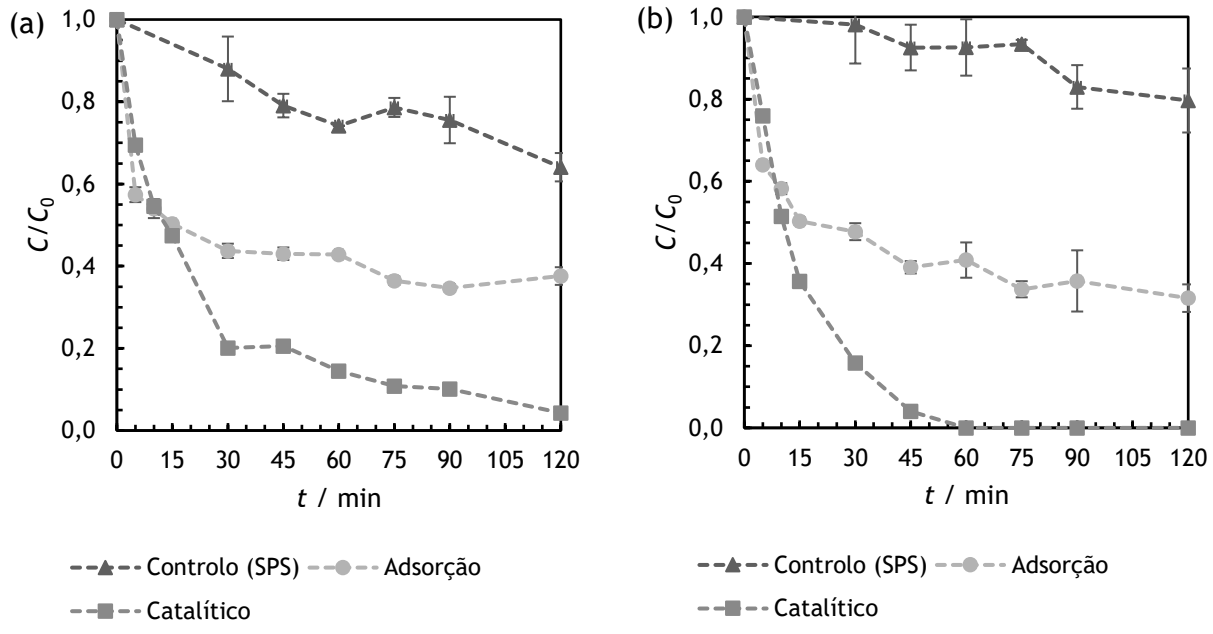


Figura 8 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios catalíticos, de adsorção (sem SPS) e de controlo (com SPS e sem rGO), realizados com a matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 250 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

Uma vez que não se alterou a concentração de SPS, os ensaios de controlo (SPS) sem rGO são os mesmos que se apresentam na Figura 7, tanto para a água ultrapura como para a água engarrafada. Em relação aos ensaios de adsorção e catalítico na matriz de água ultrapura, as percentagens de remoção obtidas foram de 62 % e 96 %, respetivamente, em 120 minutos. Na matriz de água engarrafada foram, respetivamente, 68 % e 100 %, uma vez mais comprovando a atividade catalítica. Como era de esperar, verificou-se uma redução de adsorção com a diminuição da concentração de rGO, correspondendo a 30 % e 22 % nos ensaios de adsorção realizados com água ultrapura e água engarrafada, respetivamente. Apesar da diminuição significativa da concentração de rGO, a diferença entre os ensaios catalíticos realizados com a matriz de água ultrapura é de apenas 4 %, aos 120 minutos. A remoção catalítica manteve-se mesmo com a diminuição da concentração de rGO, de forma mais evidente, no caso da água engarrafada. Tal pode ser explicado pela presença de iões na matriz de água engarrafada, que tanto podem ser neutros, promotores ou inibidores, isto é, não terem efeito sobre a remoção ou terem um efeito positivo ou negativo na remoção do poluente por ativação catalítica de SPS [9].

Na Figura 9, são apresentadas as percentagens de remoção obtidas ao fim de 120 minutos para os três tipos de ensaios nas duas matrizes aquosas, variando a concentração de rGO e mantendo a concentração inicial de SPS fixa em 250 mg L^{-1}. Também é apresentada a "Δremoção", que corresponde à diferença entre as remoções de venlafaxina obtidas nos ensaios catalítico e de adsorção.

Uma vez que o objetivo é promover a degradação da venlafaxina, quanto maior for a diferença entre a remoção obtida por catálise e só por adsorção, mais evidente é a reação catalítica, que é traduzida por um valor de "Δremoção" superior. Desta forma, é possível concluir que, entre as duas concentrações de rGO estudadas, 0,025 g L^{-1} é a mais vantajosa para o estudo em causa, uma vez que apresenta maior "Δremoção" para ambas as matrizes aquosas. Assim, esta concentração de rGO foi selecionada para os ensaios seguintes.

É de notar que a soma das percentagens de remoção obtidas no ensaio de controlo (SPS) e no ensaio de adsorção é maior que a percentagem de remoção obtida no ensaio catalítico, para ambas as concentrações de rGO na matriz de água ultrapura e para a concentração mais alta de rGO na matriz de água engarrafada. No entanto, para garantir a degradação da venlafaxina é conveniente que a remoção do composto seja atribuída preferencialmente à eliminação catalítica em detrimento da adsorção e da remoção não catalítica promovida pelo SPS. Assim, foram realizados novos ensaios, com as duas matrizes aquosas, com três concentrações de SPS adicionais, nomeadamente 25 mg L^{-1}, 50 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1}, com o objetivo de manter o desempenho catalítico, mas diminuindo a remoção obtida nos ensaios de controlo (com SPS e sem rGO).

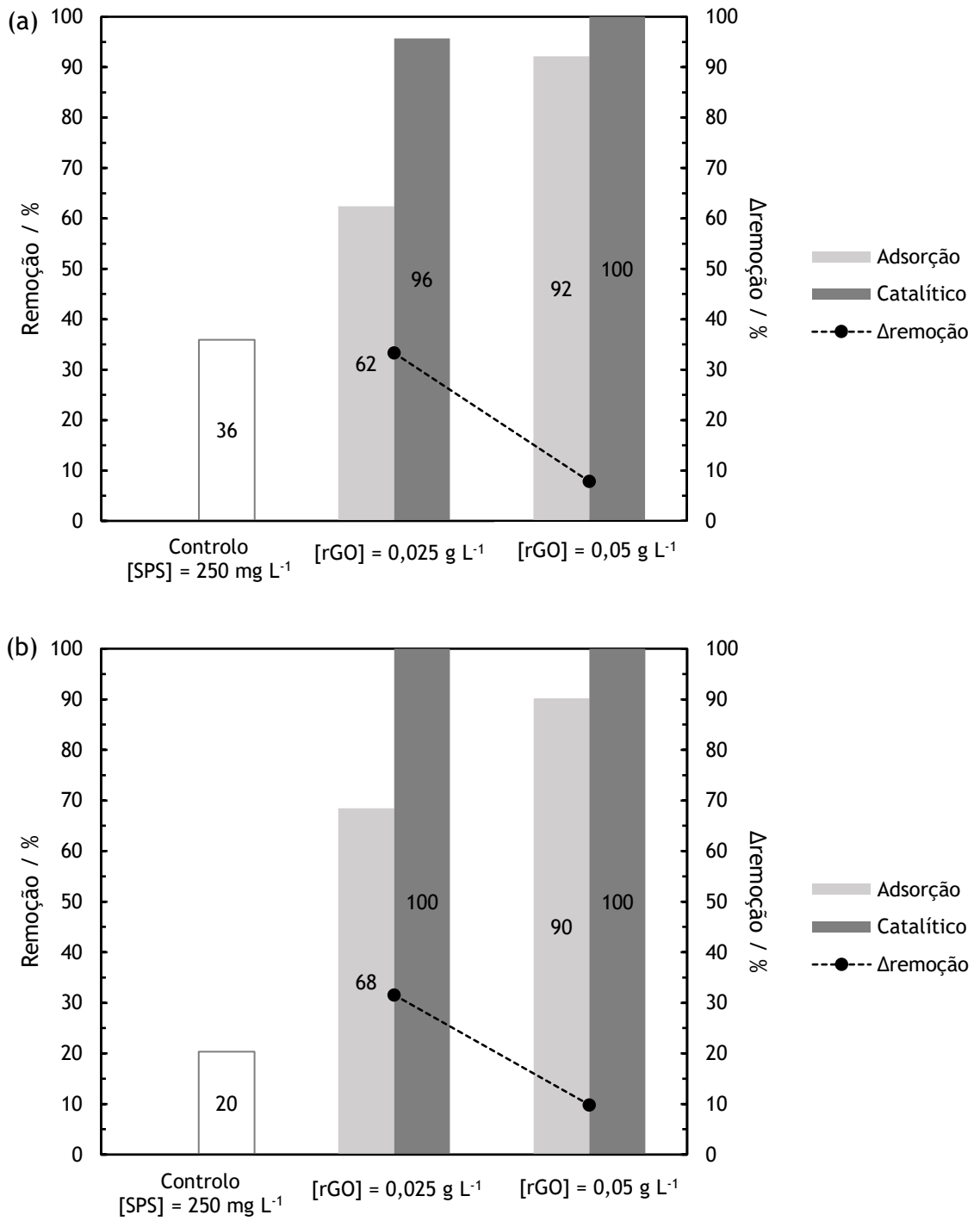


Figura 9 - Percentagens de remoção de venlafaxina obtidas após 120 minutos para os ensaios catalíticos, de adsorção (sem SPS) e de controlo (com SPS e sem rGO) realizados com a matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada, para as duas concentrações de rGO estudadas, e Δremoção. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 250 mg L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

4.1.2 Concentração de SPS

Na Figura 10 são apresentados os resultados obtidos nos três tipos de ensaios para uma concentração de SPS de 25 mg L^{-1} e de rGO de 0,025 g L^{-1}, nas duas matrizes aquosas.

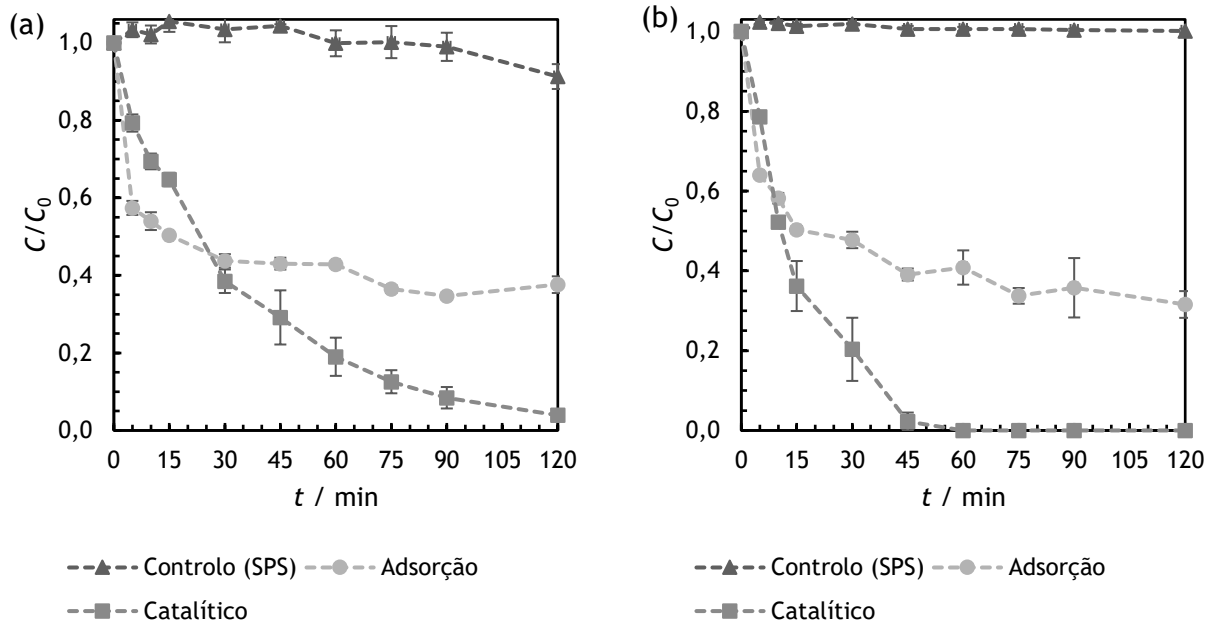


Figura 10 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios catalíticos, de adsorção (sem SPS) e de controlo (com SPS e sem rGO), realizados com a matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 25 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

As percentagens de remoção obtidas para a matriz de água ultrapura nos ensaios de controlo com SPS (sem rGO) e catalítico foram de 9 % e 96 %, respetivamente, aos 120 minutos. Os ensaios de adsorção não foram repetidos, uma vez que apenas dependem da concentração de rGO e, por isso, as percentagens de remoção para as duas matrizes aquosas são as apresentadas anteriormente na Figura 9. Portanto, diminuindo 10 vezes a concentração de persulfato, de 250 para 25 mg L^{-1}, obtêm-se uma remoção não catalítica muito inferior, de acordo com o esperado, enquanto a remoção catalítica se mantém elevada. Este resultado é bastante promissor face ao objetivo de degradar a venlafaxina por ativação catalítica de SPS.

Para a matriz de água engarrafada nestas mesmas condições, isto é 25 mg L^{-1} de SPS e 0,025 g L^{-1} de rGO, a remoção catalítica foi completa e a eliminação não catalítica foi insignificante. Mais uma vez, é interessante notar que a remoção obtida em água engarrafada no ensaio catalítico é superior à observada para a matriz de água ultrapura nas mesmas condições e o contrário acontece para o ensaio de controlo utilizando só SPS, como também tinha sido observado na Figura 8. Na matriz de água engarrafada, a remoção catalítica é semelhante ao que se verifica quando na presença de uma concentração de SPS de 250 mg L^{-1}.

Estas observações sugerem que os constituintes da água engarrafada podem ter um efeito positivo na remoção obtida nos ensaios de ativação catalítica de SPS.

De seguida, a concentração de SPS foi aumentada de 25 para 50 mg L^{-1} e foram realizados os três tipos de ensaios para as duas matrizes aquosas. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 11.

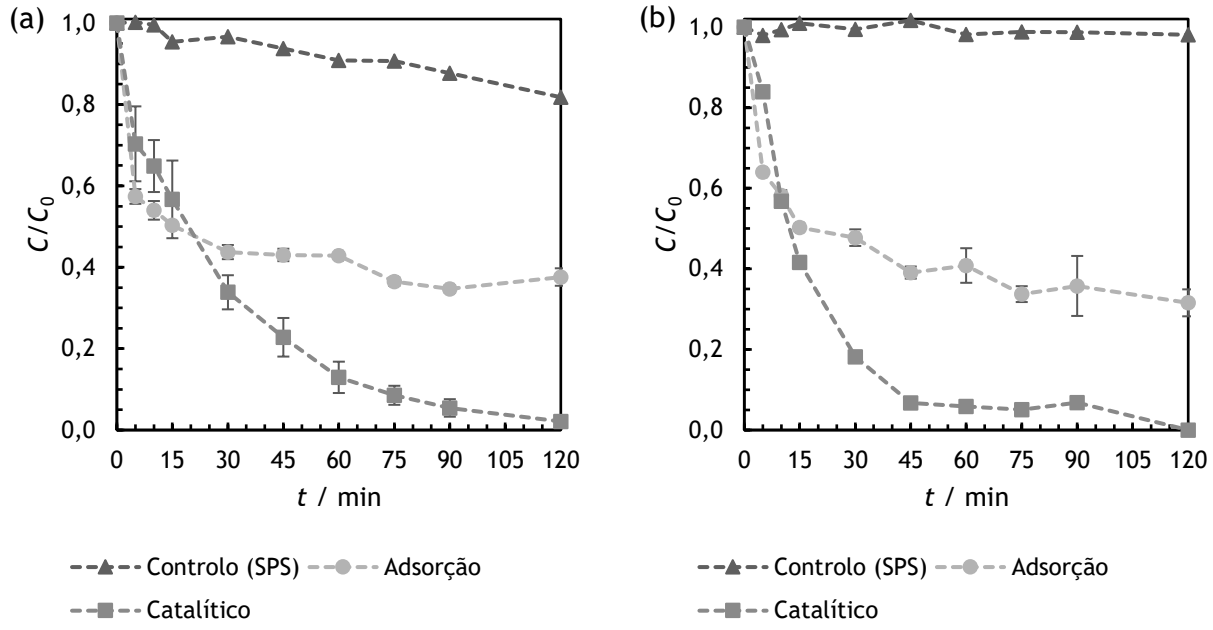


Figura 11 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios catalíticos, de adsorção (sem SPS) e de controlo (com SPS e sem rGO), realizados com a matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 50 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

Para a matriz de água ultrapura, obtiveram-se percentagens de remoção, aos 120 minutos, de 18 % e 98 % para o ensaio de controlo com SPS (sem rGO) e catalítico, respetivamente. É possível observar que aumentando para o dobro a concentração de SPS (de 25 para 50 mg L^{-1}), a percentagem de remoção não catalítica também aumentou para o dobro. Houve, também, um ligeiro aumento na remoção catalítica, que em parte pode ser devido ao contributo da remoção não catalítica.

No caso da matriz de água engarrafada, ao fim de 120 minutos, as percentagens de remoção obtidas foram 2 % e 100 % para o ensaio de controlo (SPS) e catalítico, respetivamente. Comparando com os resultados obtidos para a mesma matriz aquosa e uma concentração de SPS de 25 mg L^{-1}, é possível observar que não houve alteração da remoção catalítica e que houve um ligeiro aumento de remoção não catalítica. No entanto, é de notar que a mudança da matriz aquosa, de água ultrapura para água engarrafada, para as mesmas condições operacionais, significa sempre um decréscimo da remoção obtida no ensaio de controlo (SPS).

Por fim, aumentou-se de novo a concentração de SPS de 50 para 100 mg L^{-1}. Os três tipos de ensaios nas duas matrizes aquosas são apresentados na Figura 12.

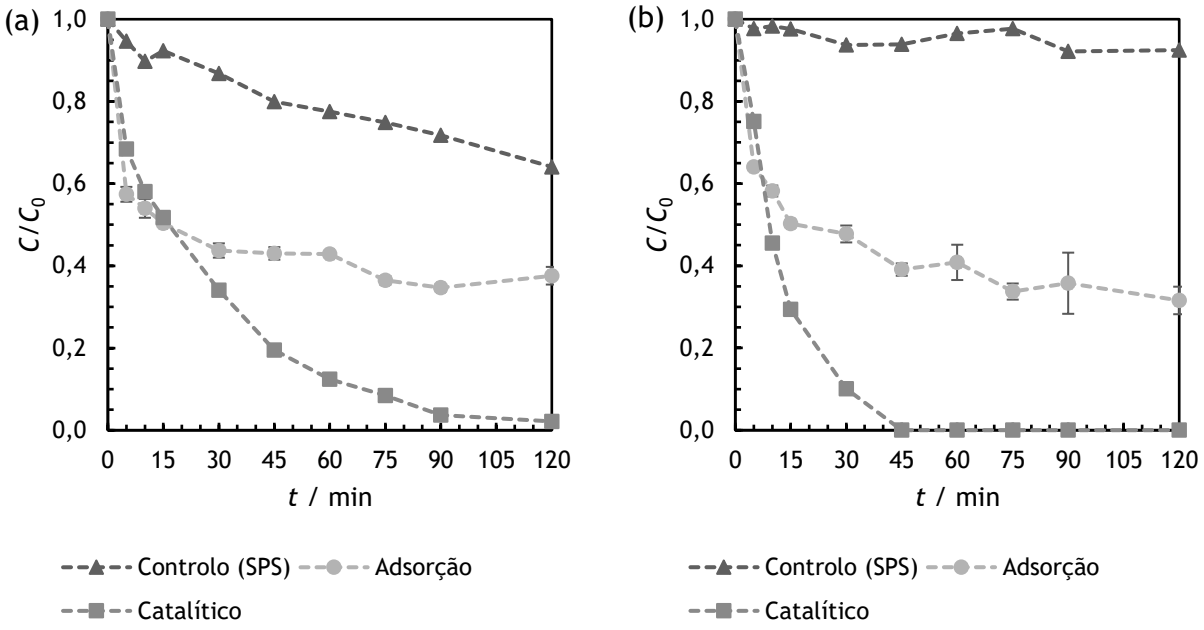


Figura 12 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios catalíticos, de adsorção (sem SPS) e de controlo (com SPS e sem rGO), realizados com a matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 100 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

A percentagem de remoção obtida no ensaio de controlo (SPS) foi de 36 % e para o catalítico foi de 98 %, para a matriz de água ultrapura, aos 120 minutos. Mais uma vez, é possível observar que aumentando para o dobro a concentração de SPS (de 50 para 100 mg L^{-1}), a remoção para o ensaio de controlo (SPS) também duplica. Para o ensaio catalítico, a remoção iguala a obtida para uma concentração de SPS de 50 mg L^{-1}.

Para este último conjunto de ensaios na matriz de água engarrafada, as percentagens de remoção obtidas foram de 8 % e 100 % para o ensaio de controlo (SPS) e catalítico, respetivamente. Volta a registar-se um aumento da remoção não catalítica, em relação à concentração de SPS anterior, e mais uma vez é possível observar que as remoções catalíticas são ligeiramente superiores às obtidas com as mesmas condições operacionais na matriz de água ultrapura.

Na Figura 13, são apresentadas as percentagens de remoção obtidas ao fim de 120 minutos para os três tipos de ensaios na matriz da água ultrapura e água engarrafada, comparando, para a mesma concentração de rGO (0,025 g L^{-1}), as quatro concentrações de SPS estudadas.

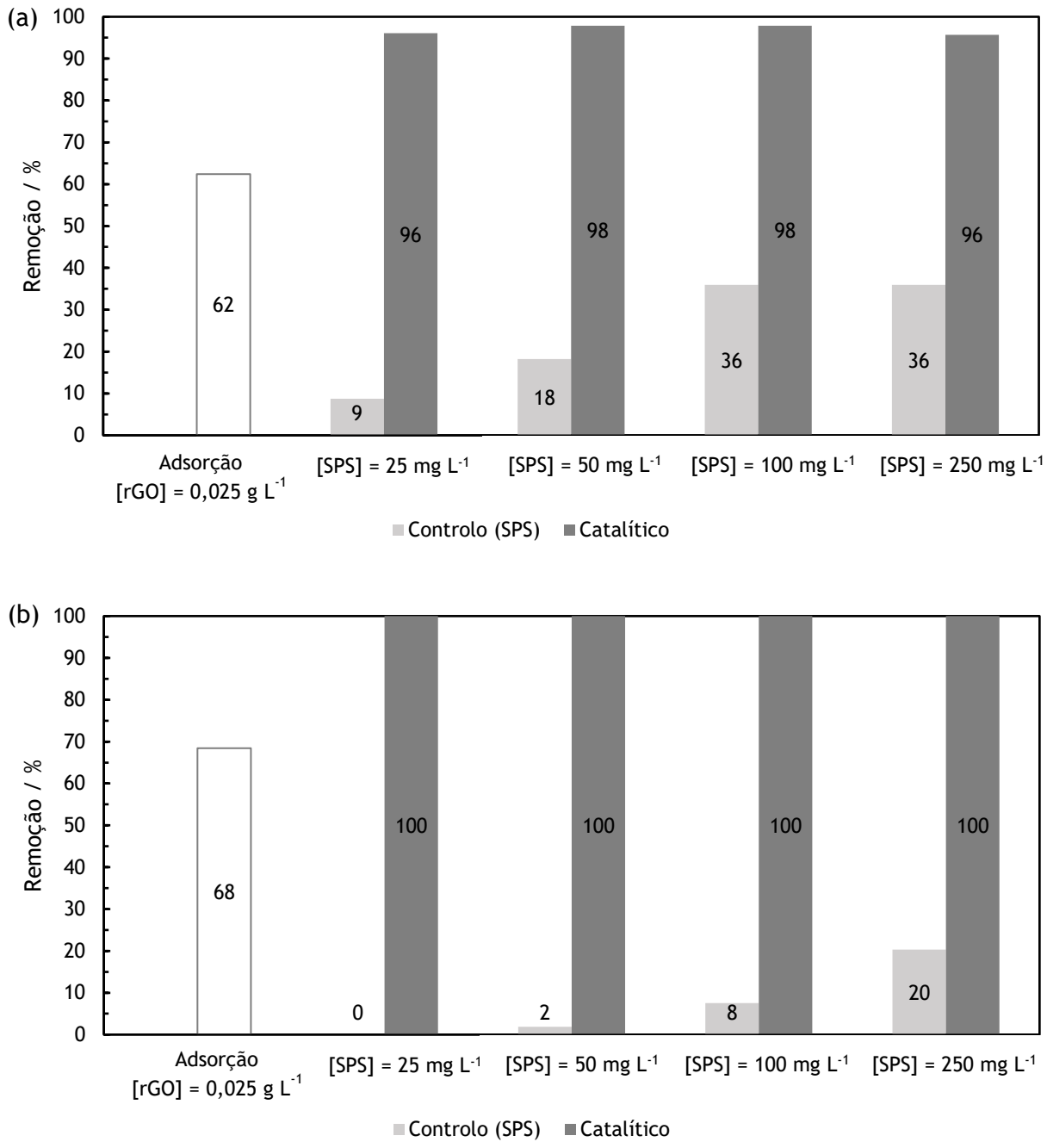


Figura 13 - Percentagens de remoção de venlafaxina obtidas após 120 minutos para os ensaios catalíticos, de adsorção (sem SPS) e de controlo (com SPS e sem rGO) realizados, na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada, variando a concentração inicial de SPS (25 – 250 mg L^{-1}). $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

Tendo em conta os resultados apresentados na Figura 13, é possível concluir que, para uma concentração de rGO de 0,025 g L^{-1}, a concentração de SPS de 25 mg L^{-1} é a que permite observar mais facilmente a atividade catalítica. As duas concentrações mais elevadas de SPS (100 e 250 mg L^{-1}) originam remoções catalíticas com uma contribuição não catalítica elevada, visto que, observando os valores para a matriz de água ultrapura e somando as percentagens de remoção do ensaio de controlo (SPS) e de adsorção, esse valor iguala ou ultrapassa o valor da remoção catalítica, o que não é pretendido, tendo em conta o objetivo de degradar a venlafaxina por ativação catalítica de SPS. Entre as duas concentrações de SPS mais baixas (25 e 50 mg L^{-1}), a que garante uma maior diferença entre a soma das remoções obtidas nos ensaios de controlo (SPS) com o ensaio de adsorção e o ensaio catalítico é a mais baixa, para ambas as matrizes aquosas, ou seja, 25 mg L^{-1}. É também possível observar que, para a matriz de água engarrafada, a percentagem de remoção obtida no ensaio catalítico foi de 100 % para as quatro concentrações de SPS estudadas, o que reforça a escolha da concentração mais baixa, uma vez que se garante a mesma remoção com menos reagente, evitando gastos desnecessários de reagentes e resultando, assim, num menor custo e maior sustentabilidade do processo. Assim, a concentração de SPS usada nos ensaios seguintes foi de 25 mg L^{-1}.

4.1.3 Cinética da reação

Na Figura 14 são apresentadas as curvas de remoção catalítica de venlafaxina em água ultrapura e engarrafada com uma concentração de 0,025 g L^{-1} de rGO, variando a concentração de SPS, assim como o resultado da linearização para obter as constantes cinéticas de reação de primeira ordem. É de realçar que as curvas foram linearizadas apenas até aos 30 minutos de reação, de forma a utilizar o mesmo tempo para determinar os valores de *k* (declive) apresentados na Figura 14. Porém, no Apêndice E (Figura E.1 e Tabela E.1) é apresentada a linearização para os ensaios catalíticos na matriz de água ultrapura até aos 60 minutos de reação.

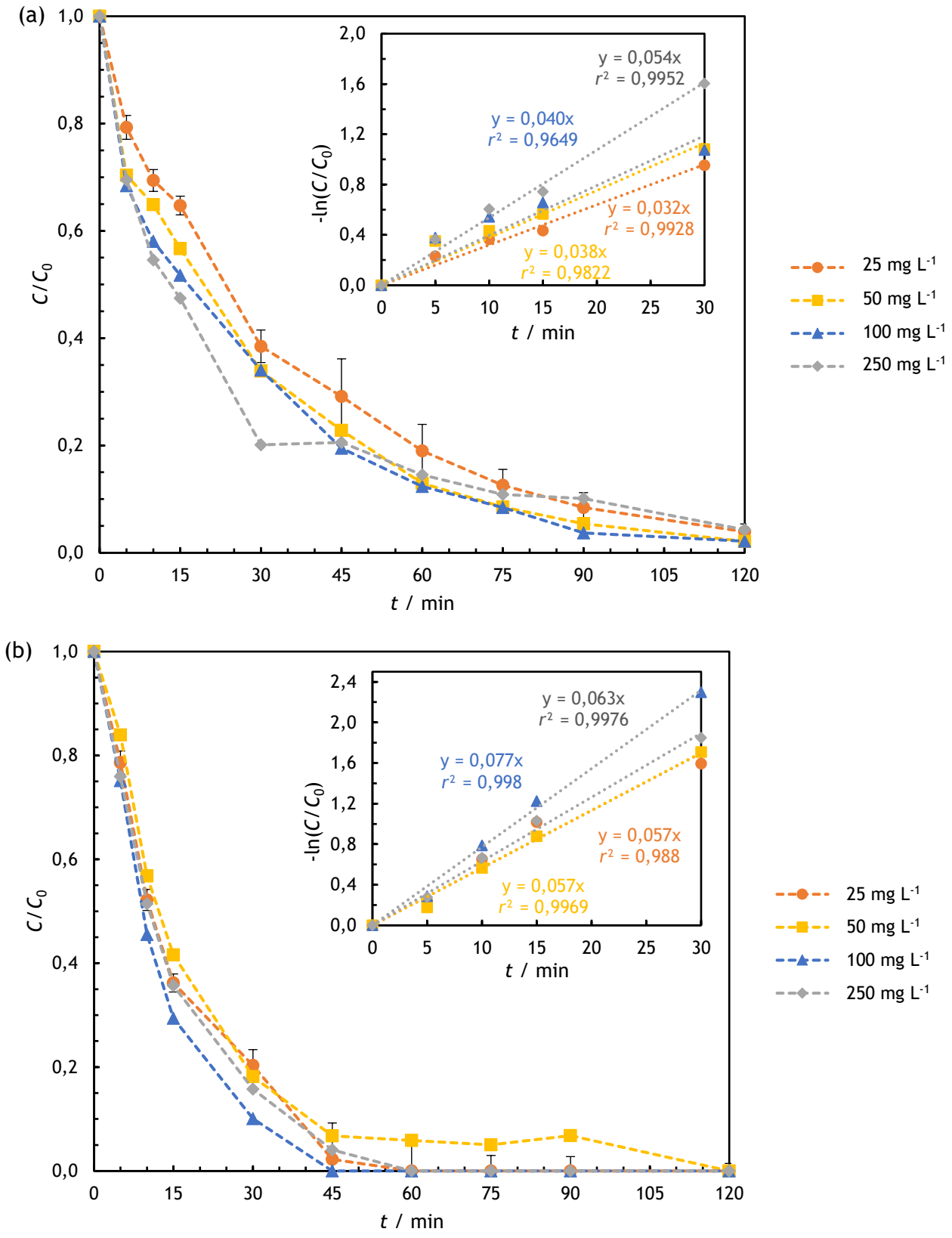


Figura 14 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios catalíticos variando a concentração inicial de SPS (25 - 250 mg L^{-1}) na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada e linearização das curvas com as respetivas equações. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

Na Tabela 3 são apresentadas as constantes cinéticas para os ensaios catalíticos com 0,025 g L^{-1} de rGO e variando a concentração inicial de SPS, entre 25 e 250 mg L^{-1}, para as duas matrizes aquosas, obtidas a partir da Figura 14.

Tabela 3 - Constantes cinéticas até aos 30 minutos de reação para os ensaios catalíticos com [rGO] = 0,025 g L^{-1} e variando a concentração inicial de SPS (25 - 250 mg L^{-1}), para as duas matrizes aquosas

Concentração de SPS / mg L^{-1}	***k* / min^{-1}**	
	Água ultrapura	Água engarrafada
25	0,032	0,057
50	0,038	0,057
100	0,040	0,077
250	0,054	0,063

É de realçar que para a matriz de água ultrapura, os valores das constantes cinéticas aumentam com o aumento da concentração de SPS. Já para a matriz de água engarrafada, não se verifica uma tendência nos valores das constantes cinéticas. Contudo, nos dois casos, seria interessante realizar mais ensaios para obter duplicados/triplicados e assim realizar uma comparação mais adequada das matrizes aquosas em estudo.

4.1.4 Intermediários da reação

Através da análise por HPLC-FD, foi possível verificar que nos ensaios catalíticos existe a formação de pelo menos quatro intermediários da reação catalítica, cujo sinal do detetor de fluorescência é ainda mais evidente nas amostras em que a matriz é água engarrafada. Os intermediários denominados como A, B, C e D na Figura 15 foram os mais frequentemente detetados, sendo o A e B provavelmente mais polares do que a venlafaxina. O composto denominado de C é menos polar do que a venlafaxina e corresponde a uma impureza do padrão de venlafaxina, uma vez que é possível detetá-lo no tempo inicial. Um dos intermediários (D) foi detetado em alguns cromatogramas, sendo mais apolar e fortemente retido, o que se comprova pelo tempo de eluição do pico cromatográfico.

Na Figura 15 apresentam-se os cromatogramas dos ensaios catalíticos nas duas matrizes aquosas para uma concentração de SPS de 25 mg L^{-1} e de rGO de 0,025 g L^{-1}.

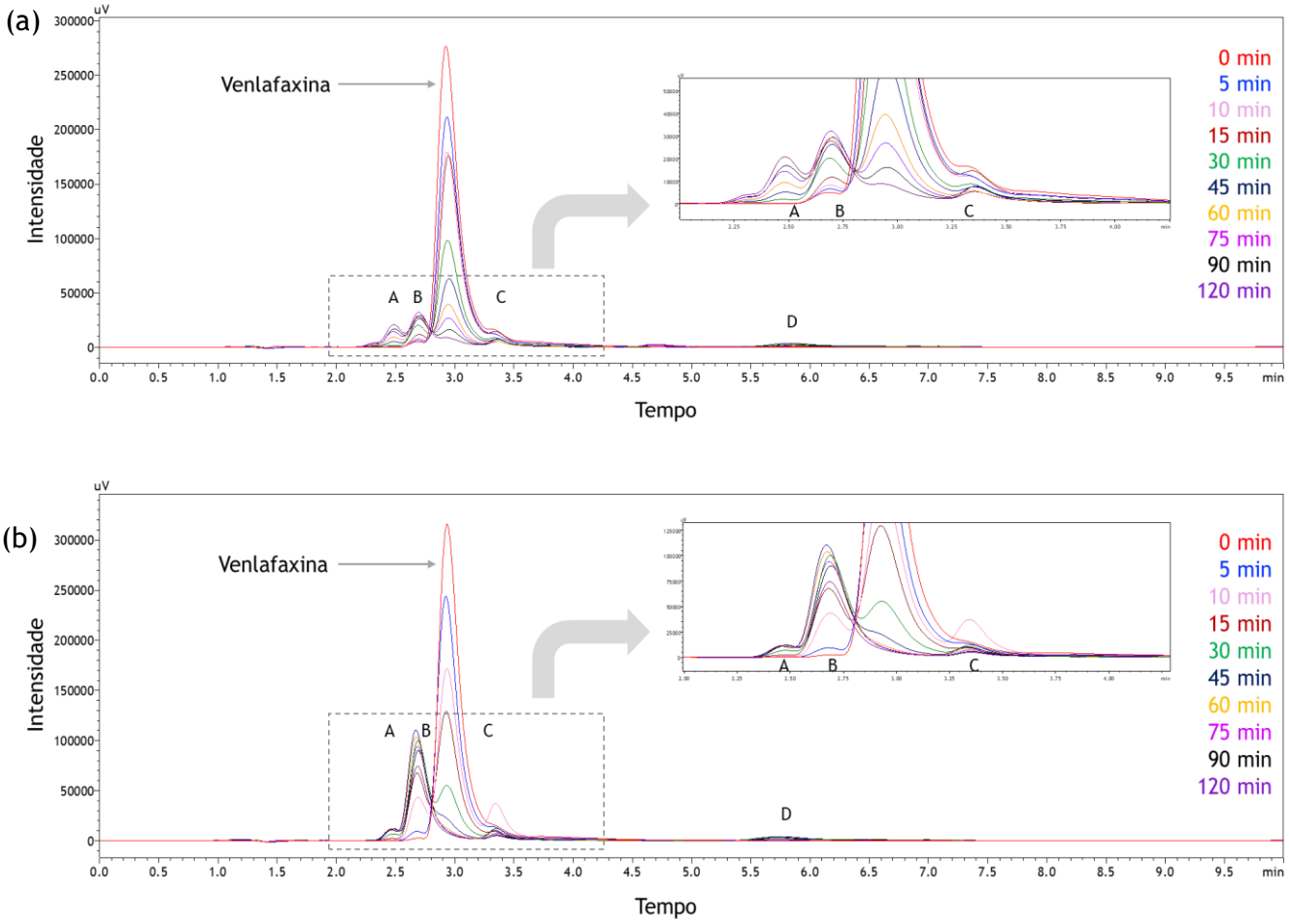


Figura 15 - Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios catalíticos na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada, com a indicação dos intermediários (denominados de A, B, C e D). $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 25 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

Na Tabela 4 são apresentados os tempos de retenção de cada intermediário indicado anteriormente.

Tabela 4 - Tempos de retenção de cada intermediário

Intermediário	**A**	**B**	**C**	**D**
Tempo de retenção / min	2,474	2,687	3,347	5,799

Para exemplificar a formação e degradação dos intermediários A, B e C, na Figura 16 é apresentada a evolução das áreas dos picos cromatográficos dos três intermediários ao longo do tempo de reação para ambas as matrizes aquosas (correspondendo aos cromatogramas da Figura 15).

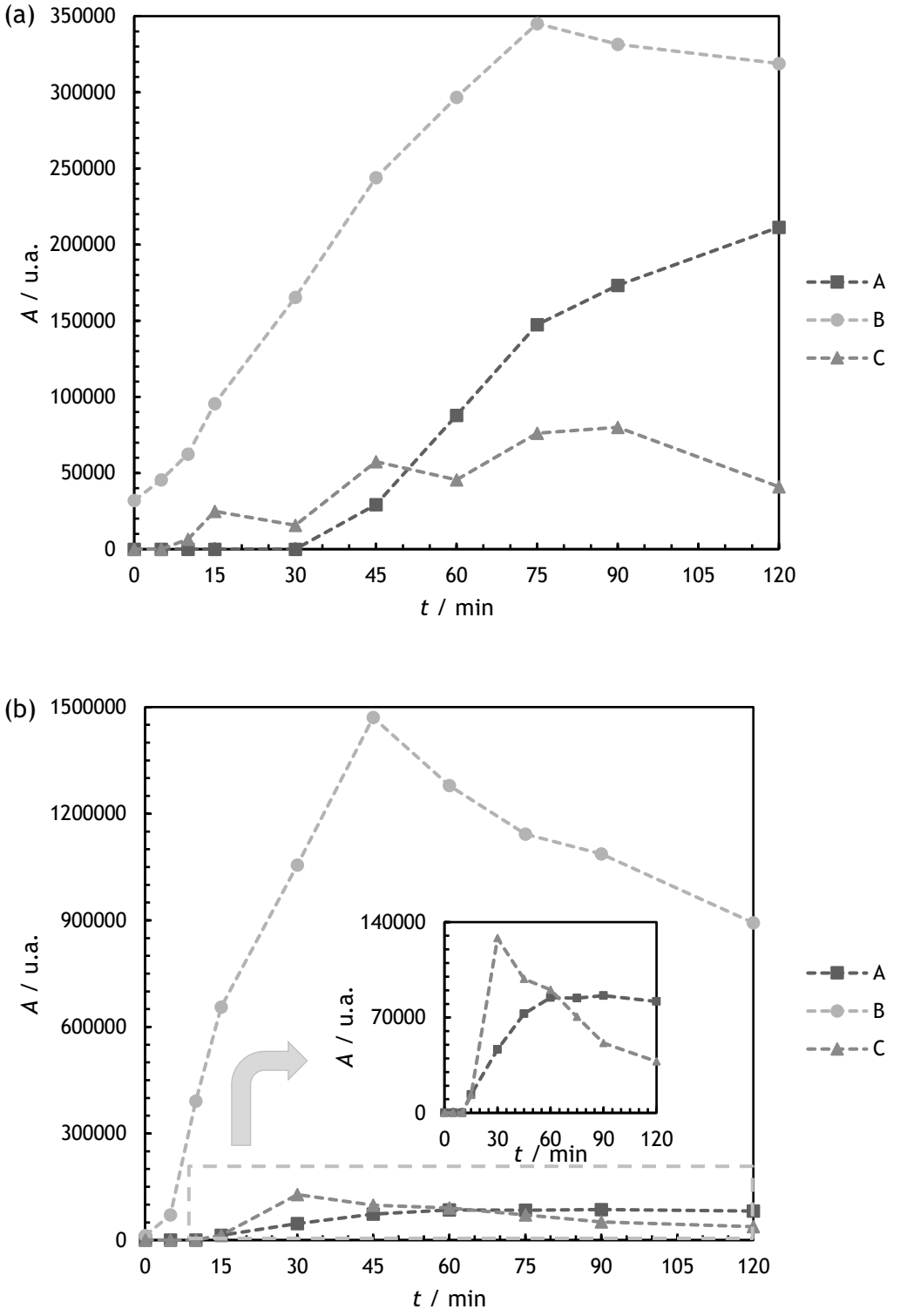


Figura 16 - Evolução das áreas dos três intermediários, A, B e C, ao longo do tempo de reação para a matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 25 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

O intermediário A forma-se ao longo do tempo e acumula-se, uma vez que a sua produção é superior à sua remoção (caso esta ocorra simultaneamente). O intermediário B é formado e atinge um máximo por volta dos 75 minutos, no caso da matriz ser água ultrapura, e cerca de 45 minutos após o inicio da reação, no caso da água engarrafada, sendo depois degradado parcialmente em ambos os casos, persistindo ao final de 120 minutos de reação. Uma tendência semelhante é observada para o intermediário C, que também atinge o seu máximo e começa a ser degradado num intervalo de tempo inferior no caso da água engarrafada (30 minutos e 90 minutos para a água ultrapura). Ou seja, numa fase inicial, a formação destes dois intermediários B e C supera a sua remoção, que a partir de um determinado momento passar a ser prevalente.

Pelo contrário, não se observa a formação de intermediários nos ensaios de controlo (com SPS e sem rGO), independentemente da matriz aquosa, tal como se apresenta na Figura 17.

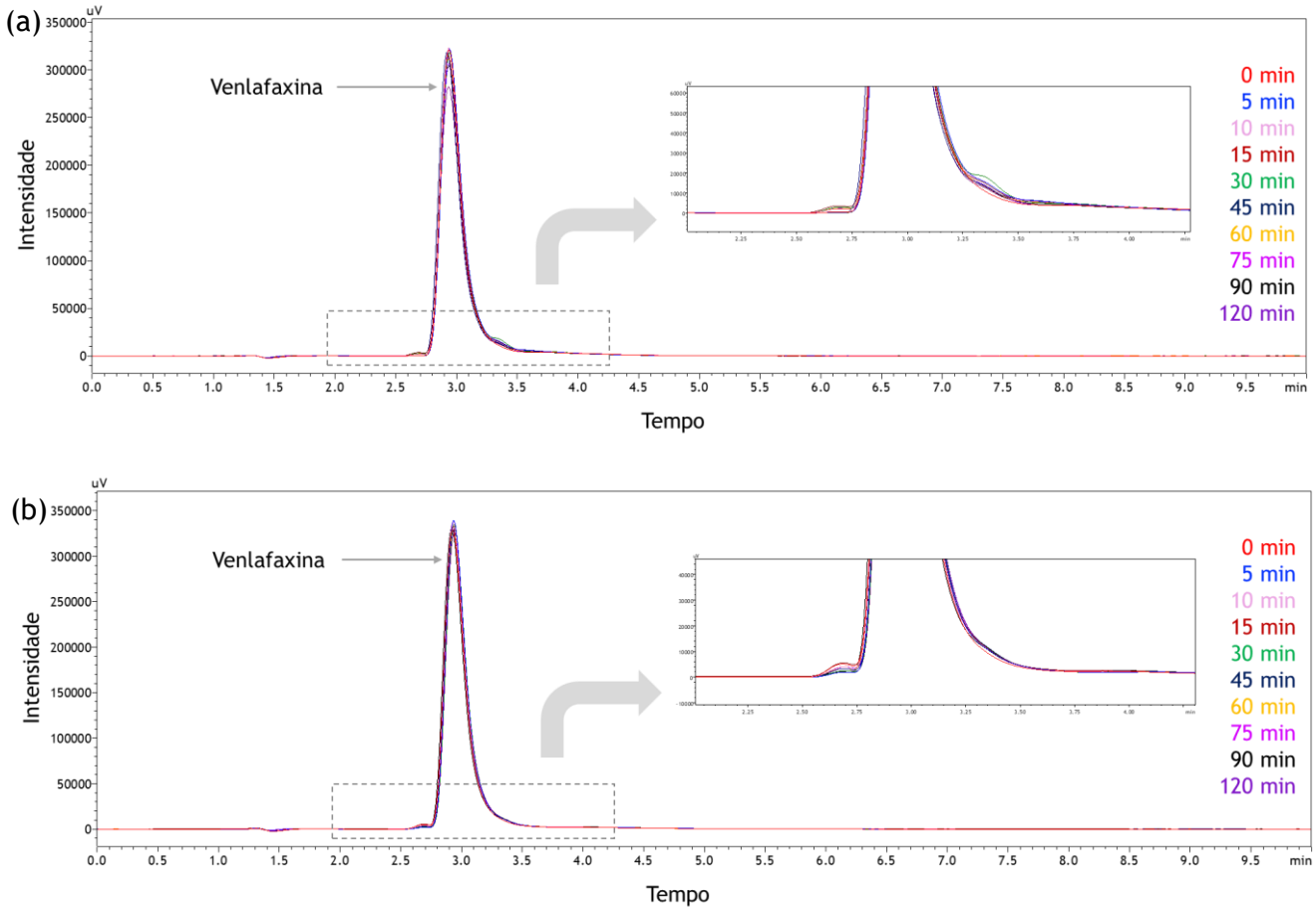


Figura 17 – Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios de controlo na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 25 mg L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

No Apêndice F (Figura F.1 até F.7) são apresentados os cromatogramas relativos aos restantes ensaios catalíticos e de controlo (com SPS e sem rGO), com todas as condições operacionais estudadas.

4.2 Estudo do efeito da matriz aquosa

Através dos ensaios catalíticos realizados em modo descontínuo, concluiu-se que nas mesmas condições operacionais, a eficiência de remoção é superior quando a matriz usada é água engarrafada. Essa maior eficiência em água engarrafada poderá estar relacionada com a presença de algum constituinte da matriz, como por exemplo algum ião que tenha um papel promotor na ativação catalítica de SPS. Na Figura 18 é apresentada a remoção ao longo do tempo para dois ensaios catalíticos, um com a matriz de água ultrapura e outro com a matriz de água engarrafada, nas mesmas condições operacionais.

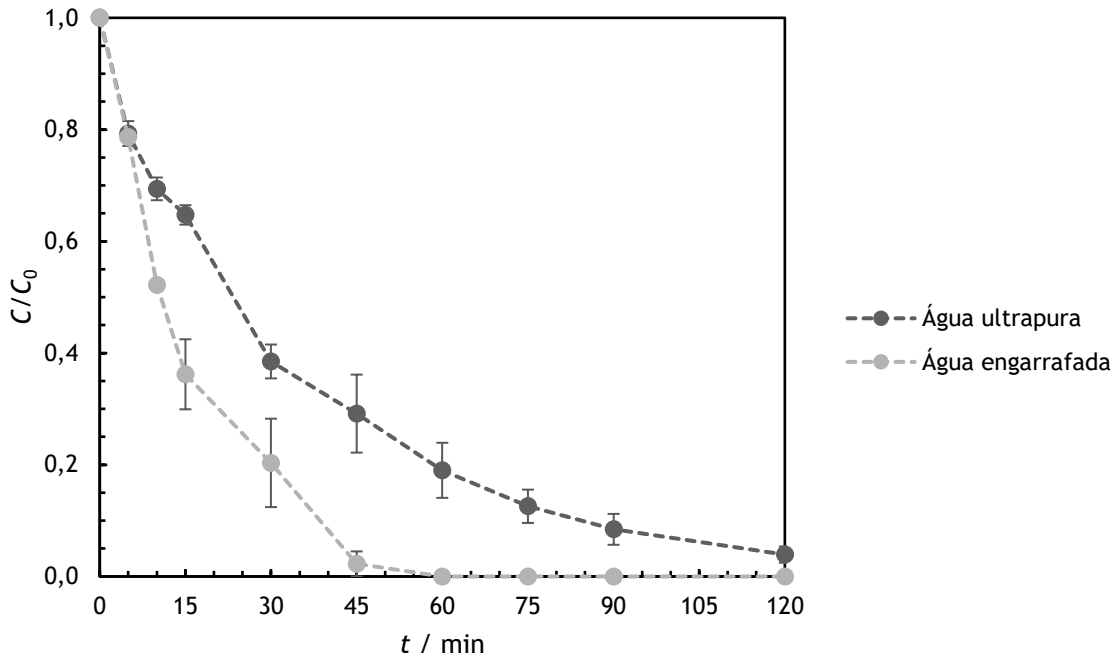


Figura 18 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios catalíticos com as duas matrizes aquosas. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 25 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

Através da Figura 18, é possível observar a diferença na extensão de remoção de venlafaxina, nomeadamente a maior eficiência de eliminação em água engarrafada. Constata-se, ainda, que nesta matriz, a remoção total é atingida antes dos 60 minutos, enquanto na matriz de água ultrapura, a remoção é mais lenta. Assim, para estudar o efeito dos constituintes da matriz aquosa na remoção de venlafaxina, foi estudado o efeito da adição isolada de alguns

iões presentes na água engarrafada à água ultrapura, nas concentrações encontradas no rótulo da água engarrafada (Secção 3.1). Adicionando determinados volumes, previamente calculados, destas soluções com os iões, foram desenvolvidos ensaios catalíticos com concentrações de SPS e rGO de 25 mg L^{-1} e 0,025 g L^{-1}, respetivamente, uma vez que ambas foram escolhidas como as concentrações ideais, para as condições experimentais estudadas.

Na Figura 19 é comparada a remoção de venlafaxina obtida durante os ensaios catalíticos realizados com as duas matrizes aquosas sem a adição de iões, com as remoções obtidas na presença dos vários iões estudados em água ultrapura, ou seja, cloreto, bicarbonato, sulfato, sódio e potássio.

Através destes ensaios com os diferentes iões, pode concluir-se que a maior eficiência de remoção na matriz de água engarrafada pode estar relacionada com a presença de bicarbonato e potássio, uma vez que estes dois iões parecem favorecer ligeiramente a remoção de venlafaxina. Destaca-se que este efeito não se deve ao sódio presente no bicarbonato de sódio, nem ao cloreto presente no cloreto de potássio, uma vez que estes iões foram estudados nas restantes experiências (sulfato de sódio e cloreto de sódio). O cloreto, o sulfato e o sódio parecem não ter impacto na eficiência de remoção nas concentrações e condições estudadas, uma vez que as duas curvas praticamente se sobrepõem ao longo de todo o ensaio, apresentando apenas algumas variações que podem ser devido à sensibilidade do método analítico ou até devido a algum erro experimental.

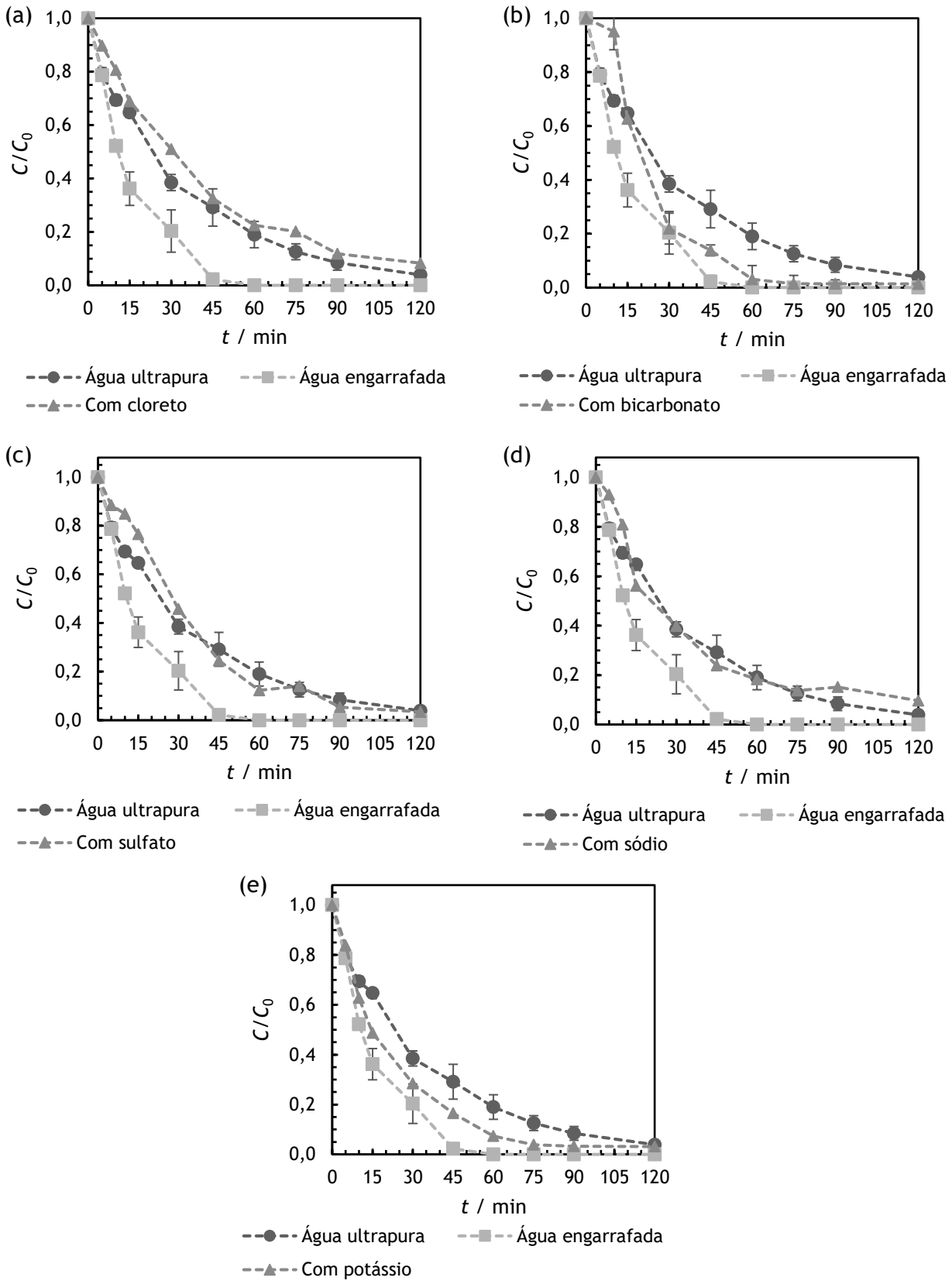


Figura 19 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios catalíticos com as duas matrizes aquosas e com a matriz de água ultrapura com (a) cloreto, (b) bicarbonato, (c) sulfato, (d) sódio e (e) potássio. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 25 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

4.3 Ensaios em modo contínuo

Em modo contínuo, foram realizados dois tipos de ensaios para remover a venlafaxina em água ultrapura: ensaios catalíticos e ensaios de adsorção. No caso da adsorção, foram estudadas as duas membranas fabricadas, a membrana PVDF (controlo) e a membrana PVDF-$rGO_{6,4}$.

4.3.1 Ensaios de adsorção

Na Figura 20 é apresentada a remoção de venlafaxina obtida ao longo do tempo nos ensaios de adsorção realizados com as duas membranas: PVDF-$rGO_{6,4}$ e PVDF.

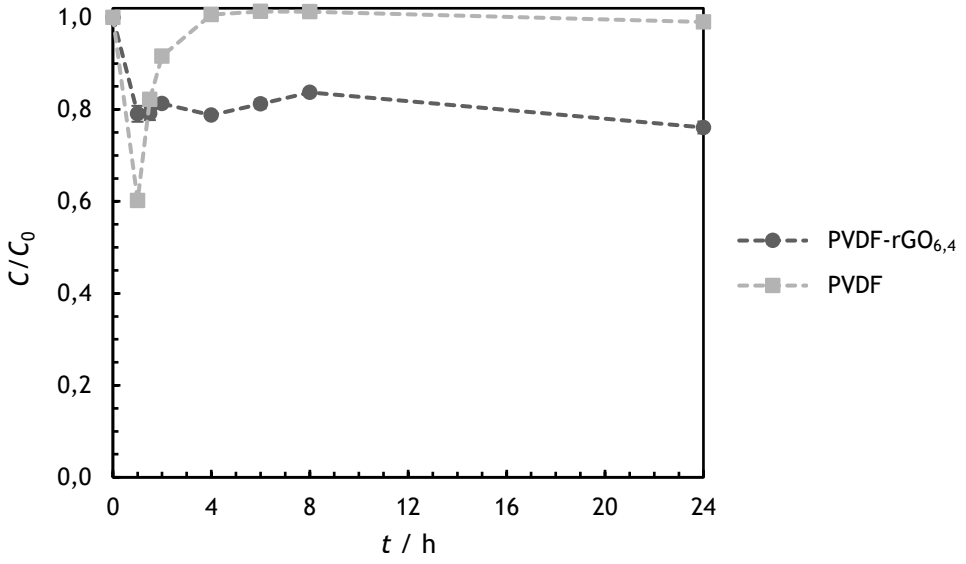


Figura 20 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida nos ensaios de adsorção realizados com as duas membranas fabricadas: PVDF-$rGO_{6,4}$ e PVDF. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

Apesar da remoção com a membrana PVDF ser superior 1 hora após o início do ensaio, a remoção por adsorção acaba por se tornar desprezável ao fim de 4 horas. Por outro lado, com a membrana PVDF-$rGO_{6,4}$, a remoção por adsorção mantém-se praticamente constante (cerca de 24 %) durante as 24 horas de duração do ensaio experimental.

Na Tabela 5 são encontrados os valores de fluxo de permeado obtidos nos ensaios de adsorção com as membranas PVDF-$rGO_{6,4}$ e PVDF.

Tabela 5 - Fluxo de permeado obtido nos ensaios de adsorção com as membranas PVDF-rGO$_{6,4}$ e PVDF, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante

Tempo / h	Fluxo de permeado / L m^{-2} h^{-1}	
	Membrana PVDF-rGO$_{6,4}$	Membrana PVDF
1	29,7	27,9
1,5	29,7	28,0
2	29,7	28,1
4	29,7	28,3
6	30,0	28,0
8	29,6	28,3
24	30,0	28,2

Conforme observado na Tabela 5, o fluxo de permeado permaneceu constante ao longo do tempo, podendo concluir-se que a membrana é resistente a fenómenos de colmatação [14]. A ligeira diferença entre os fluxos obtidos para as duas membranas pode estar relacionada com uma alteração nos tubos utilizados na bomba peristáltica que foi usada nos ensaios em modo contínuo.

4.3.2 Ensaios catalíticos

Para os ensaios catalíticos, foi utilizado o SPS, sendo a concentração selecionada com base nos resultados obtidos nos ensaios realizados em modo descontínuo e, por isso, a concentração utilizada para estes ensaios foi de 25 mg L^{-1}. Na Figura 21 é apresentada a remoção de venlafaxina obtida ao longo do tempo no ensaio catalítico com a membrana PVDF-rGO$_{6,4}$ e uma concentração de SPS de 25 mg L^{-1}.

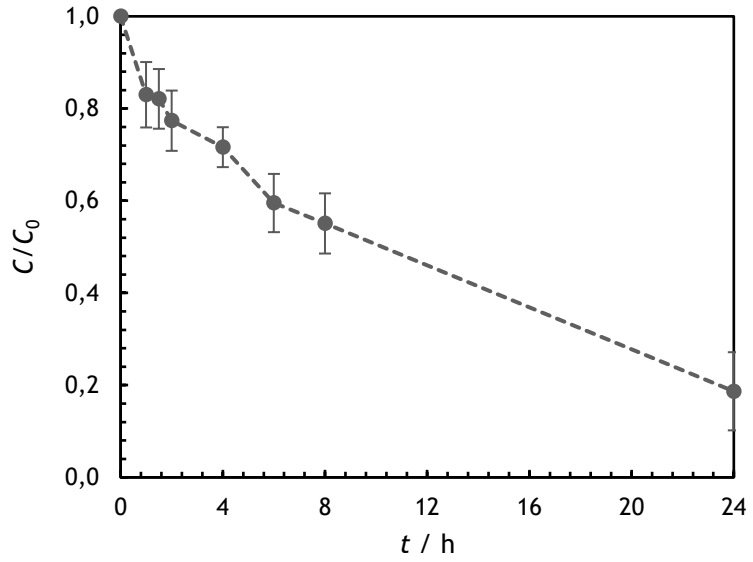


Figura 21 - Concentração normalizada de venlafaxina (C/C_0) obtida no ensaio catalítico com a membrana PVDF-$rGO_{6,4}$. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1} e $[SPS]_0$ = 25 mg L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

É de notar que estes resultados não são os que seriam de esperar, uma vez que um ensaio catalítico em modo contínuo geralmente origina uma curva de remoção com um padrão diferente. No entanto, estes ensaios foram repetidos nas mesmas condições e resultaram todos numa curva com remoção gradual ao longo do tempo, tal como se apresenta, ou seja, a remoção de venlafaxina parece resultar de adsorção e de remoção não catalítica promovida pelo SPS no frasco que alimenta o sistema, caso contrário uma remoção constante de venlafaxina seria esperada após algum tempo. A aparente inexistência de atividade catalítica pode dever-se à reduzida quantidade de material de carbono presente na membrana, cuja fração mássica de rGO é de apenas 6,4 %.

Nestes ensaios, também foram tidos em atenção os valores do fluxo de permeado, que se apresentam na Tabela 6.

Tabela 6 - Fluxo de permeado obtido no ensaio catalítico com a membrana PVDF-$rGO_{6,4}$ e $[SPS]_0$ = 25 mg L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante

Tempo / h	Fluxo de permeado / L m^{-2} h^{-1}
1	30,0
1,5	30,2
2	30,2
4	30,3
6	30,5
8	30,1
24	30,0

Novamente, os valores calculados de fluxo de permeado permaneceram constantes ao longo do tempo.

Para estes ensaios, foi determinada também a concentração inicial e final de venlafaxina no frasco da alimentação com a solução a tratar, de modo a verificar se também existia remoção pelo contacto da venlafaxina com o SPS. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Concentração de venlafaxina inicial e final no frasco com a solução a tratar

Ensaio	Concentração inicial / µg L^{-1}	Concentração final / µg L^{-1}
1	197,72	56,63
2	189,42	24,76
3	203,18	27,21

Estes valores de concentração de venlafaxina equivalem a percentagens de remoção de 71 % para o primeiro ensaio e 87 % para os restantes dois. Portanto, estes resultados sugerem que a concentração de venlafaxina diminuiu ao longo do tempo apenas pelo contacto com o SPS, o que se poderá atribuir ao efeito da temperatura. Conforme referido na Secção 2.3, o calor é uma das formas de ativação de SPS. Assim, dado que as experiências realizadas no âmbito da presente dissertação foram realizadas à temperatura ambiente (ou seja, sem controlo da temperatura), este poderá ter sido um fator decisivo.

5 Conclusões

O estudo do desempenho de rGO em processos de oxidação de venlafaxina, através da ativação de persulfato, demonstrou a elevada capacidade de adsorção deste catalisador, com percentagens de remoção de cerca de 90 %, ao fim de 120 minutos, para uma concentração de 0,05 g L^{-1} de rGO.

A sua atividade catalítica também foi demonstrada, com percentagens de remoção de venlafaxina entre 96 % e 100 %, após 120 minutos, para todas as condições operacionais estudadas, na presença de rGO e SPS. Concluiu-se que as concentrações que originavam um melhor desempenho catalítico foram 0,025 g L^{-1} de rGO e 25 mg L^{-1} de SPS.

Para os ensaios catalíticos com uma concentração de rGO de 0,025 g L^{-1}, variando a concentração de persulfato de sódio entre 25 e 250 mg L^{-1}, a degradação de venlafaxina foi sempre mais rápida na matriz de água engarrafada em comparação com a matriz de água ultrapura.

Concluiu-se também, através da análise por HPLC-FD, que nas reações catalíticas estudadas se formam pelo menos 4 intermediários, cuja produção supera a sua remoção durante pelo menos a fase inicial de reação na maioria dos casos, exceto um deles que se acumula.

Verificou-se também um melhor desempenho na matriz de água engarrafada, quando comparado com a matriz de água ultrapura. Concluiu-se que essa melhoria na remoção na matriz de água engarrafada pode estar relacionada com a presença de bicarbonato e potássio.

Por fim, nos ensaios realizados em modo contínuo, verificou-se que ambas as membranas, PVDF e PVDF-$rGO_{6,4}$, apresentaram resistência a fenómenos de colmatação, já que os valores do fluxo de permeado apresentam valores constantes ao longo do tempo. Em relação à adsorção, constatou-se que para a membrana PVDF, isto é, sem rGO, a remoção é desprezável ao fim de 4 horas e para a membrana PVDF-$rGO_{6,4}$, a remoção permanece praticamente constante durante as 24 horas, por volta dos 24 %. Para o ensaio catalítico com a concentração de SPS otimizada nos ensaios em descontínuo (25 mg L^{-1}), não se verificou atividade catalítica e a remoção de venlafaxina foi atribuída apenas à adsorção e à remoção não catalítica promovida pelo SPS.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos realizados

Tal como referido no capítulo de Introdução, na Secção 1.1, o objetivo desta dissertação era explorar as potencialidades do óxido de grafeno reduzido para processos de oxidação de venlafaxina, através da ativação de persulfato, e, também, para processos de adsorção. A remoção, tanto por adsorção como oxidação, foi monitorizada com recurso a métodos analíticos, como cromatografia líquida de alta eficiência associada a detetor de fluorescência. Por fim, preparar membranas de carbono para aplicação em processos contínuos que permitam o tratamento de águas, também fazia parte dos objetivos definidos.

Todos estes objetivos foram alcançados durante a realização desta dissertação, dado que se exploraram várias condições operacionais para processos de adsorção e de oxidação por ativação de persulfato. A fabricação das membranas com e sem óxido de grafeno reduzido também foi bem-sucedida, visto que as membranas apresentaram bastante resistência a fenómenos de colmatação. No entanto, não foi confirmada a atividade catalítica por parte da membrana com óxido de grafeno reduzido, sugerindo-se, como trabalho futuro, a fabricação de membranas com uma maior quantidade de material de carbono, uma vez que a sua fração mássica nas membranas estudadas era de apenas 6,4 %.

Outra limitação durante o trabalho experimental foi a dificuldade em controlar a temperatura durante os ensaios. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e apesar de se tentar controlar essa temperatura à volta dos 22 ºC, com o auxílio do sistema de ar condicionado do laboratório, nos dias mais quentes nem sempre foi possível atingir essa temperatura. Para trabalhos futuros, talvez se pudesse realizar ensaios semelhantes a diferentes temperaturas, de forma a estudar a influência deste parâmetro na remoção do poluente.

6.2 Apreciação final

O trabalho desenvolvido foi bastante desafiante, devido a vários contratempos que foram ocorrendo durante a sua realização, tanto na utilização dos equipamentos como na obtenção de alguns resultados diferentes do expectável.

Contudo, para além dos conhecimentos teóricos que fui adquirindo, estas adversidades permitiram desenvolver várias competências pessoais, como resiliência, autonomia, gestão de tempo e comunicação e trabalho em equipa.

Por fim, em relação à temática em que o trabalho estava inserido, para além de tudo o que fui aprendendo com a pesquisa realizada, o trabalho experimental foi extremamente interessante, devido à necessidade e urgência que o mundo tem em encontrar soluções mais eficientes para o tratamento de águas, de forma a combater a escassez e a falta de qualidade da mesma nos dias de hoje.

7 Referências

1. Sousa, J.C.G., et al., *A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines.* Journal of Hazardous Materials, 2018. **344**: p. 146-162.
2. *DIRECTIVA 2000/60/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 23 de Outubro de 2000 que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água.* Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 2000. **L327**: p. 1-72.
3. Europeia, U. *Água de boa qualidade na Europa (Diretiva Água da UE)*. 2017 13/02/2017 18 de março de 2021]; Disponível em: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=LEGISSUM%3Al28002b.
4. aWARE. *Poluentes prioritários e emergentes.* 18 de março de 2021]; Disponível em: http://www.life-aware.eu/pt-pt/contexto/poluentes-prioritarios-e-emergentes/.
5. *DIRETIVA 2013/39/UE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 12 de agosto de 2013 que altera as Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água.* Jornal Oficial da União Europeia 2013. **L226**: p. 1-17.
6. *DECISÃO DE EXECUÇÃO (UE) 2015/495 DA COMISSÃO de 20 de março de 2015 que estabelece uma lista de vigilância das substâncias para monitorização a nível da União no domínio da política da água nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho.* Jornal Oficial da União Europeia, 2015. **L78**: p. 40-42.
7. *DECISÃO DE EXECUÇÃO (UE) 2018/840 DA COMISSÃO de 5 de junho de 2018 que estabelece uma lista de vigilância das substâncias a monitorizar a nível da União no domínio da política da água, nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, e que revoga a Decisão de Execução (UE) 2015/495 da Comissão.* Jornal Oficial da União Europeia, 2018. **L141**: p. 9-12.
8. *DECISÃO DE EXECUÇÃO (UE) 2020/1161 DA COMISSÃO de 4 de agosto de 2020 que estabelece uma lista de vigilância das substâncias a monitorizar a nível da União no domínio da política da água, nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho* Jornal Oficial da União Europeia, 2020. **L257**: p. 32-35.
9. Lado Ribeiro, A.R., et al., *Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies.* Chemical Engineering Journal, 2019. **363**: p. 155-173.
10. Rizzo, L., et al., *Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater.* Science of The Total Environment, 2019. **655**: p. 986-1008.

11. Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel H.D., *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4th ed., International Edition ed. New York, 2003: Metcalf & Eddy, Inc., McGraw-Hill companies.
12. Pedrosa, M., J.L. Figueiredo, and A.M.T. Silva, *Graphene-based catalytic membranes for water treatment – A review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(1): p. 104930.
13. Wang, J. and S. Wang, *Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants*. Chemical Engineering Journal, 2018. **334**: p. 1502-1517.
14. Vieira, O., et al., *Nitrogen-doped reduced graphene oxide – PVDF nanocomposite membrane for persulfate activation and degradation of water organic micropollutants.* Chemical Engineering Journal, 2020. **402**: p. 126117.
15. Liang, C.J., et al., *Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-Trichloroethane (TCA) in Aqueous Systems and Soil Slurries*. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2003. **12**(2): p. 207-228.
16. Machado, B.F. and P. Serp, *Graphene-based materials for catalysis*. Catalysis Science & Technology, 2012. **2**(1): p. 54-75.
17. Pastrana-Martínez, L., et al., *Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono!* 2013.
18. Bianco, A., et al., *All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials*. Carbon, 2013. **65**: p. 1-6.
19. Bai, H., C. Li, and G. Shi, *Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene*. Advanced Materials, 2011. **23**(9): p. 1089-1115.
20. Liu, Y., et al., *Nitrogen-doped graphene nanosheets as reactive water purification membranes*. Nano Research, 2016. **9**(7): p. 1983-1993.
21. Pedrosa, M., et al., *Metal-free graphene-based catalytic membrane for degradation of organic contaminants by persulfate activation*. Chemical Engineering Journal, 2019. **369**: p. 223-232.
22. Sheng, J., et al., *Reduced graphene oxide-based composite membranes for in-situ catalytic oxidation of sulfamethoxazole operated in membrane filtration*. Separation and Purification Technology, 2019. **236**: p. 116275.
23. Bisesi, J.H., W. Bridges, and S.J. Klaine, *Effects of the antidepressant venlafaxine on fish brain serotonin and predation behavior*. Aquatic Toxicology, 2014. **148**: p. 130-138.
24. Infarmed. *Resumo das Características do Medicamento*. 16 de maio de 2021]; Disponível em: https://www.infarmed.pt/.

25. Agency, E.M. *Lista de nomes, formas farmacêuticas, dosagens dos medicamentos, vias de administração, titulares da autorização de introdução no mercado nos Estados-Membros*. 16 de maio de 2021]; Disponível em: https://www.ema.europa.eu/en.
26. Schultz, M.M. and E.T. Furlong, *Trace Analysis of Antidepressant Pharmaceuticals and Their Select Degradates in Aquatic Matrixes by LC/ESI/MS/MS*. Analytical Chemistry, 2008. **80**(5): p. 1756-1762.
27. Papageorgiou, M., C. Kosma, and D. Lambropoulou, *Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece*. Science of The Total Environment, 2016. **543**: p. 547-569.
28. Information., N.C.f.B. *PubChem Compound Summary for CID 5656, Venlafaxine*. 16 de maio de 2021]; Disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Venlafaxine.
29. Best, C., et al., *Environmental levels of the antidepressant venlafaxine impact the metabolic capacity of rainbow trout*. Aquatic Toxicology, 2014. **155**: p. 190-198.
30. Calisto, V. and V.I. Esteves, *Psychiatric pharmaceuticals in the environment*. Chemosphere, 2009. **77**(10): p. 1257-1274.

Apêndice A – Procedimento experimental adotado nos ensaios realizados em modo descontínuo

Inicialmente, foram preparados 50 mL da solução de venlafaxina a tratar, adicionando 1,269 mL da solução *stock* de venlafaxina (10,1 mg L^{-1}), preparada conforme referido na Secção 3.1, de forma a obter uma concentração de 250 µg L^{-1}. Esta solução foi homogeneizada através de agitação magnética e o frasco tapado com papel de alumínio para evitar a eventual ativação do persulfato através da radiação, aquando da sua adição. De seguida, foi adicionada a massa de SPS necessária para obter uma concentração de 25, 50, 100 ou 250 mg L^{-1} (exceto nos ensaios de adsorção), seguido de homogeneização. Após recolha da amostra inicial, foi adicionada a massa necessária de rGO para obter uma concentração de 0,025 ou 0,05 g L^{-1}, à exceção do ensaio de controlo (apenas com SPS). Nesse instante (t = 0 min), o cronómetro foi ligado, dando início ao ensaio. Aos tempos de amostragem 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 120 minutos após o início do ensaio, foram recolhidas amostras, que foram filtradas em todos os ensaios realizados com rGO.

Apêndice B – Curva de calibração da bomba peristáltica

Antes da realização de ensaios em modo contínuo, foi necessário efetuar a calibração da bomba peristáltica, de forma a se estabelecer uma relação entre o caudal e a velocidade apresentada na bomba. Para tal, para as velocidades denominadas como 1, 3, 5, 7, 9, 11, 15 e 20 da bomba peristáltica, foi cronometrado o tempo necessário para perfazer um determinado volume de água (medido com uma proveta). Assim, foi possível obter o caudal correspondente a cada velocidade selecionada na bomba peristáltica, tal como se pode verificar na curva de calibração apresentada na Figura B.1.

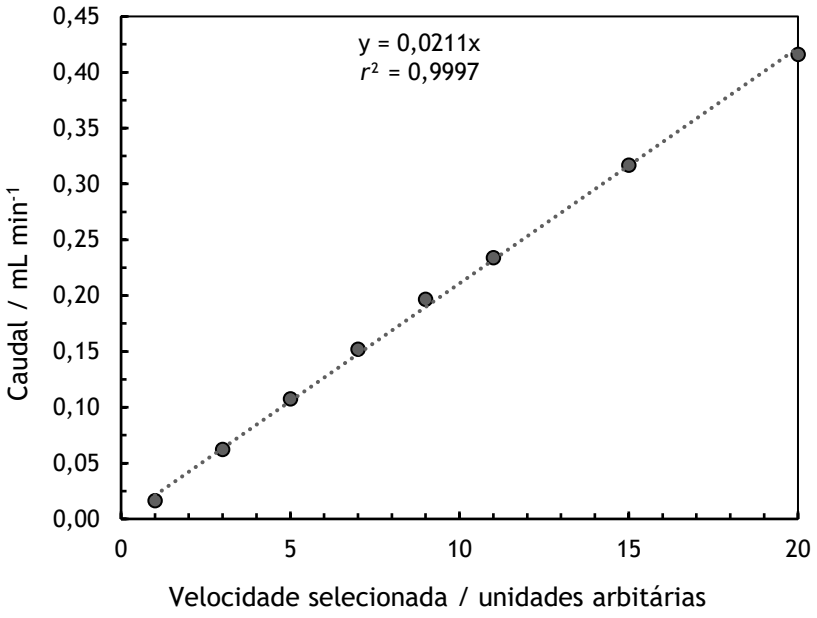


Figura B.1 - Curva de calibração da bomba peristáltica.

Apêndice C - Procedimento experimental adotado nos ensaios realizados em modo contínuo

Primeiramente, foram preparados 250 mL de venlafaxina a tratar, adicionado 6,35 mL da solução *stock* de venlafaxina (10,1 mg L^{-1}), preparada conforme referido na Secção 3.1, e 6,4 mg de SPS (exceto nos ensaios de adsorção). As concentrações de venlafaxina e SPS na solução são de 250 µg L^{-1} e 25 mg L^{-1}, respetivamente. De seguida, a solução foi homogeneizada, utilizando um agitador magnético, e o frasco foi tapado com papel de alumínio, de modo a evitar a eventual ativação do persulfato através da radiação. Em seguida, a bomba peristáltica foi ligada com o objetivo de encher o tubo que vai desde a solução a tratar até à extremidade que depois se une com a entrada da célula de vidro. Quando se completou este passo, a bomba foi desligada. Enquanto o tubo da bomba peristáltica enchia, foi preparada a célula da membrana. Para tal, foi espalhado lubrificante de silicone nos dois lados da célula de vidro (limpando o excesso para evitar escorrências que pudessem interferir com a membrana), a membrana foi posicionada em cima de uma junta o-ring e colocada sobre a célula de vidro (do lado do permeado). Seguidamente, a outra parte da célula de vidro foi colocada por cima, unindo tudo com parafilm. Por fim, para fixação da célula de vidro, esta foi apertada com uma garra metálica e posicionada num suporte junto à bomba. Com uma seringa, foi preenchida a câmara da membrana do lado do retido com a solução a tratar e o tubo da bomba peristáltica foi unido ao tubo de entrada da célula de vidro. Finalmente, a bomba peristáltica voltou a ser ligada na velocidade 5, que equivale a 0,1 mL min^{-1}, e, ao mesmo tempo, o cronómetro foi iniciado, dando início ao ensaio.

Ainda com a seringa, a amostra inicial (t = 0 h) foi recolhida do frasco com a solução a tratar. O tempo que demorou a encher a câmara do permeado foi anotado para se calcular o caudal inicial. Aos tempos de amostragem 1, 1,5, 2, 4, 6, 8 e 24 horas depois do início do ensaio, foram recolhidas as amostras do permeado e cronometrado o tempo necessário para perfazer um determinado volume, de modo a calcular o fluxo de permeado.

Apêndice D – Método analítico

Equipamento

Na Figura D.1 é possível visualizar o equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a dois detetores e a respetiva coluna de separação.

(a) (b)



Figura D.1 – (a) equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência e a respetiva (b) coluna de separação.

Curva de calibração da venlafaxina

Partindo da solução *stock* de venlafaxina com uma concentração de 10,1 mg L^{-1}, preparada conforme referido na Secção 3.1, foi efetuada uma diluição de forma a obter uma solução de trabalho de concentração igual a 505 µg L^{-1}, num balão volumétrico de 10 mL. De seguida, foram realizadas as diluições necessárias para preparar 1 mL de cada solução-padrão a analisar por HPLC. Após preparação, as soluções-padrão foram guardadas no congelador até serem analisadas. Na Tabela D.1 são apresentadas as concentrações das soluções-padrão, as áreas obtidas para cada padrão e os tempos de retenção da venlafaxina, obtidos através da análise por HPLC. A título de exemplo, na Figura D.2 é mostrado o cromatograma resultante da injeção de uma solução de venlafaxina com a concentração utilizada nos ensaios em modo contínuo e descontínuo, aproximadamente 250 µg L^{-1}.

Tabela D.1 - Concentração das soluções-padrão de venlafaxina, áreas dos picos cromatográficos e tempos de retenção obtidos nos respetivos cromatogramas

[Venlafaxina] / µg L^{-1}	Área / u.a.	Tempo de retenção / min
2,53	87255	2,963
5,05	122054	2,964
10,1	202652	2,952
25,25	491805	2,955
50,00	954556	2,951
75,25	1583382	2,952
99,99	2113868	2,949
149,99	3107094	2,939
199,98	4201938	2,927
249,98	5193891	2,933
299,97	6206298	2,935

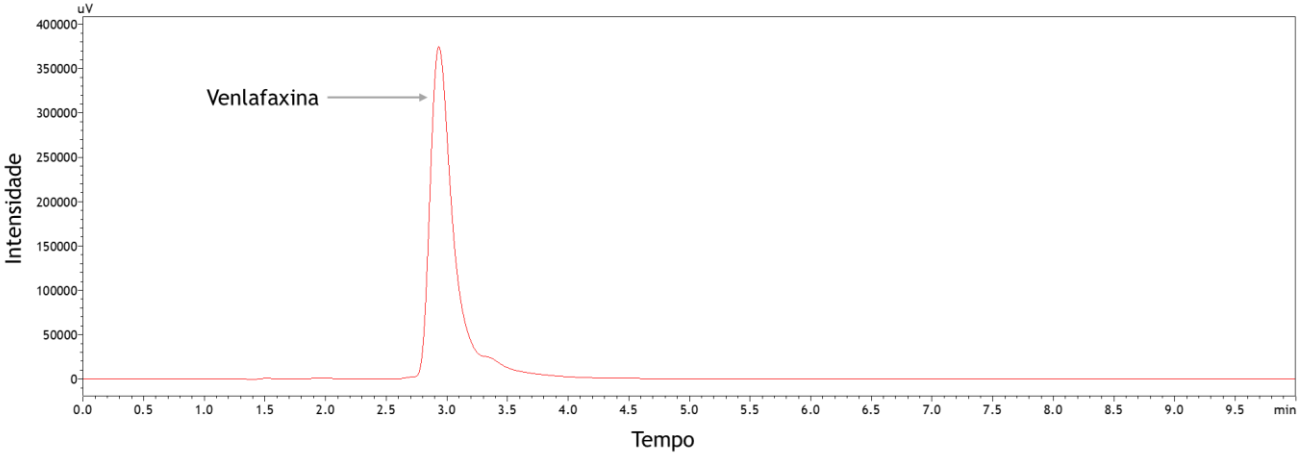


Figura D.2 - Cromatograma obtido através da análise de uma solução de venlafaxina (249,98 µg L^{-1}) por HPLC-FD.

Com estes valores foi possível obter uma curva de calibração da venlafaxina, que se apresenta na Figura D.3 e cuja Equação é a seguinte:

$$y = 20785\,x - 1238{,}9 \qquad (D.1)$$

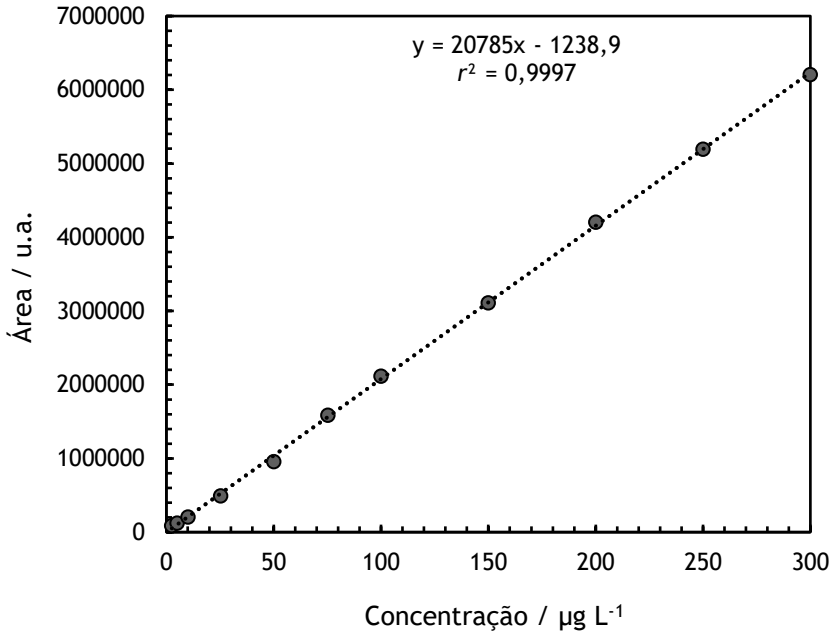


Figura D.3 - Curva de calibração da venlafaxina.

Apêndice E - Cinética da reação

Na Figura E.1 é representada a forma linearizada do modelo cinético de primeira ordem, considerando os ensaios catalíticos com 0,025 g L^{-1} de rGO, para várias concentrações de SPS, na matriz de água ultrapura, até aos 60 minutos de reação.

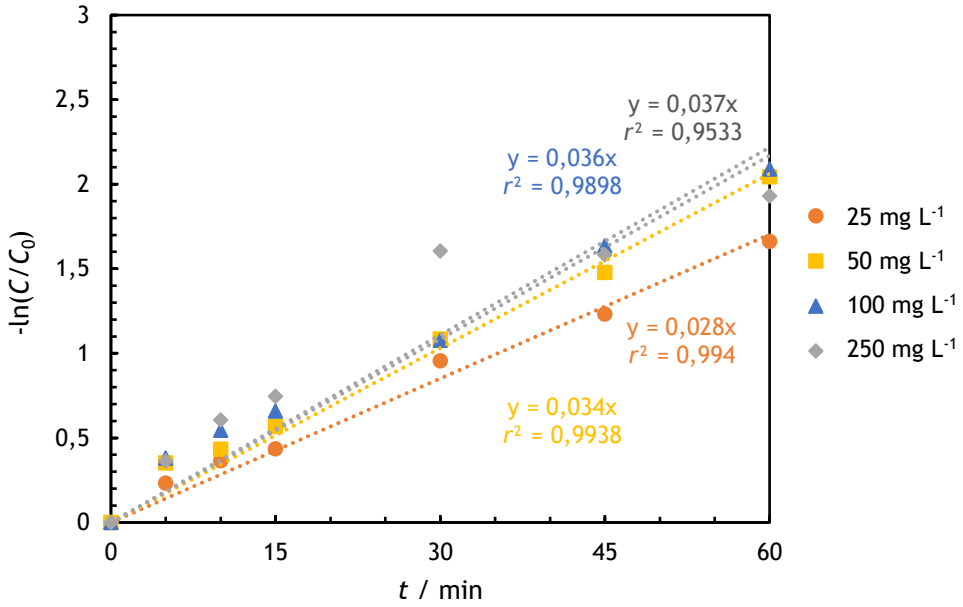


Figura E.1 - Linearização das curvas de remoção obtidas nos ensaios catalíticos com [rGO] = 0,025 g L^{-1}, variando a concentração de SPS (25 - 250 mg L^{-1}), na matriz de água ultrapura, com as respetivas equações.

Na Tabela E.1 são apresentadas as constantes cinéticas para os ensaios catalíticos com 0,025 g L^{-1} de rGO e variando a concentração de SPS, entre 25 e 250 mg L^{-1}, para a matriz de água ultrapura, até aos 60 minutos de reação.

Tabela E.1 - Constantes cinéticas até aos 60 minutos de reação para os ensaios catalíticos com [rGO] = 0,025 g L^{-1} e variando a concentração inicial de SPS (25 - 250 mg L^{-1}), para a matriz de água ultrapura

Concentração de SPS / mg L^{-1}	k / min^{-1}
25	0,028
50	0,034
100	0,036
250	0,037

Apêndice F - Intermediários da reação

Nas Figuras F.1 até F.7 apresentam-se os cromatogramas dos ensaios catalíticos e de controlo (com SPS e sem rGO) nas duas matrizes aquosas.

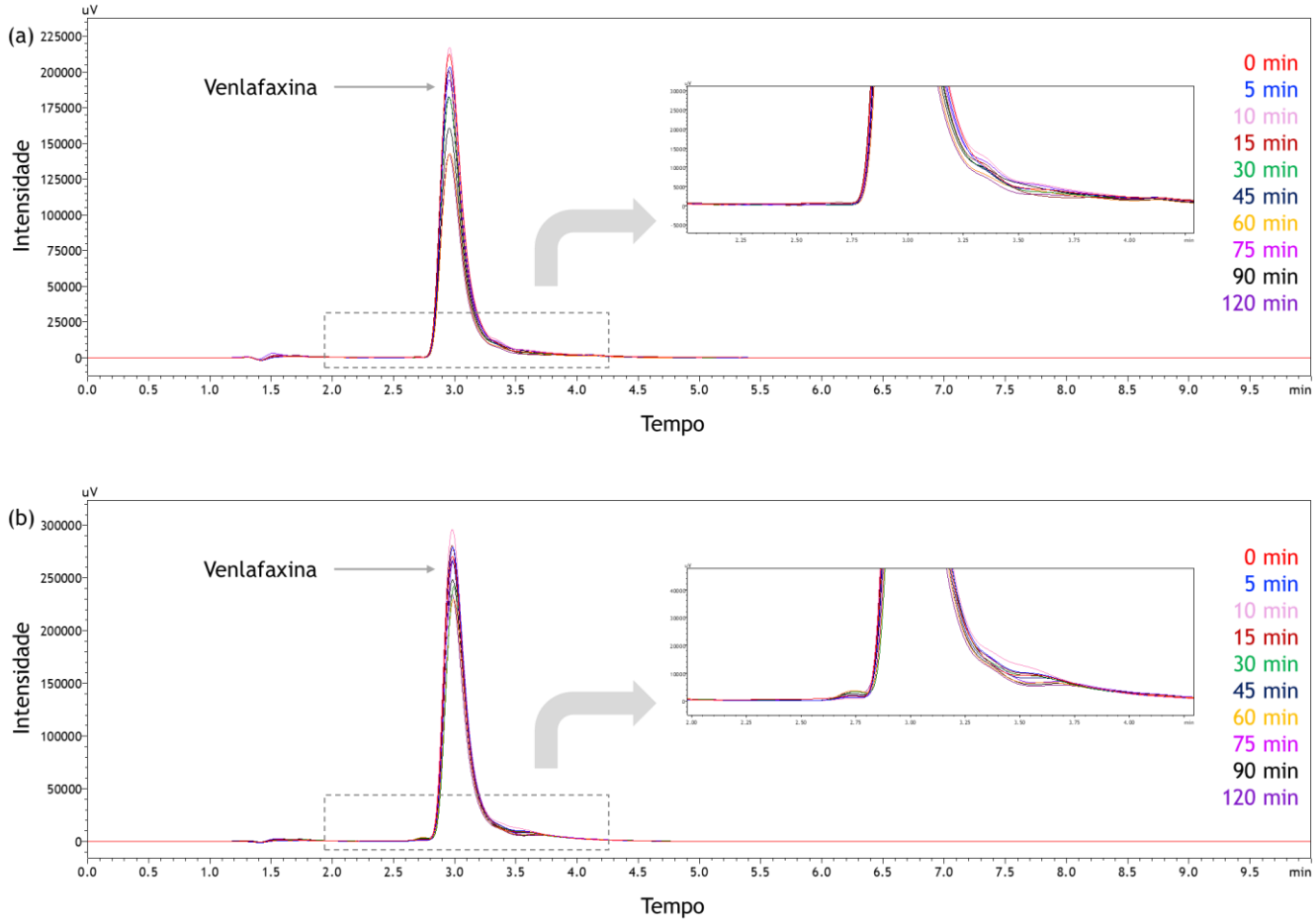


Figura F.1 – Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios de controlo na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 250 mg L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

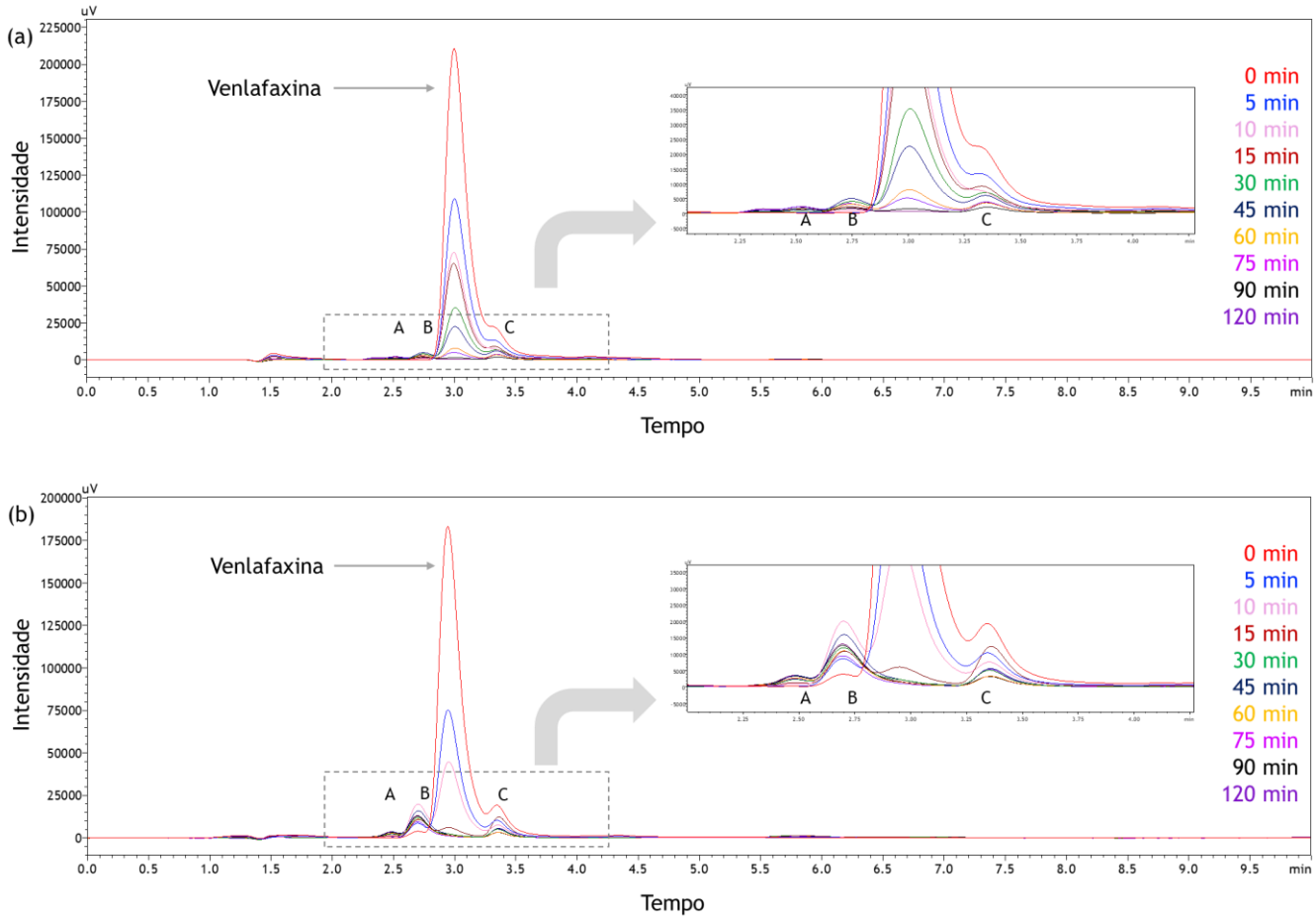


Figura F.2 – Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios catalíticos na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada, com a indicação dos intermediários (denominados de A, B e C). $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 250 mg L^{-1} e [rGO] = 0,05 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

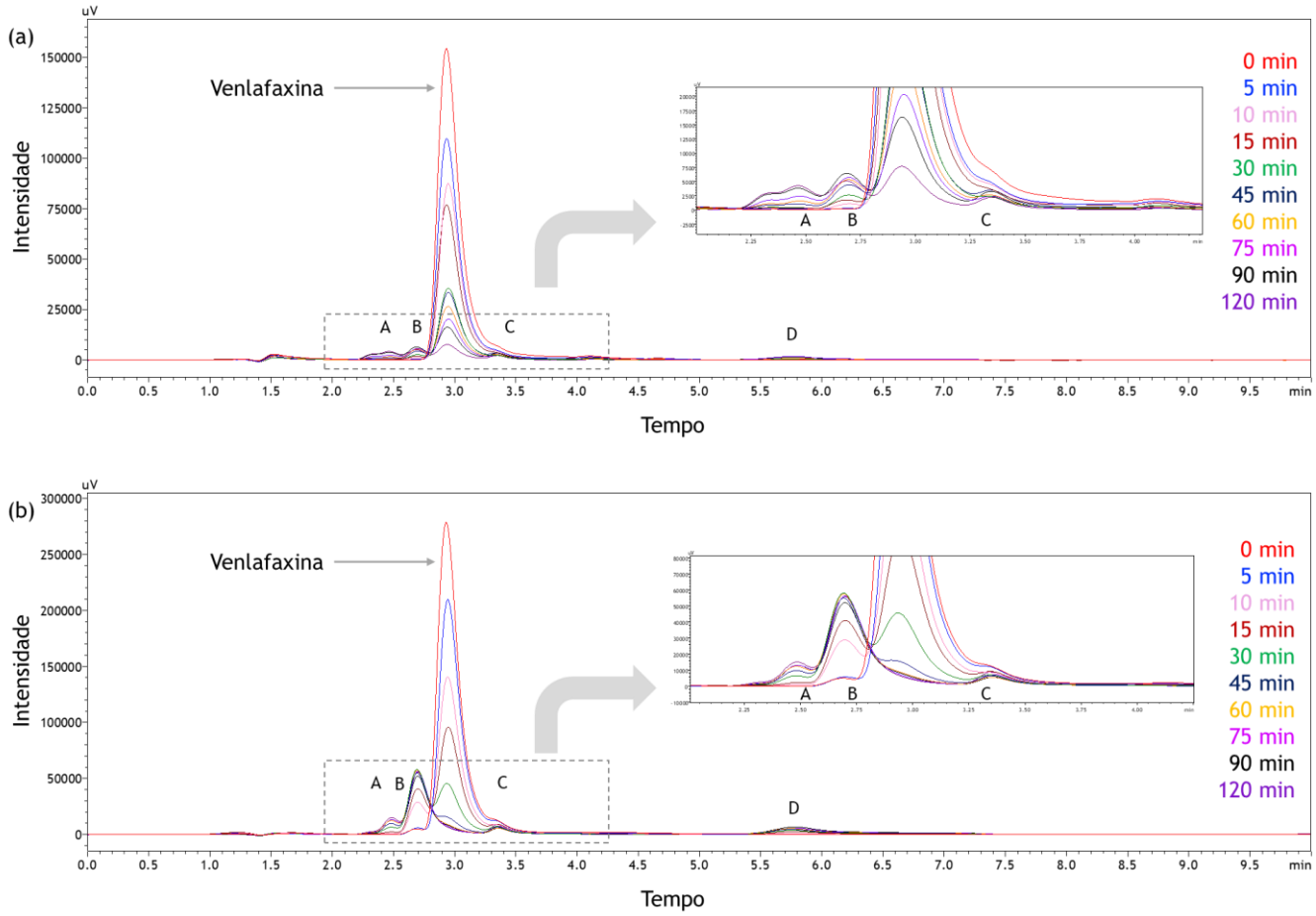


Figura F.3 – Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios catalíticos na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada, com a indicação dos intermediários (denominados de A, B, C e D). $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 250 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

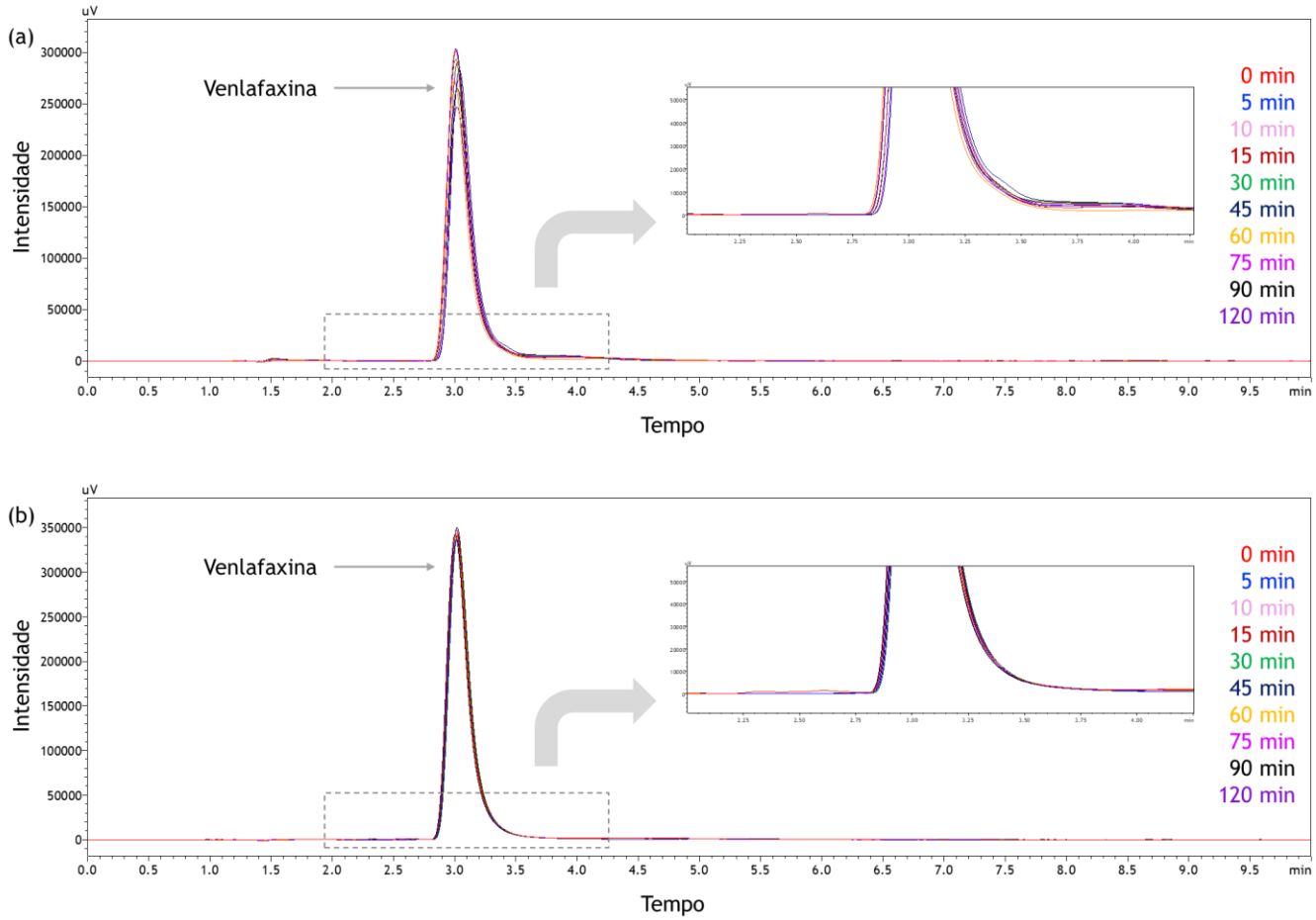


Figura F.4 – Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios de controlo na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 50 mg L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

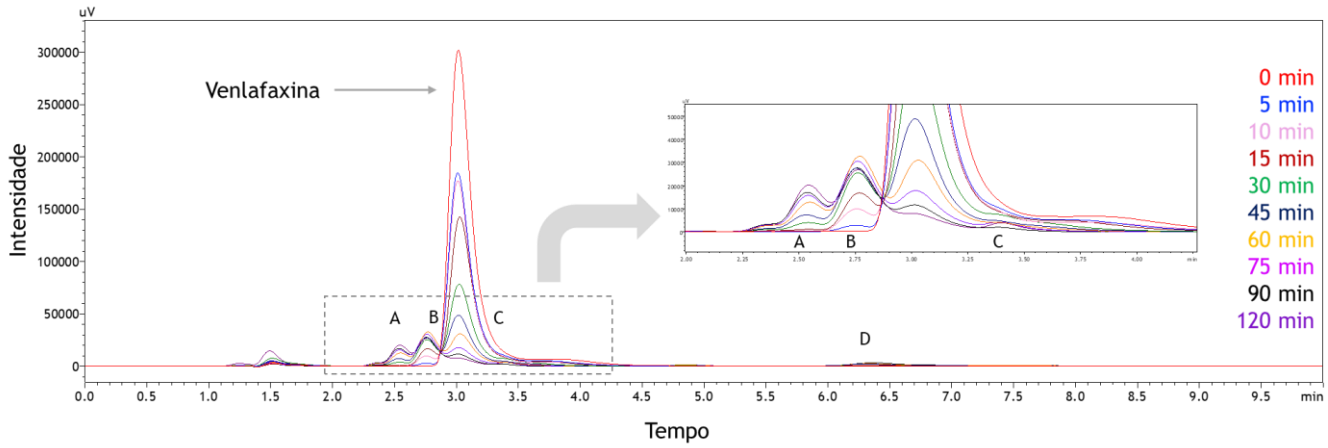


Figura F.5 – Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios catalíticos na matriz de água ultrapura, com a indicação dos intermediários (denominados de A, B, C e D). $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 50 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

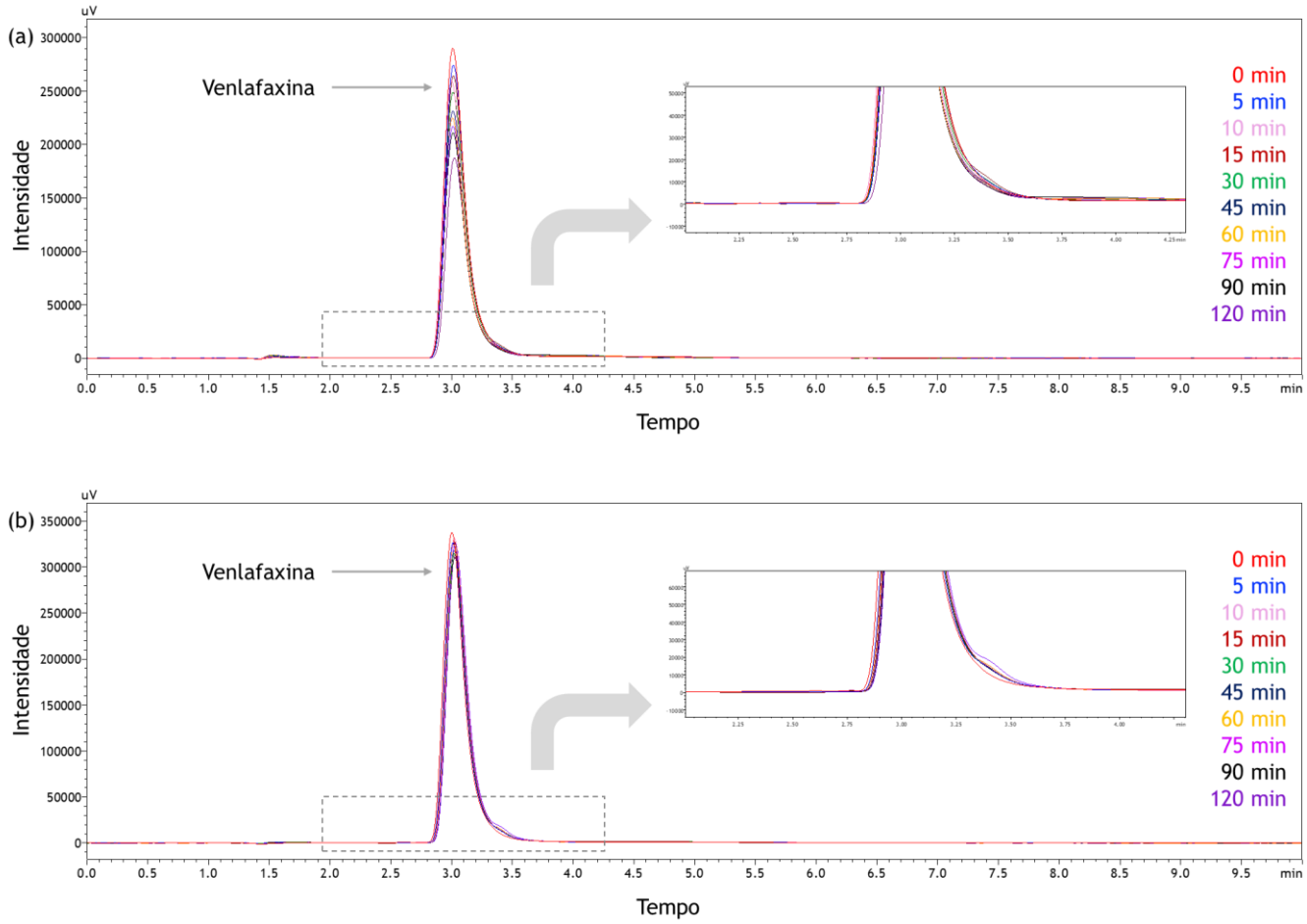


Figura F.6 – Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios de controlo na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada. $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 100 mg L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.

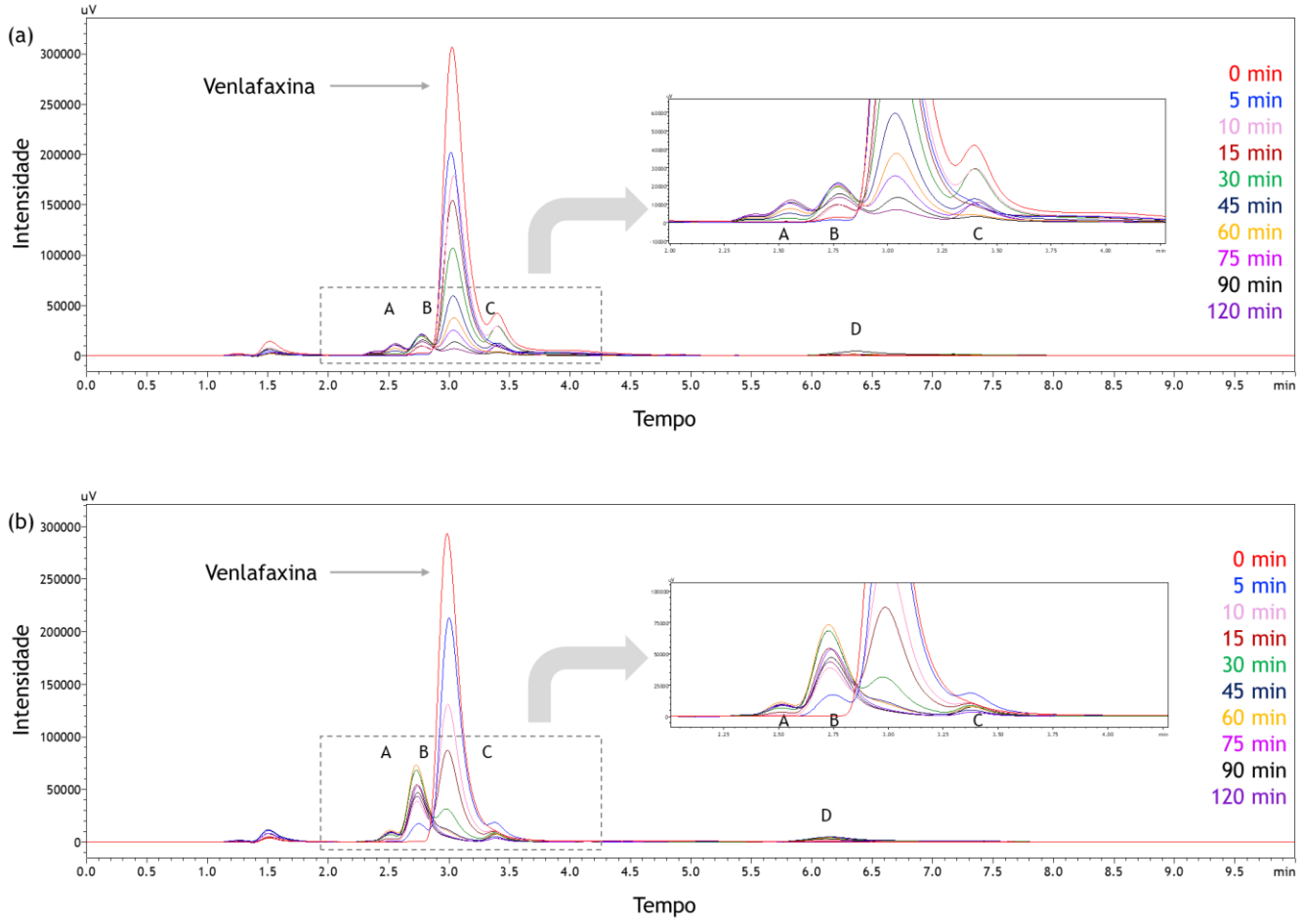


Figura F.7 – Cromatogramas obtidos por análise das amostras recolhidas durante ensaios catalíticos na matriz de (a) água ultrapura e (b) água engarrafada, com a indicação dos intermediários (denominados A, B, C e D). $[VFX]_0$ = 250 µg L^{-1}, $[SPS]_0$ = 100 mg L^{-1} e [rGO] = 0,025 g L^{-1}, pH sem ajuste, temperatura ambiente, agitação constante.