

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

Maria Luiza César Drummond

**OBTENÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS PARA TRATAMENTO DE
EFLUENTES CONTENDO CORANTES TÊXTEIS**

Belo Horizonte

2025

MARIA LUIZA CÉSAR DRUMMOND

**OBTENÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS PARA TRATAMENTO DE
EFLUENTES CONTENDO CORANTES TÊXTEIS**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado no Curso de Graduação em Química Tecnológica do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Luzia Sergina de França Neta

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Raquel Vieira Mambrini

BELO HORIZONTE

2025

Maria Luiza César Drummond

**OBTENÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS PARA TRATAMENTO DE
EFLUENTES CONTENDO CORANTES TÊXTEIS**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado em
Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, 24 de janeiro de 2025

**Profa. Dra. Luzia Sergina de França Neta
(orientadora – CEFET-MG)**

**Profa. Dra. Raquel Vieira Mambrini
(coorientadora – CEFET-MG)**

**Profa. Dra. Ângela de Mello Ferreira
(avaliadora – CEFET-MG)**

**Profa. Dra. Patrícia Sueli de Rezende
(avaliadora – CEFET-MG)**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pela força, saúde e sabedoria, que me acompanharam ao longo de toda esta jornada. Sem Sua presença constante, não seria possível superar os desafios e concluir este projeto.

Minha imensa gratidão vai para minha orientadora, Luzia Sergina, e minha coorientadora, Raquel Mambrini, pela orientação excepcional, paciência e incentivo contínuo. Suas contribuições foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho, tornando o processo mais enriquecedor e significativo.

Aos professores do curso de Química Tecnológica, agradeço pelo apoio acadêmico e pela troca de conhecimentos durante esses anos. A convivência, as experiências compartilhadas e o aprendizado mútuo foram fundamentais para a minha formação.

Sou muito grata aos meus amigos de faculdade, Anna, Larissa e Rafael, pelo apoio e amizade constantes. Seus momentos de alegria e descontração foram um apoio durante essa trajetória. Ao meu namorado, Leonardo, agradeço pelo apoio constante durante todo o processo, sua paciência e motivação.

Sou eternamente grata aos meus pais, Flávio Eduardo e Helaine, e aos meus irmãos, Flávio Henrique e Lucas, pelo amor, apoio constante e compreensão, sempre me incentivando a seguir em frente, especialmente nos momentos mais difíceis.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, meu mais sincero agradecimento.

RESUMO

A indústria têxtil tem grande impacto no Brasil devido à elevada quantidade de unidades produtivas no país, o que resulta em uma produção em larga escala. Entretanto, essa atividade também gera resíduos à base de corantes têxteis, cujo descarte inadequado em efluentes pode causar significativa contaminação ambiental. Para minimizar os problemas ambientais, os processos de separação por membranas (PSM) destacam-se por serem uma tecnologia limpa, energeticamente econômica, além de poderem substituir ou associar a processos convencionais. As membranas, contudo, apresentam como limitação inerentes ao processo de separação que são a polarização de concentração e a formação de incrustações. As formações de incrustação comprometem seu desempenho e reduzem sua vida útil. Uma forma de contornar esse problema, está no desenvolvimento de membranas híbridas, obtidas a partir da incorporação de materiais como redes metalorgânicas (MOF) que atribuem às membranas um caráter mais hidrofílico. Este projeto tem como objetivo obter membranas híbridas contendo o polímero base a polieterimida (PEI), impregnada com MOF à base de ferro e ácido tereftálico, para remoção do corante modelo azul de metileno. A MOF foi preparada por síntese solvotermal e caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e difração de raios X (DRX). As membranas foram obtidas pelo método de inversão de fase variando a concentração da rede metalorgânica (0%, 3%, 5% e 10% em peso). Elas foram caracterizadas por análise superficial com microscópio de bolso, MEV, FTIR, TG, DRX. Além disso, foram caracterizadas quanto à hidrofobicidade por meio de medidas de ângulo de contato, porosidade, retenção nominal usando albumina bovina (BSA) e quanto ao desempenho em permeação em um dado intervalo de tempo. Para remoção do azul de metileno, as membranas foram submetidas a testes de adsorção, dessorção e oxidação usando H_2O_2 como catalisador. A membrana com maior concentração de MOF apresentou os melhores resultados, com 96,5% de remoção do corante, maior caráter hidrofílico (ângulo de contato de $25,0^\circ$) e maior permeabilidade hidráulica ($12.023 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}$). Dessa forma, a incorporação de MOF na matriz polimérica apresentou resultados promissores para a produção de membranas híbridas voltadas ao tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Processos de Separação por Membranas; Membranas híbridas; Tratamento de efluentes; Corantes têxteis; Rede metalorgânica.

ABSTRACT

The textile industry has a significant impact in Brazil due to the large number of production units in the country, which results in large-scale production. However, this activity also generates waste based on textile dyes, and their improper disposal in effluents can cause significant environmental contamination. To minimize environmental issues, membrane separation processes (PSM) stand out as a clean, energy-efficient technology, which can replace or complement conventional processes. Membranes, however, face inherent limitations in the separation process, such as concentration polarization and fouling formation. Fouling compromises their performance and reduces their lifespan. One way to overcome this issue is the development of hybrid membranes, obtained by incorporating materials such as metal-organic frameworks (MOF), which impart a more hydrophilic nature to the membranes. This project aims to obtain hybrid membranes containing the base polymer polyetherimide (PEI), impregnated with an iron-based MOF and terephthalic acid, for the removal of the model dye methylene blue. The MOF was prepared by solvothermal synthesis and characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared absorption spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), and X-ray diffraction (XRD). The membranes were obtained through the phase inversion method, varying the concentration of the metal-organic framework (0%, 3%, 5%, and 10% by weight). They were characterized by surface analysis using a pocket microscope, SEM, FTIR, TGA, and XRD. Additionally, they were characterized for hydrophobicity through contact angle measurements, porosity, nominal retention using bovine serum albumin (BSA), and performance in permeation over a given time interval. For the removal of methylene blue, the membranes were subjected to adsorption, desorption, and oxidation tests using H₂O₂ as a catalyst. The membrane with the highest MOF concentration showed the best results, with 96.5% dye removal, the highest hydrophilic character (contact angle of 25.0°), and the highest hydraulic permeability (12.023 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹). Thus, the incorporation of MOF into the polymeric matrix showed promising results for the production of hybrid membranes aimed at effluent treatment.

Keywords: Membrane Separation Processes; Hybrid Membranes; Effluent Treatment; Textile Dye; Metal-Organic Framework.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química do azul de metileno	18
Figura 2 - Tecnologias utilizadas no tratamento de efluentes	19
Figura 3 – Representação do funcionamento de uma membrana porosa	20
Figura 4 - Representação de membrana microporosa e densa não porosa	21
Figura 5 – Representação esquemática dos tipos de incrustações em membranas	22
Figura 6 - Tipos de filtração por membranas de acordo com o tamanho do poro.....	23
Figura 7 - Estrutura química do polímero polieterimida	25
Figura 8 - Preparo das membranas pelo método de inversão de fases	25
Figura 9 - Esquema de ligações coordenadas metal-ligante das MOFs	26
Figura 10 – Topologias da MOF de acordo com seus ligantes orgânicos e centros metálicos	27
Figura 11 - Ligantes orgânicos comumente utilizados na síntese de MOFs	28
Figura 12 - Esquema da estratégia de síntese de MIL-101(Fe) (Fe, laranja; C, preto; O, vermelho; H, branco).....	29
Figura 13 - Esquema ilustrativo de membranas modificadas com nanopartículas.....	30
Figura 14 - Etapas realizadas para obtenção das membranas híbridas e suas respectivas caracterizações.....	32
Figura 15 - Rota de síntese solvotermal para obtenção da MOF.....	33
Figura 16 - Rota de síntese para membranas híbridas	35
Figura 17 - Gota de solução de azul de metileno para avaliar hidrofobicidade da membrana por meio do ângulo de contato.....	37
Figura 18 – Esquema representativo do sistema de permeabilidade hidráulica	38
Figura 19 - Módulo de permeação utilizado para ensaios de permeabilidade.....	39
Figura 20 - Sistema de filtração utilizado para remoção de AM.....	41
Figura 21 - Rede metalorgânica FeBDC obtida por meio do método solvotérmico	43
Figura 22 - Membranas pura e híbridas obtidas via técnica de inversão de fase. A) membrana pura, b) membrana contendo 3% de MOF, c) membrana contendo 5% de MOF e d) membrana contendo 10% de MOF.....	44
Figura 23 – Imagens da superfície das membranas obtidas por microscopia com aumento de 120x combinado com aumento de 2x pelo celular. A) PEI-0MOF, b) PEI-3MOF, c) PEI-5MOF, d) PEI-10MOF.....	45

Figura 24 –Imagens da parte inferior das membranas obtidas por microscopia com aumento de 120x combinado com aumento de 2x pelo celular. A) PEI-0MOF, b) PEI-3MOF, c) PEI-5MOF, d) PEI-10MOF.....	45
Figura 25 – Imagens de MEV da MOF-FeBDC em magnificações de 1, 2 e 5 μm	46
Figura 26 - Imagens de MEV da membrana PEI-0MOF. Em A) superfície com aumento de x1000. A seção transversal foi obtida com aumentos de B) x200, C) x1000 e D) x3000.....	47
Figura 27 - Espectro na região do infravermelho para MOF-FeBDC comparada com o ligante e o precursor de Fe.....	48
Figura 28 - Espectro na região do infravermelho para as membranas e a MOF-FeBDC em escalas diferentes	49
Figura 29 - Análise termogravimétrica para as membranas e para a MOF-FeBDC	50
Figura 30 - Padrão de DRX para a MOF-FeBDC	51
Figura 31 - Padrão de DRX para as membranas sintetizadas e a MOF-FeBDC	52
Figura 32 - Ângulos de contato obtidos para as membranas pura e as híbridas.....	53
Figura 33 - Porosidade, em %, obtida para as membranas.....	55
Figura 34 - Representação gráfica da relação entre o fluxo permeado ($\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) em função da pressão (bar) para as membranas obtidas	56
Figura 35 - Curva de calibração para BSA.....	58
Figura 36 - Rejeição (%) da BSA em função da pressão para as membranas obtidas	58
Figura 37 - Representação da distribuição das partículas de MOF ao cortar a membrana: a) MOFs depositadas na superfície; b) MOFs dispersas dentro da membrana.....	60
Figura 38 - Cinética de adsorção do AM para membranas (a) inteiras e (b) picotadas.....	60
Figura 39 - Cinética de oxidação do AM para membranas (a) inteiras e (b) picotadas	62
Figura 40 – Solução de AM antes (coloração azul escura) e após processo oxidativo (coloração quase incolor) utilizando a membranas PEI-10MOF inteira.....	63
Figura 41 – Comparativo da membrana PEI-10MOF: a) antes do processo de adsorção, b) durante o ensaio, quando atingiu 33,4% de adsorção, e c) após alcançar 96,5% de oxidação.....	64
Figura 42 - Cinética de (a) adsorção e (b) oxidação do AM para membrana PEI-10MOF no sistema de filtração	64

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Proporções utilizadas para o preparo de soluções poliméricas.....	34
Tabela 2 - Valor da espessura média em (mm) para as membranas.....	55
Tabela 3 - Valores da permeabilidade hidráulica para as membranas obtidas	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abit	Associação Brasileira da Indústria Têxtil
BDC	1,4-Dicarboxilato de benzeno
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de Raios X
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier
H ₂ bdc	1,4-benzenodicarboxílico
IRMOF	Estruturas Metal-Orgânicas Isorreticulares (do inglês: <i>Isorecticular Metal-Organic Frameworks</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIL	<i>Materials of Institute</i>
PEI	Polieterimida
MF	Microfiltração
MMM	Membrana de matriz mista
MOF	Rede metalorgânica
MOF-FeBDC	MOF à base de ferro e ácido tereftálico
NF	Nanofiltração
pH	Potencial Hidrogeniônico
PSM	Processo de Separação por Membranas
TG	Termogravimetria
UiO	Universidade de Oslo (do inglês: <i>University of Oslo</i>)
UF	Ultrafiltração
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
ZIF	Estruturas Zeolíticas de Imidazólio (do inglês: <i>Zeolitic Imidazolate Frameworks</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

cm	Centímetros
g	Gramas
g mol ⁻¹	Gramas por mol
h	Horas
L	Litro
mg L ⁻¹	Miligramas por litro
min	Minutos
mL	Mililitro
ppm	Partes por milhão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo Geral.....	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Corantes têxteis e problemas ambientais	17
3.2	Processos de tratamento de efluentes.....	18
3.3	Processo de Separação por Membranas (PSM)	20
3.3.1	Princípios básicos da separação por membranas	20
3.3.2	Tipos de membranas	23
3.3.3	Síntese por inversão de fases	25
3.4	Redes Metalorgânicas	26
3.5	Membranas híbridas contendo redes metalorgânicas	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	Síntese da MOF-FeBDC	32
4.2	Síntese das membranas híbridas	33
4.3	Caracterização.....	35
4.3.1	Análise superficial de membranas com microscópio de bolso	35
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
4.3.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	36
4.3.4	Análise termogravimétrica (TG).....	36
4.3.5	Difração de raios X (DRX).....	36
4.3.6	Ângulo de contato.....	37
4.3.7	Determinação de porosidade.....	37
4.4	Determinação da permeabilidade hidráulica.....	38

4.5	Rejeição à albumina bovina (BSA)	39
4.6	Aplicação das membranas sintetizadas para remoção de corante.....	40
4.6.1	Testes de adsorção para remoção do corante azul de metileno	40
4.6.2	Testes de oxidação para remoção do corante azul de metileno	41
4.6.3	Sistema de filtração para remoção do corante azul de metileno.....	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1	Síntese da MOF-FeBDC	43
5.2	Síntese das membranas	43
5.3	Caracterizações	44
5.3.1	Análise Superficial de Membranas com Microscópio de Bolso.....	44
5.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
5.3.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	48
5.3.4	Análise Termogravimétrica (TG)	50
5.3.5	Difrações de raios X (DRX)	51
5.3.6	Ângulo de contato.....	53
5.3.7	Determinação de porosidade.....	54
5.3.8	Determinação da permeabilidade hidráulica.....	56
5.3.9	Rejeição à albumina bovina (BSA)	57
5.4	Aplicação das membranas sintetizadas para remoção de corante.....	59
5.4.1	Testes de adsorção para remoção do corante azul de metileno	59
5.4.2	Testes de oxidação para remoção do corante azul de metileno	61
5.4.3	Sistema de filtração para remoção do corante azul de metileno.....	64
6	CONCLUSÃO	66
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

A produção têxtil no Brasil atinge cerca de 2 milhões de toneladas, em média, por ano. À medida que a indústria têxtil continua em expansão, a contaminação da água oriunda dos corantes têxteis emerge como um desafio ambiental (ABIT, 2024). O descarte inadequado desses efluentes contaminados impacta a qualidade dos recursos hídricos, a saúde humana e a biodiversidade nos ecossistemas aquáticos (XAVIER, 2021; LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

Algumas técnicas convencionais têm sido empregadas para a remoção dos contaminantes gerados pela indústria têxtil como sistemas de sedimentação, filtros mecânicos, coagulação e floculação. Entretanto, esses métodos apresentam desvantagens, como a geração de lodo secundário, alta demanda energética e necessidade frequente de manutenção (JOHARI, *et al.*, 2021).

Diante dessas limitações, os processos de separação de membranas (PSM) são uma alternativa quando comparadas às abordagens convencionais mencionadas. Os PSM destacam-se por serem uma tecnologia limpa, energeticamente econômica e com capacidade de substituir ou associar a processos de separação convencionais (SALEH; GUPTA, 2016).

No setor industrial, as membranas compostas por uma matriz polimérica são amplamente utilizadas devido ao equilíbrio entre eficiência e custo. A escolha da membrana deve considerar características do polímero que afetam as propriedades da membrana em termos de hidrofobicidade e rigidez (DAS; GEBRU, 2018). A polieterimida (PEI) é um polímero amplamente utilizado na síntese das membranas por ter uma excelente estabilidade térmica, química e mecânica (MOUSAVI *et al.*, 2021).

A principal limitação apresentada pelo PSM é a formação da polarização de concentração e a formação de incrustações, que comprometem seu desempenho e reduzem sua vida útil. A polarização de concentração ocorre devido ao aumento da concentração do soluto retido pela membrana. Para minimizar esse problema, estratégias como modificações na composição das membranas, incluindo a incorporação de materiais nanométricos, têm sido amplamente utilizadas (FENG *et al.*, 2021). Esses materiais conferem um caráter hidrofílico à membrana, reduzindo a incrustação de solutos hidrofóbicos. Nesse contexto, as membranas híbridas surgem como uma solução promissora, podendo ser revestidas ou combinadas com nanomateriais, como as redes metalorgânicas (MOFs) (JUN *et al.*, 2020).

As MOFs são materiais porosos formados pela automontagem de íons metálicos inorgânicos e ligantes orgânicos, apresentando ampla versatilidade estrutural e funcional (DENG *et al.*, 2021). Dentre elas, a MOF MIL-101(Fe) utiliza cloreto de ferro(III)

hexahidratado como precursor metálico e tereftalato, derivado do ácido tereftálico, como ligante orgânico. Sua estrutura rígida de poros grandes com alta área de superfície alta, torna-a uma alternativa para aplicação em membranas híbridas (BARA *et al.*, 2021).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obtenção de membranas híbridas contendo como polímero base a polieterimida (PEI) e a rede metalorgânica à base de ferro e ácido tereftálico para remoção do corante modelo azul de metileno.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar uma rede metalorgânica à base de ferro e ácido tereftálico através do método solvotérmico.
- Preparar membranas híbridas à base do polímero polieterimida (PEI) com a rede metalorgânica à base de ferro e ácido tereftálico por meio da técnica de inversão de fases.
- Caracterizar as membranas híbridas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX).
- Caracterizar a rede metalorgânica por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX).
- Avaliar a hidrofobicidade das membranas através da medida de ângulo de contato e porosidade.
- Avaliar a permeabilidade hidráulica das membranas.
- Determinar a seletividade da membrana por meio do teste de rejeição de solutos polidispersos utilizando como proteína referência a albumina bovina (BSA).
- Estudar o desempenho da membrana híbrida a partir de ensaios de adsorção, dessorção e oxidação do corante azul de metileno, escolhido como poluente modelo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes têxteis e problemas ambientais

A Associação Brasileira da Indústria Têxtil (Abit) é reconhecida pelo seu destaque nesse setor e desempenha um papel no cenário econômico no Brasil. Em 2023, a Abit foi responsável por cerca de 24,3 mil unidades produtivas no país. Essa representação abrange desde pequenas empresas até grandes indústrias, evidenciando a diversidade e amplitude do setor têxtil brasileiro (ABIT, 2024).

A produção têxtil no Brasil atingiu 2,1 milhões de toneladas em 2022, destacando-se a robustez da indústria e sua capacidade de adaptação e respostas às demandas do mercado em níveis nacionais e internacionais (ABIT, 2024). O elevado número de peças produzidas ressalta a importância econômica nas indústrias têxteis no Brasil. No entanto, é necessário reconhecer e abordar as desvantagens associadas ao seu crescimento, relacionando os problemas de descarte inadequados de corantes têxteis em efluentes que resultam em uma contaminação ambiental (ADANE; ADUGNA; ALEMAYEHU, 2021).

Na indústria é produzido fibras para formar os fios que irão compor o tecido. O tingimento pode ser feito de diferentes formas: revestindo a fibra têxtil com corantes de forma uniforme; aplicando o corante em uma área específica ou removendo a cor do corante (descoloração) (SLAMA *et al.*, 2021).

Os corantes utilizados no processo de tingimento do tecido são classificados em naturais (derivados de plantas) e sintéticos (sintetizados a partir de compostos químicos) (SLAMA *et al.*, 2021). Na aplicação dos corantes em fibras têxteis, em torno de 15% dos corantes são despreendidos das fibras e liberados em águas residuais. Sabe-se que as etapas de tingimento consomem uma elevada quantidade de água e, portanto, uma grande quantidade de água é descartada (SLAMA *et al.*, 2021). Frequentemente, esses corantes não são tratados adequadamente antes do seu descarte em efluentes e, por consequência, são gerados impactos ao meio ambiente (ADANE; ADUGNA; ALEMAYEHU, 2021).

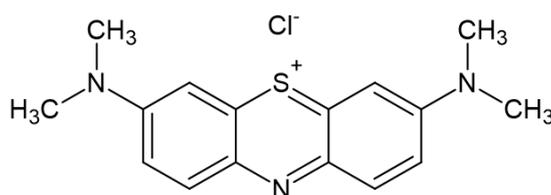
Em 2022, o Globo Repórter, realizou uma reportagem no agreste pernambucano, o qual é conhecido pela crescente produção de jeans contando com cerca de 800 lavanderias. Foram informados que, por dia, uma lavanderia usa em média 100 mil litros de água e apenas 40% das lavanderias tratam a água antes do seu descarte no Rio Capibaribe.

Os efluentes têxteis têm, normalmente, em sua composição poluentes orgânicos e inorgânicos, como compostos clorados, metais, enxofres, nitratos, compostos de cromo, formaldeído, corantes e pigmentos (SLAMA *et al.*, 2021). Assim, são constituídos por grupos funcionais estáveis e apresentam baixa biodegradabilidade. Em decorrência dessas

características, tornam-se uma fonte potencial de risco para a saúde pública e para a biodiversidade dos ecossistemas aquáticos (XAVIER, 2021). Os corantes têxteis em efluentes aquáticos reduzem a concentração de oxigênio dissolvido devido ao impedimento da luz solar em níveis mais profundos (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

O azul de metileno (cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)fenazatiônio), representado pela sua estrutura química na Figura 1, é um corante sintético catiônico utilizado na tintura têxtil (GOUVEIA; ANIZELLI, 2024).

Figura 1 - Estrutura química do azul de metileno



Fonte: autoria própria, 2024

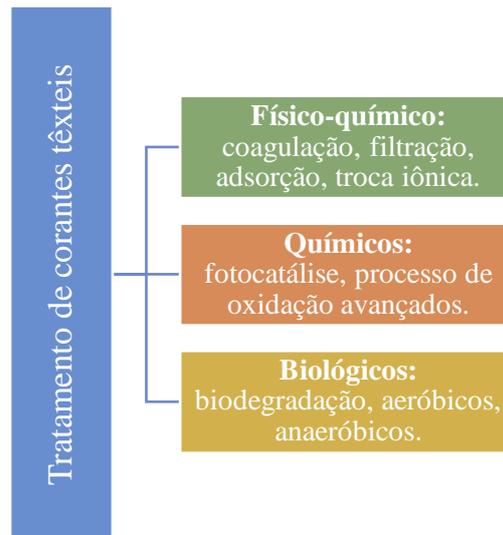
A presença do azul de metileno em águas residuais pode causar riscos à saúde humana acima de uma certa concentração devido à sua toxicidade substancial, como necrose tecidual, distúrbios digestivos e abdominais, vômitos, icterícia, aumento da frequência cardíaca, entre outros (KHAN *et al.*, 2022). Em relação à vegetação, a presença do azul de metileno pode inibir o crescimento, reduzir o pigmento e do conteúdo proteico de algumas algas (OLADOYE *et al.*, 2022).

Para proteção, preservação e minimização dos impactos decorrente da contaminação de efluentes por corantes têxteis, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe os limites e padrões de lançamento de efluentes. Destacando-se que o descarte desse efluente deve ser isento de coloração, apresentando a cor natural do corpo de água (CONAMA, Resoluções N°357/2005 e N°430/2011).

3.2 Processos de tratamento de efluentes

Métodos de tratamentos de efluentes envolvem técnicas químicas, biológicas, físicas e combinadas. A Figura 2 resume os principais métodos eficazes de remoção de corantes de resíduos de efluentes da indústria têxtil, destacando processos como oxidação, adsorção, coagulação e floculação, procedimentos biológicos e separação por membranas (SLAMA *et al.*, 2021).

Figura 2 - Tecnologias utilizadas no tratamento de efluentes



Fonte: adaptado de ADANE; ADUGNA; ALEMAYEHU, 2021

O processo de adsorção consiste na transferência de massa por meio de um determinado material, normalmente sólidos, que irá se concentrar na superfície de determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes presentes nesse fluido (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Seu processo depende de fatores como tempo, pH, concentração inicial do corante e temperatura (BALARAK *et al.*, 2015). Suas limitações estão relacionadas ao elevado custo de regeneração do adsorvente e sua provável perda (SATHYA *et al.*, 2022).

A coagulação e floculação são métodos químicos aplicados como pré-tratamento de efluentes de corantes têxteis. Essa técnica envolve a adição de produtos químicos (sulfato de alumínio, sulfato de ferro(III), cloreto de ferro(III), alúmen, cal, etc.) para coagular os sólidos coloidais e facilitar a remoção pela sedimentação. Os limites dessa técnica envolvem a geração de resíduos e a necessidade de eliminação de contaminantes solúveis restantes (SLAMA *et al.*, 2021).

O processo de oxidação avançado é um método químico que envolve a oxidação dos corantes sintéticos e outros poluentes complexos existentes em efluentes têxteis. Nesse processo, são adicionados radicais como hidroxila ou sulfato (SATHYA *et al.*, 2022). No Brasil, suas limitações envolvem a necessidade de desenvolvimento de novos materiais catalíticos de baixo custo e necessidade da construção de reatores em escala real (PORTO *et al.*, 2024). Processos de fotodegradação e biodegradação são utilizados para remover compostos nocivos da água decorrentes de poluentes químicos, corantes, metais, entre outros. No entanto, sua

eficiência e melhor custo operacional é satisfatório quando é combinado a processos de oxidação química (DONKADOKULA *et al.*, 2020).

O processo de separação por membranas são classificados em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, entre outros, e a escolha adequada do processo dependerá das características do produto residual (MADHAV *et al.*, 2018). O processo é considerado uma tecnologia limpa e ecológica. Suas vantagens estão relacionadas à facilidade da configuração modular para tratamento em uma operação de larga escala, resistência em temperaturas moderadas e não gera subprodutos residuais. A seleção apropriada do processo de separação por membrana e uma limpeza regular usando diferentes técnicas químicas e mecânicas são necessárias para minimizar problemas de incrustações e diminuir os custos de substituição da membrana usada (DAS; GEBRU, 2018).

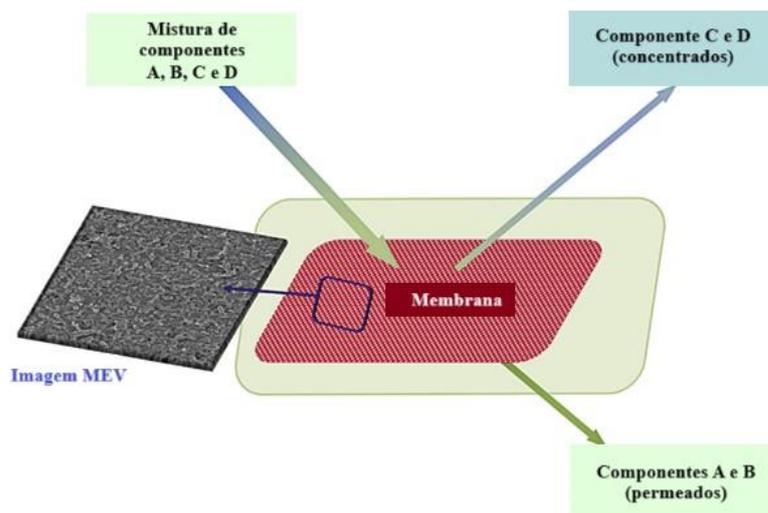
3.3 Processo de Separação por Membranas (PSM)

3.3.1 Princípios básicos da separação por membranas

Uma membrana pode ser definida como uma fina folha, filme ou camada, que atua como uma barreira permeável ou semipermeável entre duas fases que podem ser líquidas, gasosas ou vapor. Dessa maneira, a membrana é a interface entre duas fases adjacentes que atua como uma barreira seletiva ao regular o transporte de espécies entre os dois compartimentos. As membranas podem ser utilizadas para separações de soluto-solvente, soluto-soluto, partícula-soluto e partícula-solvente (DAS; GEBRU, 2018).

A Figura 3 representa de forma esquemática o funcionamento de uma membrana no processo de separação de uma mistura de componentes A, B, C e D.

Figura 3 – Representação do funcionamento de uma membrana porosa



Fonte: adaptado de SALEH; GRUPTA, 2017

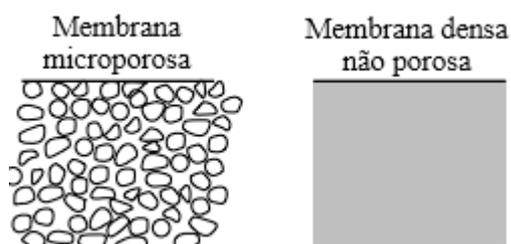
Ao entrar em contato com a membrana, a mistura inicial de componentes A, B, C e D passa por um processo de separação, resultando em duas correntes distintas. Os componentes C e D são retidos pela membrana, concentrando-se na parte que denominamos de concentrado. Já os componentes A e B são permeados pela membrana, emergindo como parte da corrente.

O funcionamento do processo de separação por membrana depende da ação de uma motriz como pressão, diferença de concentração, temperatura, entre outros (DIVAKAR; PADAKI; BALAKRISGHNA, 2022).

A seletividade e a permeabilidade da membrana favorecem uma separação mais eficiente no processo. A seletividade ocorre através de diversos mecanismos, como: exclusão baseada no tamanho das partículas; seleção pela diferença na permeabilidade de um componente em relação a outros solutos da mistura; escolha baseada na diferença de carga elétrica entre partículas, íons ou moléculas; seleção por meio do fenômeno de adsorção, resultante da alta área de superfície (ARMOA; JAFELICCI JUNIOR, 2011). Por outro lado, a permeabilidade é favorecida pelo alto fluxo, que permite a passagem de grandes volumes de fluido através da membrana, garantindo um processo eficiente de separação (DIVAKAR; PADAKI; BALAKRISGHNA, 2022).

As membranas podem ser classificadas em porosas e não porosas. As membranas porosas possuem como mecanismo de separação a exclusão por tamanho. Os compostos presentes na mistura que se apresentarem maiores que o tamanho de poro são excluídos, enquanto os compostos que apresentarem tamanho inferior ao poro passarão pela membrana. (SALEH; GRUPTA, 2017). As membranas não porosas possuem uma camada fina de polímero denso e é aplicada na separação de pequenas moléculas em uma fase gasosa ou líquida como separação de gases e aplicação de osmose inversa (EL-GHAFFAR; TIEAMA, 2017). A Figura 4 representa um esquema da membranas porosas e não porosas.

Figura 4 - Representação de membrana microporosa e densa não porosa



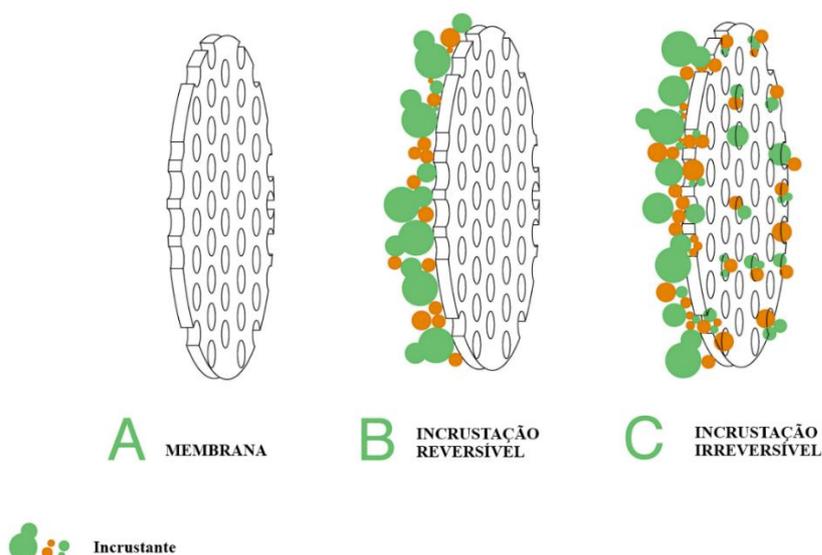
Fonte: adaptado de BAKER, 2004

O processo de separação por membrana (PSM) é uma tecnologia que pode ser aplicada no tratamento de água para fornecimento doméstico e industrial, nas indústrias químicas, biotecnológicas, têxteis, metalúrgicas, farmacêutica e outros processos que substituem o uso de filtrações convencionais, destilação, troca iônica e sistemas de tratamentos químicos (CAVALLOS-MENOZA *et al.*, 2022).

No cenário da indústria têxtil, a contaminação de efluentes por corantes representa um problema ambiental, demandando abordagens eficazes para mitigar seus impactos negativos. Técnicas convencionais como filtros mecânicos, coagulação e floculação e sistemas de sedimentação são usados para remoção desses contaminantes. No entanto, esses métodos enfrentam problemas, como a geração de lodo químico, alta demanda energética e necessidade frequente de manutenção (JOHARI *et al.*, 2021). A utilização de membranas se destaca em virtude da sua eficiência e pureza para obter a qualidade de água desejada. Sua aplicação requer pouco espaço e permite a recuperação de produtos químicos e o reuso de água (KESKIN *et al.*, 2021).

As limitações quanto ao uso de membranas estão relacionadas a problemas como o baixo fluxo permeado e a formação de incrustações sobre a superfície das membranas. As incrustações ocorrem quando um material indesejado se acumula na superfície da membrana impedindo o fluxo de permeação e conseqüentemente diminuindo o desempenho da separação. A incrustação é considerada reversível se mesma não possuir interação química com o polímero ou se não ocorrer o bloqueio irreversível do poro. A Figura 5 representa os dois tipos de incrustações discutidos (FENG *et al.*, 2021) (ROMERO-MANGADO *et al.*, 2016).

Figura 5 – Representação esquemática dos tipos de incrustações em membranas



Fonte: adaptado de ROMERO-MANGADO *et al.*, 2016

As incrustações reversíveis podem ser completamente eliminadas por meio de métodos de limpeza física, enquanto as irreversíveis são impossíveis de serem devido à forte aderência das partículas nas membranas, como processos adsortivos. Nesse caso, métodos de limpeza química podem ser aplicados para incrustações irreversíveis, porém tem sua frequência limitada pois afeta a vida útil da membrana (SALEH, GUPTA, 2016).

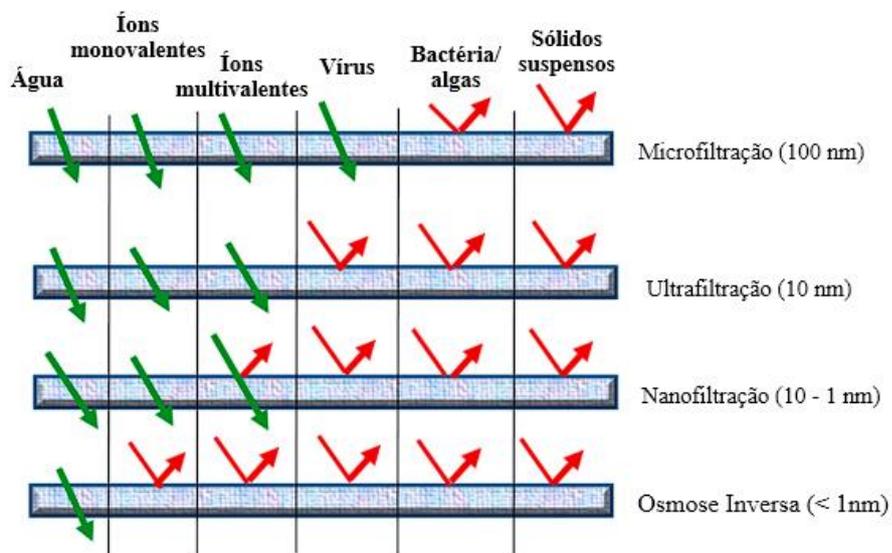
Modificações na composição física das membranas, como a incorporação de materiais nanométricos, são estratégias utilizadas para diminuir o nível de incrustação e prolongar a vida útil das membranas (FENG et al., 2021).

3.3.2 Tipos de membranas

A decisão sobre a composição da membrana desempenha um papel crucial na definição da natureza e da intensidade das interações entre os permeados e a própria membrana. Nesse contexto, é essencial explorar e avaliar qual processo de separação se adequa melhor ao propósito desejado, considerando opções como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, separação de gases, osmose inversa, entre outros. A composição da membrana também varia em termos de materiais, podendo ser polimérica, líquida ou inorgânica.

As variações entre os processos ocorrem por tamanho do poro da membrana usada e a escolha adequada envolve atingir solutos específicos que podem ser desde sólidos suspensos até íons monovalentes (ENIOLA *et al.*, 2022). A Figura 6 compara os processos de filtrações conforme o tamanho dos poros em escala nanométrica da membrana.

Figura 6 - Tipos de filtração por membranas de acordo com o tamanho do poro



Fonte: adaptado de ENIOLA *et al.*, 2022

As membranas inorgânicas são utilizadas para microfiltração, nanofiltração e separação de gases. Essas membranas possuem poros e material de suporte variados, podendo ser compostas de vidro, alumina, zircônia, cerâmicas e metais. (SALEH, GUPTA, 2016). As membranas inorgânicas apresentam vantagens relacionadas a sua integridade estrutural quando submetidas a condições drásticas como temperatura, pressão ou pH do meio (FERREIRA, *et al.*, 2024).

As membranas cerâmicas, uma classe de membranas inorgânicas, possuem maior valor agregado. Suas vantagens estão relacionadas à maior resistência em relação a altas temperatura e solventes orgânicos agressivos (DIVAKAR; PADAKI; BALAKRISGHNA, 2022).

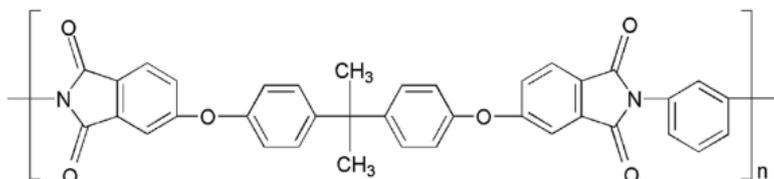
Membranas líquidas são confeccionadas a partir de materiais não rígidos. Apesar de terem sido extensivamente estudadas, as membranas líquidas ainda apresentam aplicações comerciais com limitações, uma vez que manter a estabilidade adequada é uma dificuldade em virtude da tendência de os líquidos presentes na membrana evaporarem ou dissolverem nas fases (DAS; GEBRU, 2018).

As membranas poliméricas são amplamente utilizadas na indústria por razões de eficiência e custo, mas sua escolha está associada às características do polímero. A natureza polimérica permite o desenvolvimento de membranas com diversas aplicações e possibilidades estruturais. Em comparação com membranas inorgânicas, suas vantagens estão relacionadas ao baixo custo, à facilidade de preparação e manuseio, à possibilidade de reciclagem após o uso e a facilidade na remoção de incrustações (COSTA, 2022).

A escolha adequada do polímero para síntese de membranas leva em consideração a rigidez das cadeias poliméricas, interações entre as cadeias poliméricas e a polaridade de seus grupos funcionais. Os polímeros podem formar estruturas amorfas e semicristalinas, o que afeta as características de desempenho da membrana. Além disso, é fundamental que ele seja acessível e tenha um preço razoável para atender aos critérios de baixo custo associado aos PSMs (DAS; GEBRU, 2018).

A polieterimida (PEI), representada na Figura 7, é um polímero amplamente utilizado para construção de membranas. Suas unidades de imida aromática atribui às membranas uma superfície hidrofóbica (MOUSAVI *et al.*, 2021). A presença do grupo éter fornece propriedades mecânicas e térmicas à membrana. Além disso, a PEI possui uma alta estabilidade química, baixo custo e exibe uma alta permeabilidade a líquidos (ALQAHEEM; ALOMAIR, 2019).

Figura 7 - Estrutura química do polímero polieterimida



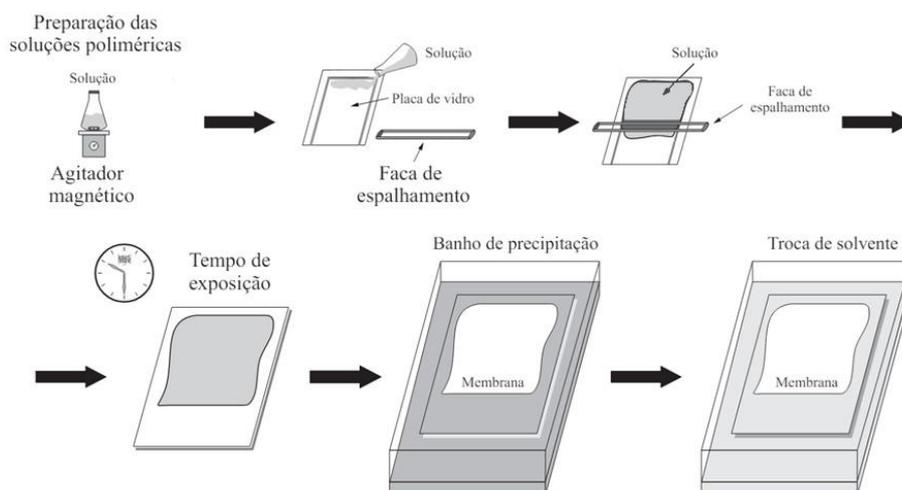
Fonte: KANAGARJ *et al.*, 2020

3.3.3 Síntese por inversão de fases

A técnica mais utilizada para obtenção de membranas é a inversão de fase. Esse processo consiste na transformação de uma solução polimérica estável no estado líquido para o estado sólido em alguns segundos (CEVALLOS-MENDOZA *et al.*, 2022). Suas vantagens estão relacionadas à versatilidade em termos de controle da morfologia e da distribuição de tamanho de poros. É utilizada para obtenção de membranas de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e de osmose inversa (SALEH, GUPTA, 2016).

Esse processo envolve a obtenção de uma solução polimérica contendo o polímero base, um aditivo e um solvente. A solução é então espalhada em um filme fino de espessura controlada. Posteriormente, a solução polimérica é imersa e precipitada em um banho de não-solvente (banho de coagulação), como água destilada, por exemplo. A membrana resultante é formada pela desestabilização da solução e pela precipitação do polímero. Esse método proporciona a capacidade de modificar a morfologia da membrana através da manipulação de parâmetros como o tempo de imersão que antecede o banho de precipitação, a concentração do polímero base e do aditivo (MEDEIROS, 2017). A Figura 8 é um esquema representativo da síntese de membranas pelo método de inversão de fases.

Figura 8 - Preparo das membranas pelo método de inversão de fases



Fonte: adaptado de CARVALHO; BORGES; NOBREGA, 2001

Uma característica distintiva desse método é a sua versatilidade para ajustar as propriedades da membrana. A variação do tempo de imersão antes da precipitação, por exemplo, permite controlar a porosidade e a estrutura da membrana, influenciando diretamente suas propriedades físicas e de separação. Além disso, a possibilidade de manipular a concentração do polímero base e do aditivo oferece diferentes propriedades químicas da membrana, tornando-a adequada para diferentes aplicações (MEDEIROS, 2017).

A concentração do polímero afeta as propriedades químicas em virtude do seu aumento atribuir às membranas características de baixa porosidade e poros menores (LALIA *et al.*, 2013). O aditivo escolhido pode agregar à membrana a formação de poros e atribuir um caráter hidrofílico às membranas (LALIA *et al.*, 2013).

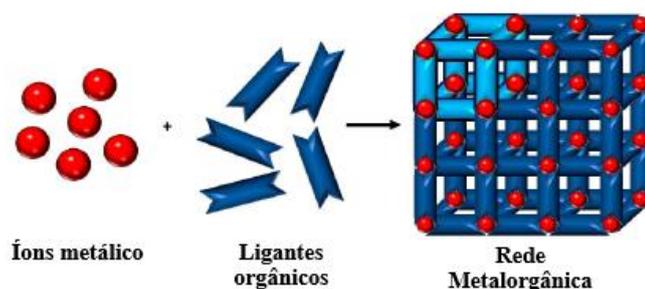
São utilizadas outras abordagens para melhorar a seletividade e a eficiência do PSM, como adição de nanomateriais específicos, gerando uma maior capacidade de remoção, hidrofobicidade, resistência mecânica, entre outros (CEVALLOS-MENDOZA *et al.*, 2022).

3.4 Redes Metalorgânicas

As redes metalorgânicas (MOFs, do inglês *Metal-organic frameworks*) foram propostas pela primeira vez em 1995 pelo grupo de pesquisa de Omar Yaghi quando sintetizaram MOF-5 estável (DENG *et al.*, 2021), composta pelo íon contendo zinco $[Zn_4O]^{6+}$ e ligantes orgânicos de ácido tereftálico (ácido 1,4-benzeno dicarboxílico) (BHUYAN, AHMARUZZAMAN, 2024).

As MOFs são materiais porosos formados pela automontagem de íons metálicos inorgânicos e ligantes orgânicos (DENG *et al.*, 2021). A formação dessas estruturas ocorre por meio de ligações químicas metal-ligante, predominantemente covalentes, que se caracterizam como interações do tipo ácido/base de Lewis, dado que são compostos de coordenação (FREM *et al.*, 2018). A Figura 9 ilustra as ligações coordenadas metal-ligante presentes nas MOFs.

Figura 9 - Esquema de ligações coordenadas metal-ligante das MOFs

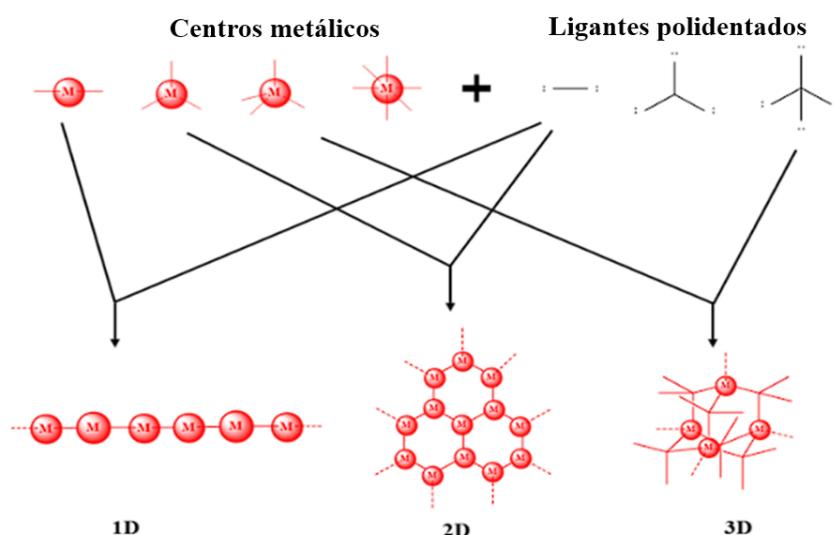


Fonte: adaptado de CARRASCO, 2018

As redes metalorgânicas mais estudadas atualmente são: MIL (Material Institute Lavoisier), IRMOFs (Isorecticular Metal-Organic Frameworks), ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks), UiO (University of Oslo) (DENG, *et al.*, 2021).

O íon metálico e os ligantes orgânicos podem fornecer resultados diversos em uma variedade de MOFs. O mecanismo de automontagem permite que as estruturas unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) sejam construídas. Assim, a topologia de rede será determinada pelas características intrínsecas da escolha de íons metálicos com diferentes estados de oxidação e ligantes orgânicos (YUSUF; MALEK; KAILASA, 2022). A Figura 10 representa os tipos de topologias das MOFs.

Figura 10 – Topologias da MOF de acordo com seus ligantes orgânicos e centros metálicos



Fonte: adaptado de YUSUF; MALEK; KAILASA, 2022

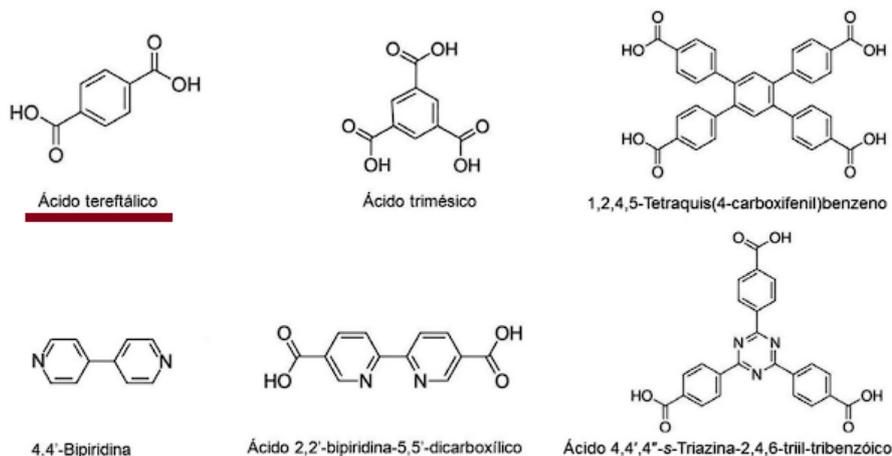
As MOFs podem ter como propriedades elevada área de superfície, grande estabilidade térmica, porosidade e diferentes características funcionais obtidas alterando as condições de síntese (DENG *et al.*, 2021) (ELTAWEIL *et al.*, 2020). Suas propriedades estruturais podem ser variadas devido às unidades estruturais da MOF poderem ser combinadas com diferentes íons metálicos, ligantes e o meio de ligações de coordenação geram diferentes estruturas de coordenação (YU *et al.*, 2021)

Os ligantes orgânicos desempenham um papel fundamental na formação das MOFs, pois são responsáveis por determinar a estrutura e a estabilidade dessas redes. O uso de ligantes rígidos e polidentados resulta em MOFs mais estáveis, enquanto a dimensão da área de superfície pode ser adaptada com a seleção apropriada dos ligantes. Por exemplo, ligantes mais longos que contêm vários anéis fenólicos podem aumentar significativamente a área de superfície e contribuir para a construção de MOFs com alta porosidade. A estabilidade

estrutural é controlada principalmente pelos blocos de construção inorgânicos e pela força das ligações químicas entre esses blocos e os ligantes orgânicos (MUBARAK *et al.*, 2021).

A Figura 11 apresenta alguns ligantes utilizados, destacando-se o ácido 1,4-benzenodicarboxílico (H₂bdc) ou ácido tereftálico, um dos mais utilizados.

Figura 11 - Ligantes orgânicos comumente utilizados na síntese de MOFs



Fonte: RAMOS *et al.*, 2014

Os grupos funcionais do ácido tereftálico na posição *para* contribuem para a formação de cadeias de polímeros que resultam em compostos de coordenação bidimensionais ou tridimensionais monometálicos e heterometálicos. Dadas as possibilidades da estrutura do íon tereftalato, é possível concluir que ele pode se coordenar em até quatro vezes (CHERNOMOROVA *et al.*, 2023).

Os íons de metais de transição são frequentemente utilizados como componentes inorgânicos nas MOFs. Sabe-se que diferentes íons metálicos apresentam variados números de coordenação e geometrias. Os íons metálicos que possuem mais de um sítio vago têm grande potencial para interagir com os ligantes orgânicos, facilitando a formação de MOFs. Entre os íons mais utilizados na síntese de MOFs estão: Cu⁺, Cu²⁺, Ag²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺, que se destacam no contexto de polímeros de coordenação (MUBARAK *et al.*, 2021).

Um dos tipos de MOFs, que incluem íons como Al³⁺, Fe³⁺ e Cr³⁺, é baseado na série MILs (Materiais do *Institut Lavoisier*) e tem despertado grande interesse devido à sua elevada estabilidade e à disponibilidade de suas matérias-primas (GECGEL *et al.*, 2019). A MOF MIL-101(Fe), formada pelo cloreto de ferro(III) hexahidratado e o ligante tereftalato, derivado do ácido tereftálico, possui uma estrutura rígida de poros grandes com alta área de superfície (BARA *et al.*, 2021). A Figura 12 representa a formação da MOF MIL-101(Fe).

Figura 12 - Esquema da estratégia de síntese de MIL-101(Fe) (Fe, laranja; C, preto; O, vermelho; H, branco)



Fonte: adaptado de GUO *et al.*, 2019

As rotas de síntese de MOFs, em sua maioria, consistem em métodos em solução como mistura direta de íons metálicos solúveis e ligantes orgânicos, síntese solvotérmica, síntese assistida por micro-ondas, síntese sonoquímica e eletroquímica (FREM *et al.*, 2018). O método solvotérmico é uma técnica que se destaca pela estabilidade, cristalinidade e alto rendimento. Nessa técnica, sais metálicos e ligantes orgânicos são misturados em solventes orgânicos próticos (como metanol, etanol e solventes mistos) ou apróticos (como dimetilformamida – DMF, N-metil-2-pirrolidona - NMP, entre outros). Em seguida, a solução resultante é vertida em um reator hidrotermal sob pressão e temperatura elevadas por um tempo determinado que pode ser desde horas até dias (YUSUF; MALEK; KAILASA, 2022).

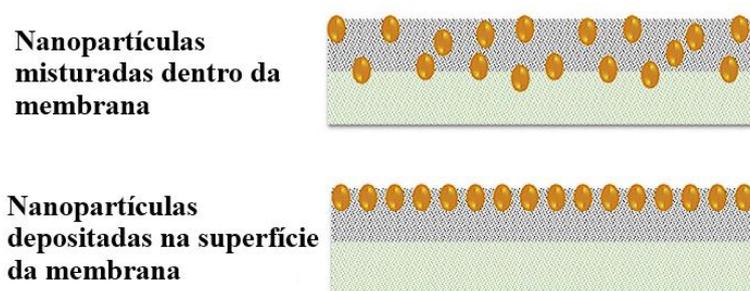
Atualmente, adsorventes baseados em MOFs têm sido amplamente utilizados na remoção de metais tóxicos, resíduos farmacêuticos e corantes tóxicos. As MOFs comumente aplicadas para adsorção de corantes orgânicos são MOF-235, Uio-66, Fe(BzC), Cu-BDC, TMU-16 e MIL-101(Al). Estudos realizados por Eltaweil *et al.* (2020) mostram que 10 mg de MOF MIL-101(Fe) tem uma capacidade máxima de adsorção de 58,82 mg/g de azul de metileno em soluções aquosas em pH 9 e 35 °C com uma eficiência superior a 70%. O estudo de Shakly *et al.* (2022) investigou a adsorção seletiva dos corantes laranja de metila e azul de metileno utilizando o material MIL-101(Fe). As quantidades adsorvidas variaram de 1067 a 831 mg/g para o corante laranja de metila e de 402 a 353 mg/g para o azul de metileno, em uma faixa de temperatura de 20 a 60 °C.

No contexto ambiental, as limitações das MOFs estão relacionadas às suas aplicações de materiais em pó. O tamanho em nanoescala dessas estruturas favorece a agregação, limitando sua aplicação no tratamento de água e, conseqüentemente, gerando uma poluição secundária e reduzindo a eficiência de adsorção. Para aplicar as excelentes características das MOF e superar suas limitações práticas na utilização de materiais em pó, uma alternativa é a deposição das MOFs na matriz do polímero da síntese de membranas (YU *et al.*, 2021).

3.5 Membranas híbridas contendo redes metalorgânicas

A presença de vários compostos inorgânicos e orgânicos na água implica em riscos de incrustações, o que pode impactar a seletividade e o fluxo permeado através da membrana durante o processo de separação. Assim, para melhorar o desempenho desse processo, as membranas podem ser revestidas ou misturadas a nanomateriais, como as MOFs (JUN *et al.*, 2020). A Figura 13 representa as duas formas de deposição dos nanomateriais em membranas.

Figura 13 - Esquema ilustrativo de membranas modificadas com nanopartículas



Fonte: adaptado de SALEH; GRUPTA, 2017

As membranas de matriz mista (MMMs) consistem em membranas nanocompostas orgânicas-inorgânicas com nanopartículas dispersas em filmes poliméricos (SIDDIQUE; DUTTA; CHOUDHURY, 2021). Nessa abordagem, são utilizados o polímero como fase contínua e a MOF como a fase discreta que é dispersada pela matriz do polímero. Assim, uma membrana de matriz mista pode ser sintetizada pela suspensão contendo ambos os materiais (WU; PRASETYA; LI, 2020).

As membranas catalíticas têm se destacado como uma solução para a degradação de corantes têxteis uma vez que elas combinam a atividade catalítica com membranas de filtração, contribuindo para reutilização do catalisador, antincrustante e aumento da eficiência do processo (QING *et al.*, 2020). Dessa maneira, uma membrana catalítica robusta consiste em uma membrana com sítios altamente ativos (LIN *et al.*, 2020).

No contexto da degradação de corantes, as membranas catalíticas apresentam diversas vantagens em relação aos métodos convencionais. Isso ocorre pois além da remoção física dos corantes, ocorre a degradação do composto. Por meio da incorporação de nanomateriais funcionais em membranas, a qualidade do permeado pode ser significativamente melhorada pela decomposição de compostos orgânicos na superfície catalítica da membrana (SALEH; GUPTA, 2017).

Estudos realizados por Huang *et al.* (2022) com membrana catalítica tridimensional baseada em grafeno, incorporando nanopartículas metálicas ativas demonstraram remoções de poluentes orgânicos de água residuais mesmo em baixas pressões (0,1 bar). Além disso, as nanopartículas metálicas ativas foram capazes de limpar a membrana por meio de um processo de oxidação avançado e restaurar a capacidade de adsorção para próximo a separação da membrana.

O estudo de Ren *et al.* (2022) explora o uso de membranas de ultrafiltração compostas por MIL-PVDF, nas quais a MOF MIL-53(Fe) foi incorporada para melhorar a eficiência de remoção de contaminantes. Nesse trabalho, a MOF de ferro desempenha um papel crucial na remoção de 75% do corante azul de metileno em um sistema que combina simultaneamente adsorção e oxidação catalítica. Esse estudo demonstra o potencial da MOF de ferro em processos de separação e purificação, quando integradas a polímeros como o PVDF, para oferecer vantagens adicionais, como a estabilidade e a capacidade de reutilização.

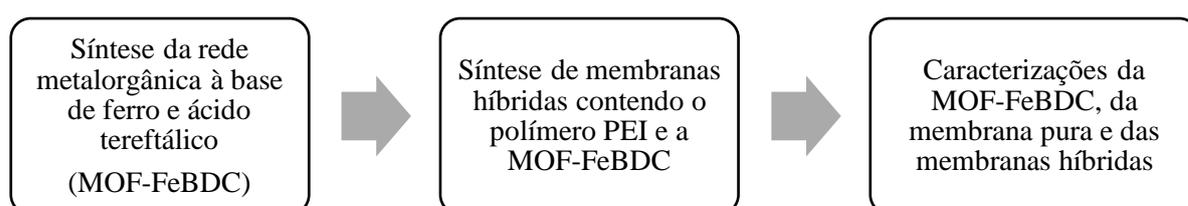
O método de inversão de fase é um método de síntese utilizado para obtenção de membranas de matriz mista e consiste em transformar uma solução polimérica estável no estado líquido para o estado sólido em alguns segundos (CEVALLOS-MENDOZA *et al.*, 2022). A mistura com a MOF na solução polimérica pode acontecer de várias formas, como: as MOFs já preparadas são dispersas no solvente e o polímero é adicionado em seguida; o polímero é dissolvido em um solvente e as MOFs são adicionadas a essa solução; o polímero e as MOFs são dispersos no solvente separadamente e, em seguida, adiciona-se a solução polimérica a solução contendo MOFs e a solução final é espalhada e imersa em um banho de não-solvente formando a membrana (ELRASHEEDY *et al.*, 2019).

Estudos, como de Lin *et al.* (2018), demonstraram que a dispersão da MOF no solvente é essencial para evitar a aglomeração das partículas. Em seguida, uma pequena quantidade de polímero é adicionada à suspensão para revestir a MOF com uma fina camada polimérica. Esse método, conhecido como *priming*, melhora a interação entre o polímero e a MOF. Após essa etapa, o restante do polímero é gradualmente incorporado à mistura com agitação e ultrassom. Esse método resulta numa melhor interação partícula-polímero, reduzindo possíveis aglomerações.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse trabalho foram obtidas membranas híbridas à base de MOF de ferro e PEI. As membranas híbridas contendo como polímero base a polieterimida (PEI) e a rede metalorgânica de ferro foram obtidas de acordo com o trabalho de Martins (2022). Os procedimentos experimentais realizados no trabalho foram divididos em 3 etapas representadas na Figura 14. A divisão foi realizada com a finalidade de facilitar o entendimento da metodologia realizada.

Figura 14 - Etapas realizadas para obtenção das membranas híbridas e suas respectivas caracterizações



Fonte: autoria própria, 2024

A primeira parte consistiu na síntese da rede metalorgânica à base de ferro e ácido tereftálico, denominada MOF-FeBDC, por meio da rota solvotermal. A segunda parte retrata a obtenção de membranas poliméricas puras contendo como polímero base a polieterimida (PEI) e a polivinilpirrolidona (PVP) utilizada como aditivo. Nessa etapa, também foram sintetizadas as membranas híbridas contendo o polímero base, o PVP e a MOF em concentrações variadas. As membranas foram obtidas pela técnica de inversão de fases por precipitação em banho de imersão. Por último, a terceira etapa dedicou-se à caracterização da MOF e das membranas híbridas sintetizadas.

4.1 Síntese da MOF-FeBDC

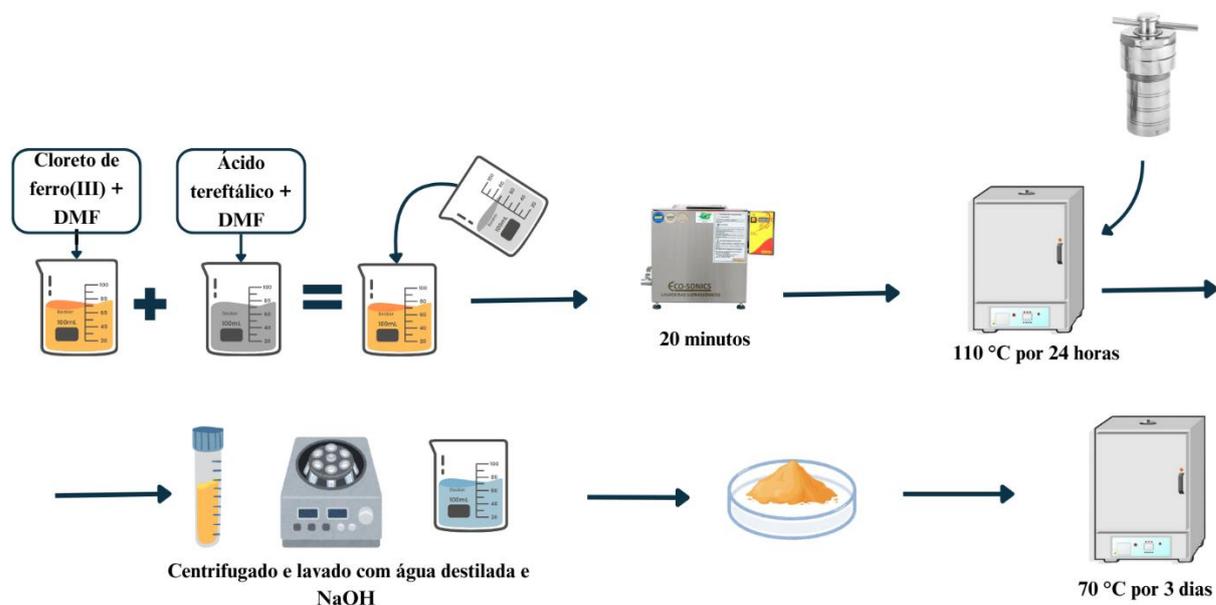
A síntese da MOF à base de ferro e ácido tereftálico foi baseada na metodologia adaptada do estudo realizado por Edeballi (2023). Utilizou-se o ligante orgânico ácido tereftálico (H₂BDC) (Sigma Aldrich). O solvente utilizado foi dimetilformamida (DMF) (Synth).

Em um béquer, foram adicionados 2,703 g de cloreto de ferro(III) hexahidratado (FeCl₃·6H₂O) (Êxodo Científica) e, em sequência, 10,0 mL de DMF. A solução foi agitada até completa dissolução. Em outro béquer, 0,831 g de ácido tereftálico foi dissolvido em 25,0 mL de DMF.

A solução do béquer contendo ácido tereftálico foi transferida para o béquer contendo o cloreto de ferro e a mistura foi colocada em banho ultrassônico (ECD-Sonic) por 20 minutos. Em sequência, transferiu-se a solução para um reator hidrotérmal com frasco de teflon® e aqueceu-se em estufa (Sterilifer) a 110 °C durante 24 horas.

Após esse período, o reator foi retirado e resfriado até a temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi centrifugada e lavada com água destilada e 10,0 mL de solução de hidróxido de sódio (Neon) 0,5 mol L⁻¹, previamente preparada. O material obtido foi seco em estufa a 70° por 3 dias. A Figura 15 apresenta o esquema de síntese da MOF.

Figura 15 - Rota de síntese solvotermal para obtenção da MOF



Fonte: autoria própria, 2025

O material obtido de coloração alaranjada teve a massa final igual à 0,790 g.

4.2 Síntese das membranas híbridas

Para a síntese das membranas foi utilizado o polímero base polieterimida (PEI) (Aldrich Sigma). O aditivo utilizado foi polivinilpirrolidona (PVP) K-90 comercial (Bianquímica) e o solvente N-metil-2- pirrolidona (NMP) (NEON).

As membranas puras e híbridas foram sintetizadas por meio do método de inversão de fases por banho de precipitação por imersão conforme os procedimentos realizados por Martins (2022). Para isso, foram preparadas soluções com o polímero base PEI com 15% de concentração. As proporções da MOF variaram de 0, 3, 5 e 10%. A Tabela 1 apresenta as concentrações das respectivas composições das soluções poliméricas.

Tabela 1 – Proporções utilizadas para o preparo de soluções poliméricas

Tipo de membrana	MOF (% m/m)	PEI (% m/m)	PVP (% m/m)	NMP (% m/m)
PEI-0MOF	0	15	5	80
PEI-3MOF	3	15	5	77
PEI-5MOF	5	15	5	75
PEI-10MOF	10	15	5	70

Os polímeros foram previamente secos em estufa por 80 °C por 24 horas para eventual remoção de água presente no polímero. A solução polimérica para síntese de membranas puras foi feita pela adição dos reagentes em um erlenmeyer tampado com rosca esmerilhada e mantido em aquecimento (80 °C) e agitação (300 rpm) constantes por 24 horas. Após o aquecimento, as soluções foram deixadas em repouso por 24 horas para remoção de bolhas formada durante o processo de agitação.

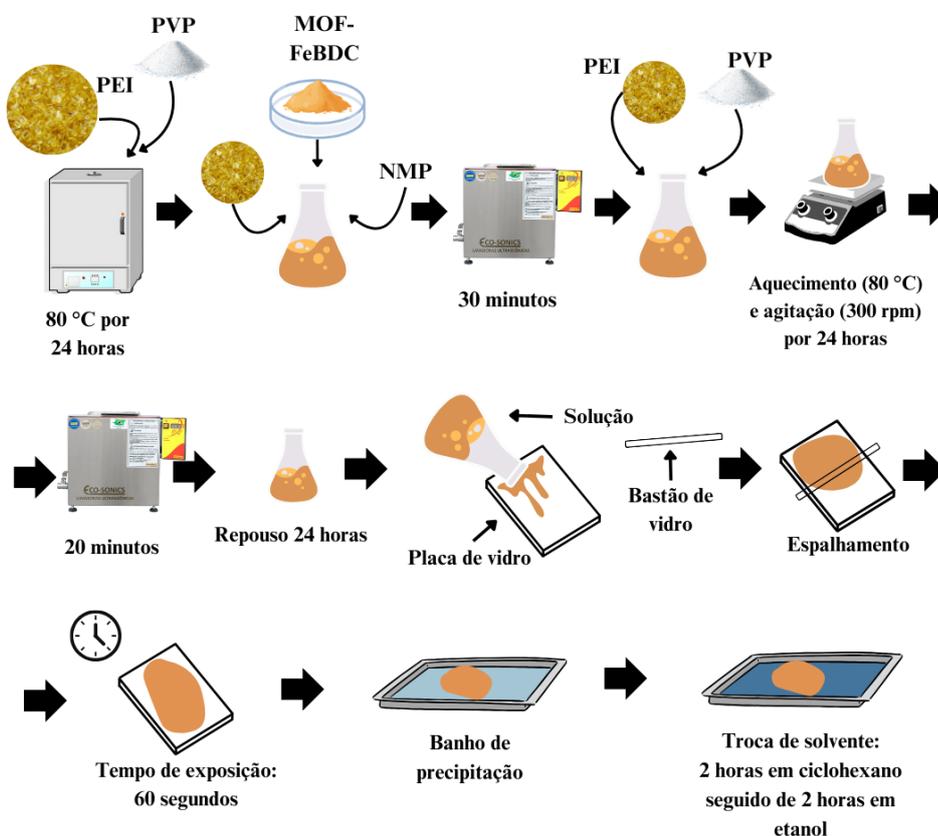
Para o preparo das membranas híbridas foi necessário utilizar o método *priming*, no qual uma pequena porção do polímero PEI é adicionada durante a dispersão das MOFs no solvente para minimizar a aglomeração nas membranas. Essa solução foi dispersada em banho ultrassônico (ECD-Sonic) por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se às soluções o aditivo PVP e o restante do polímero PEI. O sistema foi deixado sob aquecimento (80 °C) e agitação (300 rpm) constantes por 24 horas. Decorrido esse tempo, a solução foi mantida em um ultrassom por 20 minutos, logo após, deixada em repouso por 24 horas para remoção das bolhas formadas no processo de agitação.

Com as soluções poliméricas das membranas puras e híbridas seguiu-se para a etapa de espalhamento da solução em placa de vidro com espessura controlada. Nessa etapa, cada solução é vertida em uma palha de vidro e, com auxílio de um bastão de vidro, é espalhada formando um filme sobre a placa. Após o espalhamento, a solução é deixada exposta ao ar por 60 segundos antes de ser feita a imersão no banho de coagulação contendo o não-solvente (água destilada) em temperatura ambiente.

As membranas obtidas foram armazenadas no banho de não solvente por 24 horas até que todo o solvente fosse extraído da matriz polimérica. O processo de secagem das membranas consistiu em troca de solvente, usando o ciclohexano (Aldrich Sigma) por 2 horas seguido de banho de etanol (Dinâmica) por 2 horas. A troca de solvente evita que os poros formados sejam colapsados durante a etapa de secagem.

As membranas obtidas foram armazenadas entre folhas de papel toalha. A Figura 16 apresenta um esquema da rota de síntese obtida para as membranas híbridas.

Figura 16 - Rota de síntese para membranas híbridas



Fonte: autoria própria, 2024

4.3 Caracterização

As MOFs e as membranas puras e híbridas foram caracterizadas por: difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi determinada a hidrofobicidade das membranas através da determinação do ângulo de contato e seu desempenho quanto ao fluxo permeado no tratamento de efluentes. As membranas puras e híbridas foram submetidas a testes de adsorção e oxidação para remoção do corante azul de metileno, escolhido como poluente modelo.

4.3.1 Análise superficial de membranas com microscópio de bolso

As imagens das membranas puras e híbridas foram obtidas utilizando um microscópio de bolso com aumento de até 120x da marca MicroBrite Pro, modelo Lighted Pocket

Microscope, acoplado à uma câmera de celular. As amostras foram posicionadas sobre uma superfície plana e iluminadas adequadamente para melhor visualização. A análise foi realizada diretamente na superfície das membranas, sem necessidade de preparo adicional ou metalização.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV da rede metalorgânica e da membrana PEI-0MOF foram obtidas no equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-500 superscan, do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) do CEFET-MG. Todas as amostras de membranas foram metalizadas com uma fina camada de ouro para manter a integridade das características superficiais. Para preservar a seção transversal das membranas e obter as imagens de MEV sem deformação, mergulhou-se as amostras em nitrogênio líquido e após o congelamento do fragmento realizou-se sua quebra. A rede metalorgânica foi dispersa em uma placa de silício para realização da técnica.

4.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A caracterização das amostras da rede metalorgânica e das membranas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) foram realizadas no equipamento SHIMADZU modelo IRPrestige-21, acessório FTIR, por transformada de Fourier no Laboratório Multiusuário de Análises Físico-Químicas do CEF. Utilizou-se varredura de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando o método de Reflectância Total Atenuada (ATR).

4.3.4 Análise termogravimétrica (TG)

A caracterização das membranas e da rede metalorgânica por análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no equipamento DTG60H Shimadzu. Utilizaram-se entre 1 e 3 mg de amostra e a análise foi conduzida em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min^{-1} . A amostra foi analisada da temperatura ambiente até 900 $^{\circ}\text{C}$ sob taxa aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

4.3.5 Difração de raios X (DRX)

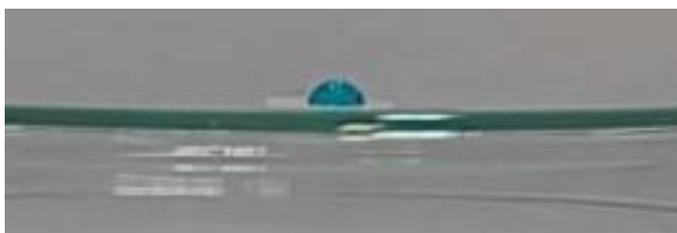
A caracterização das amostras da rede metalorgânica e das membranas por Difração de raios X (DRX) foi realizada no equipamento Shimadzu modelo XRD-7000 do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) do CEFET-MG, a fim de se determinar as fases cristalinas que compõem os materiais. Utilizou-se tubo de cobre (radiação $\text{Cu K}\alpha$),

monocromador de cristal de grafite, voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA e a varredura foi feita numa faixa de ângulo 2θ de 5° a 80° , sendo a velocidade para as membranas de 4° min^{-1} . A velocidade utilizada para rede metalorgânica foi de 2° min^{-1} .

4.3.6 Ângulo de contato

Para determinar a hidrofobicidade das membranas através do ângulo de contato foi adicionado uma gota de $10 \mu\text{L}$ de solução de azul de metileno na superfície da membrana. A escolha da solução foi feita para melhor visualização da gota. As imagens foram obtidas a partir de um vídeo gravado com uma câmera de celular, capturando o instante 5 segundos após o contato da gota com o material (Figura 17). Para minimizar erros experimentais, as medições do ângulo foram realizadas em triplicata, permitindo a obtenção do valor médio e do desvio padrão.

Figura 17 - Gota de solução de azul de metileno para avaliar hidrofobicidade da membrana apor meio do ângulo de contato



Fonte: autoria própria, 2024

A partir das imagens obtidas, o software PowerPoint foi utilizado para medir o ângulo de contato, com o auxílio de um transferidor digital.

4.3.7 Determinação de porosidade

A determinação da porosidade (ε) foi realizada usando o método gravimétrico, conforme a Equação 1.

$$\varepsilon = \frac{\omega_1 - \omega_2}{A \cdot l \cdot d_w} \cdot 100\% \quad \text{Equação 1}$$

Na equação, ω_1 representa a massa da membrana úmida em gramas e ω_2 a massa da membrana seca em gramas. A é a área efetiva da membrana em cm^2 e d_w é a densidade da água ($0,998 \text{ g.cm}^{-3}$) e l é a espessura da membrana (cm).

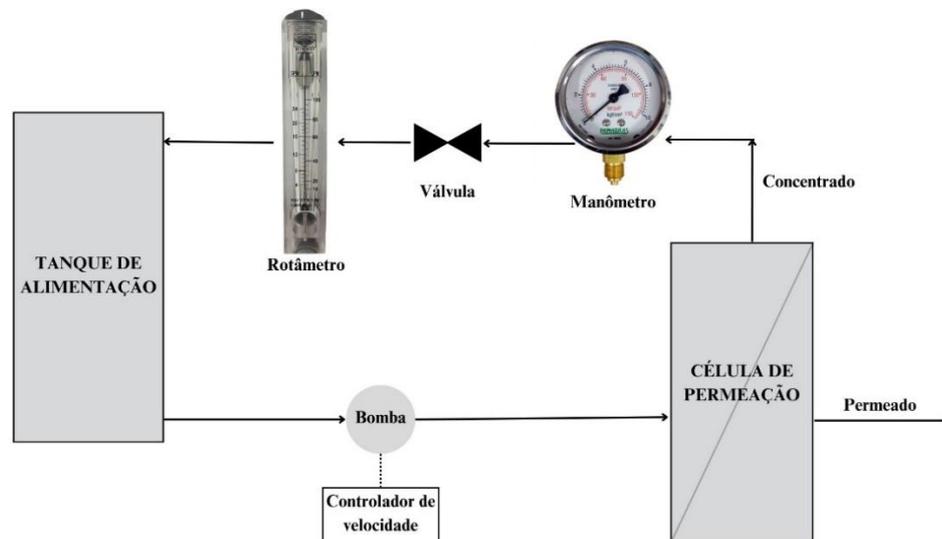
Para determinar a porosidade, é recortado uma área da membrana de aproximadamente 4 cm^2 e deixada na estufa por 24 horas a 60°C para remoção da umidade residual da membrana.

Após esse tempo, as membranas são pesadas e em seguida imersas em água destilada por 30 minutos. Retirou-se o excesso de água na superfície das membranas úmidas com auxílio de um papel toalha limpo e pesou-se novamente a membrana. A espessura das membranas foi medida utilizando paquímetro digital da marca Matrix Tools for Existence com resolução de 0,01 mm (MARTINS, 2022).

4.4 Determinação da permeabilidade hidráulica

Para determinação da permeabilidade hidráulica das membranas em bancada, utilizou-se um sistema composto por um tanque de alimentação, uma bomba conectada a um controlador de velocidade, manômetro, célula de permeação, rotâmetro e uma válvula para ajuste de pressão. A Figura 18 apresenta um esquema do sistema de permeabilidade utilizado.

Figura 18 – Esquema representativo do sistema de permeabilidade hidráulica



Fonte: adaptado de MARTINS, 2022

As membranas de matriz mista planas foram inseridas em um módulo de permeação circular com área de permeação de 28,3 cm² e escoamento tangencial. A Figura 19 apresenta o módulo de permeação utilizado.

Figura 19 - Módulo de permeação utilizado para ensaios de permeabilidade



Fonte: autoria própria, 2022

Em primeiro momento, acomodou-se os poros da membrana realizando a compactação mecânica com água destilada a uma pressão constante de 2 bar. Mediu-se a vazão do permeado periodicamente, coletando um volume pré-definido de permeado em uma proveta durante um tempo até observar a estabilização do fluxo permeado ($L h^{-1} m^{-2}$). Indicando que houve a compactação dos poros da membrana.

Dessa maneira, ocorre o fenômeno de compactação, no qual o gradiente de pressão formado na membrana gera uma deformação mecânica da sua subcamada porosa ocorrendo a acomodação dos mesmos.

Após compactação da membrana, realizou-se a determinação da permeabilidade hidráulica usando água destilada e o sistema operando com circulação completa. A pressão do sistema foi variada em 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 bar. A cada valor de pressão foi determinada a vazão de permeado e em seguida calculado o fluxo de permeado ($L h^{-1} m^{-2}$). A permeabilidade hidráulica da membrana, expressa em $L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}$, corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear dos dados de fluxo de permeado em função da pressão aplicada (bar).

4.5 Rejeição à albumina bovina (BSA)

O teste de rejeição de solutos polidispersos utilizando como proteína referência a albumina bovina (BSA) (INLAB) foi realizado para avaliar a eficiência das membranas na separação de proteínas de tamanho conhecido. A BSA é comumente utilizada como soluto modelo devido ao seu tamanho e propriedades bem definidas, permitindo a caracterização precisa do desempenho da membrana.

Para cada membrana, preparou-se uma solução de 500 ppm de BSA em 500 mL. Inicialmente, realizou-se a compactação dos poros da membrana utilizando água destilada sob pressão constante de 2 bar. Em seguida, o sistema de permeação hidráulica foi montado com a solução de BSA, operando a uma pressão inicial de 0,5 bar. O sistema foi mantido em circulação por 10 minutos, e um pequeno volume de permeado foi coletado para análise em espectrofotômetro UV-Vis. Esse procedimento foi repetido variando a pressão para 1,0; 1,5 e 2,0 bar (SOUZA, 2023).

Para determinar a concentração de BSA no permeado, construiu-se uma curva de calibração utilizando uma solução estoque de BSA com concentração de 500 ppm. A partir dessa solução, foram preparadas alíquotas de 10,00 mL com concentrações conhecidas de 400, 300, 200 e 100 ppm. As absorvâncias dessas soluções foram medidas em um espectrofotômetro UV-vis, utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm e comprimento de onda de 280 nm. Em seguida, as absorvâncias das amostras de permeado foram medidas, e com base nesses dados, calcularam-se as respectivas concentrações e coeficientes de retenção (SOUZA, 2023).

4.6 Aplicação das membranas sintetizadas para remoção de corante

As membranas puras e híbridas foram avaliadas em ensaios de remoção do corante azul de metileno (AM) por adsorção e oxidação, utilizado como poluente de referência. O objetivo foi investigar a eficiência de remoção e determinar a concentração de permeado no sistema de bancada de permeabilidade hidráulica. Além disso, as membranas desempenharam o papel de catalisadores na ativação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a degradação do corante AM.

4.6.1 Testes de adsorção para remoção do corante azul de metileno

Os ensaios para adsorção do corante AM foram feitos utilizando como reagente uma solução de AM (NEON).

Para o teste de adsorção de AM, em um béquer de 50 mL, adicionaram-se 20,0 mL de uma solução de AM (50 ppm) e 30 mg da membrana. Os ensaios foram feitos para a membrana pura e para as híbridas. A solução foi mantida sob agitação e temperatura constante. A cinética de adsorção foi realizada retirando-se alíquotas da solução em intervalos de tempo de 0, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos. Os ensaios foram repetidos para as membranas com a mesma massa, porém picotadas para comparar os resultados obtidos anteriormente (MARTINS, 2022).

Foi efetuada a leitura das alíquotas em um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 660 nm localizado no Laboratório do Grupo de Catálise e Processos Tecnológicos do CEFET-MG.

4.6.2 Testes de oxidação para remoção do corante azul de metileno

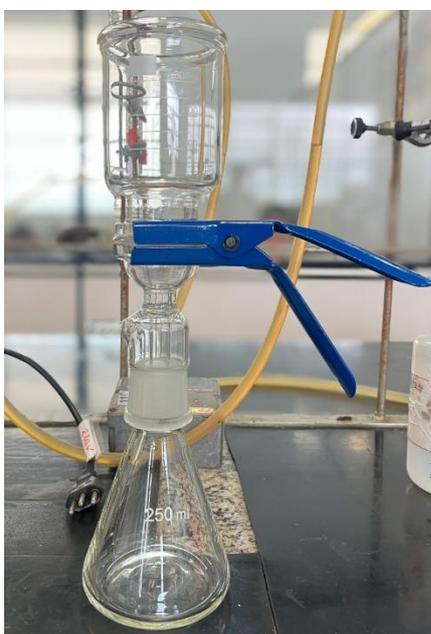
Os ensaios de oxidação do AM utilizaram H_2O_2 (Vetec química fina- entre 20% e 60% de peróxido de hidrogênio) como agente oxidante.

A etapa de oxidação do AM consistiu na adição de 3,00 mL de H_2O_2 , em um béquer de 50 mL, contendo 20,0 mL de uma solução de AM (50 ppm) e 30 mg da membrana. Os ensaios foram feitos nas mesmas condições dos ensaios de adsorção, tanto para membranas inteiras quanto picotas. A construção da curva cinética de oxidação ocorreu mediante a coleta de alíquotas da fase líquida do sistema em intervalos de tempo de 0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. As leituras das alíquotas foram efetuadas em um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 660 nm (MARTINS, 2022).

4.6.3 Sistema de filtração para remoção do corante azul de metileno

A membrana com maior taxa de remoção de azul de metileno e melhor permeabilidade (PEI-10MOF) foi submetida a um sistema de filtração, conforme representado na Figura 20, com a pressão mínima para a menor vazão de permeado possível.

Figura 20 - Sistema de filtração utilizado para remoção de AM



Fonte: autoria própria, 2025

Para o teste de adsorção foi utilizado 50 mL de uma solução de AM (50 ppm) e para o ensaio de oxidação foi adicionado 3 mL de H₂O₂ à uma solução de 50 ppm de azul de metileno. A cada 30 min, ao fim da filtração, coletou-se uma alíquota e realimentou a solução no sistema. A cinética de adsorção ocorreu coletando alíquotas em intervalos de tempo de 0, 30, 60 e 90 minutos. Para cinética de oxidação, coletou-se em intervalos de tempo de 0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos.

O teste de dessorção foi realizado utilizando 30 mg da membrana, imersa em 10,0 mL de solução contendo AM (50 ppm), sob agitação constante e temperatura ambiente, por 90 minutos. Após esse período, a membrana foi retirada, e o excesso de AM foi removido com papel toalha. Em seguida, a membrana foi colocada em 10,0 mL de água, mantida sob agitação constante e temperatura ambiente por 24 horas. Ao final do experimento, uma alíquota da solução foi coletada e analisada em um espectrofotômetro UV-Vis.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese da MOF-FeBDC

A síntese da MOF FeBDC foi realizada utilizando o método solvotérmico, empregando cloreto de ferro(III) como precursor metálico, ácido tereftálico como ligante orgânico e N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente. O processo foi conduzido em um reator fechado, sob condições controladas de temperatura e pressão, para promover a cristalização do material. Por meio desse método, foi possível obter um material cristalino com coloração alaranjada a marrom-avermelhada, atribuída à presença do ferro em sua estrutura (Figura 21).

Figura 21 - Rede metalorgânica FeBDC obtida por meio do método solvotérmico



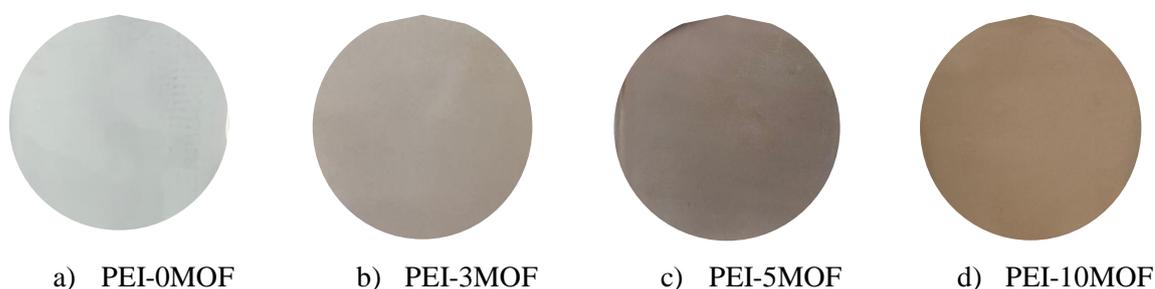
Fonte: autoria própria, 2024

A síntese foi realizada a partir de 2,703 g de cloreto de ferro(III) e 0,831 g de ácido tereftálico. O material alaranjado final pesou 0,790 g, resultando em um rendimento de 71,2%.

5.2 Síntese das membranas

A membrana pura contendo apenas polieterimida (PEI) em 15% m/m do peso foi obtida com sucesso pelo método de inversão de fase, apresentando características visuais homogêneas de coloração branca e ausência de irregularidades na superfície, conforme representado na Figura 22.

Figura 22 - Membranas pura e híbridas obtidas via técnica de inversão de fase. A) membrana pura, b) membrana contendo 3% de MOF, c) membrana contendo 5% de MOF e d) membrana contendo 10% de MOF



Fonte: autoria própria, 2024

A adição da MOF-FeBDC em concentrações de 3%, 5% e 10% em massa na solução polimérica da membrana resultou na obtenção de membranas híbridas com alterações significativas tanto na coloração quanto nas características físicas. Visualmente, as membranas híbridas apresentaram uma coloração alaranjada, cuja intensidade aumentou proporcionalmente à concentração da presença da MOF. Esse comportamento pode ser atribuído à presença do ferro na estrutura da MOF-FeBDC, que contribui para a coloração característica. Além disso, a intensificação da cor em concentrações mais elevadas sugere uma distribuição uniforme do material na matriz polimérica e evidencia o efeito direto da quantidade de MOF adicionada no aspecto visual das membranas.

Do ponto de vista estrutural, as membranas híbridas precisam ser analisadas quanto à homogeneidade e dispersão da MOF. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode fornecer informações sobre a distribuição da MOF e possíveis aglomerações em concentrações mais altas.

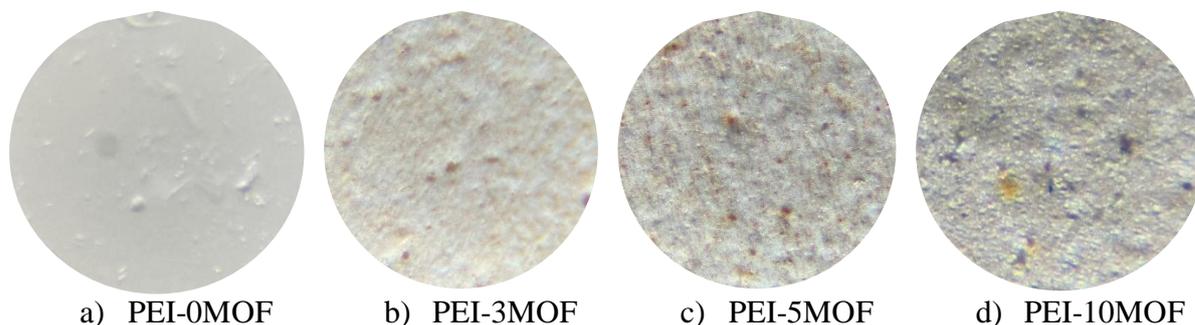
Além disso, a incorporação de MOF-FeBDC pode alterar propriedades físico-químicas, como a porosidade, a resistência mecânica e a hidrofobicidade.

5.3 Caracterizações

5.3.1 Análise Superficial de Membranas com Microscópio de Bolso

As imagens superficiais das membranas com o microscópio de bolso tiveram como objetivo observar as características superficiais e textura. A Figura 23 apresenta as imagens da área superficial obtidas para as membranas com aumento de 120x do microscópio combinado com um aumento adicional de 2x do celular.

Figura 23 – Imagens da superfície das membranas obtidas por microscopia com aumento de 120x combinado com aumento de 2x pelo celular. A) PEI-0MOF, b) PEI-3MOF, c) PEI-5MOF, d) PEI-10MOF

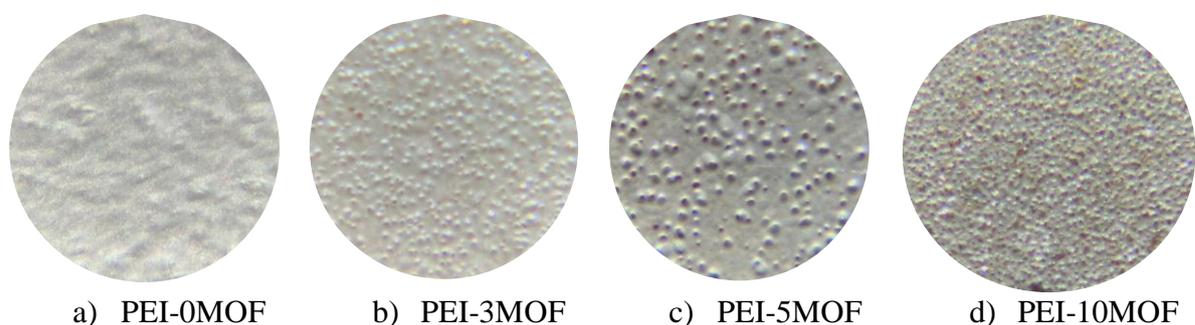


Fonte: autoria própria, 2025

A análise da superfície das membranas pura evidenciou diferenças na textura. As membranas híbridas apresentaram uma textura não uniforme, com a formação de pequenos pontos alaranjados. Esses pontos podem estar relacionados à presença da MOF na matriz polimérica, sendo mais evidente à medida que a concentração de MOF aumentava.

Além da área superficial, também foram realizadas fotografias da parte inferior das membranas, representados na Figura 24.

Figura 24 –Imagens da parte inferior das membranas obtidas por microscopia com aumento de 120x combinado com aumento de 2x pelo celular. A) PEI-0MOF, b) PEI-3MOF, c) PEI-5MOF, d) PEI-10MOF



Fonte: autoria própria, 2025

A partir das imagens da parte inferior das membranas, não foi possível observar a presença de poros, uma vez que o microscópio utilizado apresenta uma resolução abaixo do limite de detecção, impossibilitando sua visualização. No entanto, é possível observar a presença de protruções em sua textura. A PEI-0MOF apresentou uma ausência dessas protruções. Por outro lado, a PEI-3MOF exibe a formação de pequenas protruções bem

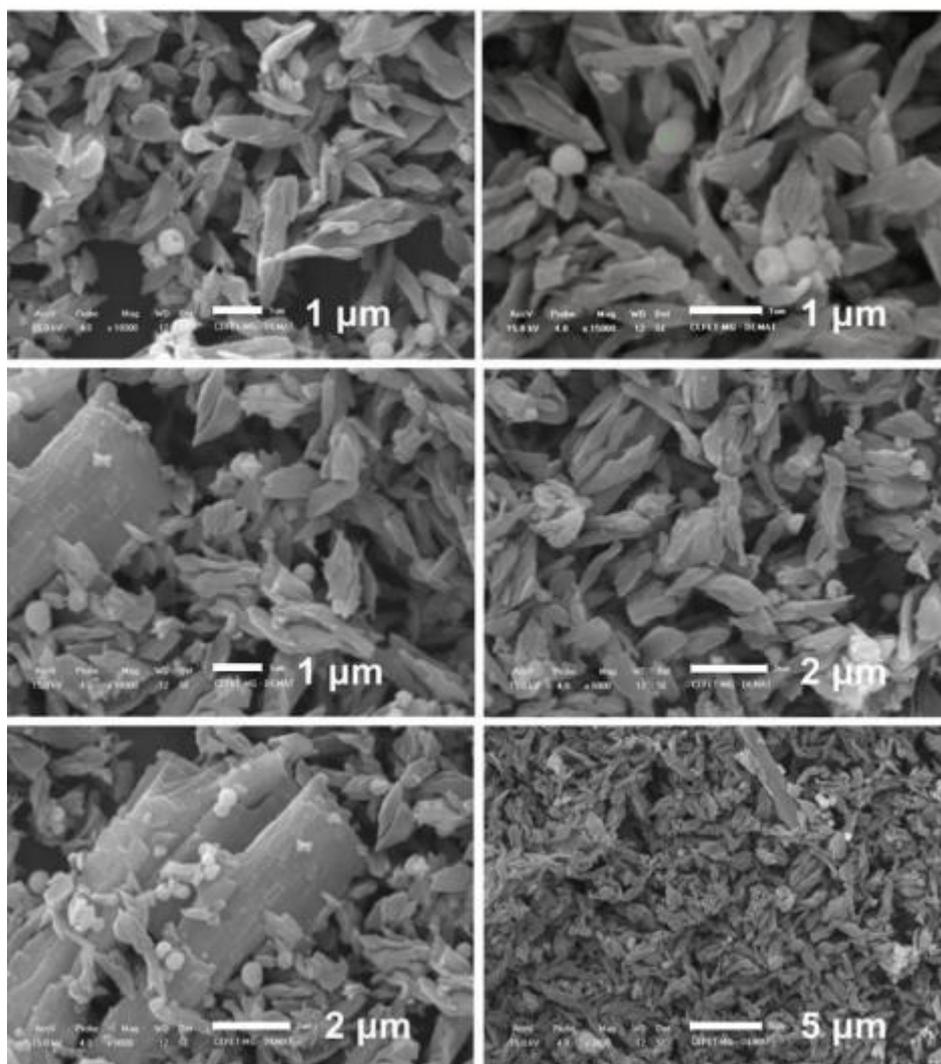
distribuídas. A PEI-5MOF apresenta protruções maiores, porém com uma quantidade menor. A PEI-10MOF revela uma maior concentração dessas pequenas protruções.

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A obtenção das imagens por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) teve como objetivo investigar a morfologia e distribuição das partículas da MOF-FeBDC e as características estruturais tanto da superfície quanto da seção transversal de cada membrana obtida.

A Figura 25 apresenta as imagens de MEV obtidas para a MOF-FeBDC em diferentes magnificações.

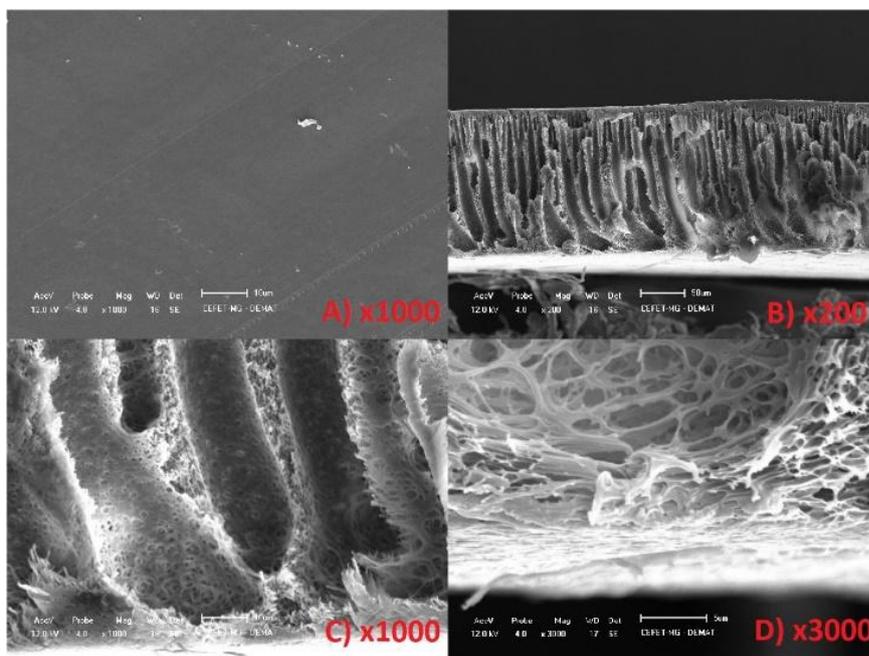
Figura 25 – Imagens de MEV da MOF-FeBDC em magnificações de 1, 2 e 5 μm



As imagens da MOF evidenciaram uma superfície predominantemente lisa, composta por partículas de tamanhos variados. Entre as morfologias identificadas, destacam-se estruturas em forma de bastão, partículas circulares de menor dimensão e outras com formato retangular bem definido. Essa diversidade morfológica sugere diferentes mecanismos de crescimento e nucleação ocorrendo durante o processo de síntese. Além disso, mesmo após a lavagem do material, ainda pode haver ácido tereftálico presente na MOF que podem ter interferido na obtenção das imagens (GECGEL *et al.*, 2019).

As imagens obtidas através do MEV para a membrana pura PEI-0MOF é apresentada na Figura 26 abaixo.

Figura 26 - Imagens de MEV da membrana PEI-0MOF. Em A) superfície com aumento de x1000. A seção transversal foi obtida com aumentos de B) x200, C) x1000 e D) x3000



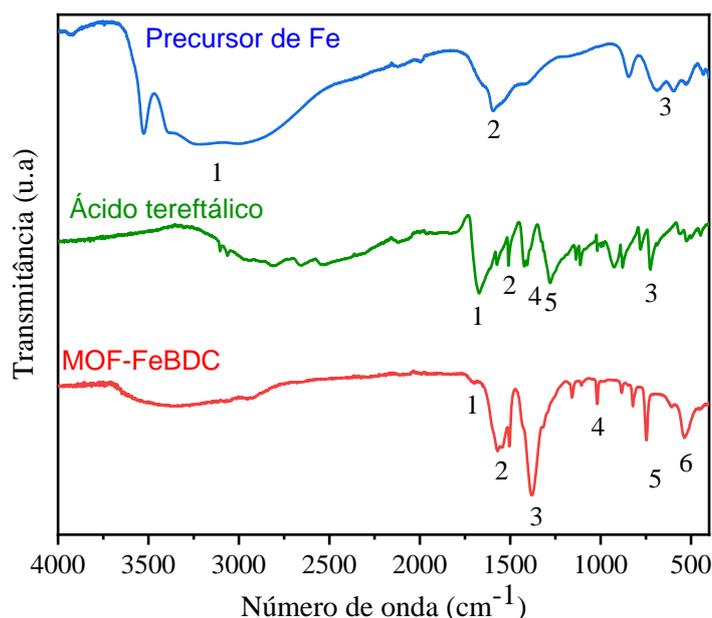
A imagem obtida da superfície da membrana demonstrou uma superfície densificada, conforme demonstrado nas imagens obtidas pelo microscópio. As seções transversais dessa membrana apresentaram canais macroporosos aparentemente interconectados e com formas irregulares.

A análise por MEV nas membranas híbridas não pôde ser realizada devido a uma falha técnica no equipamento, o que impossibilitou a obtenção das imagens previstas. Essa limitação impediu a caracterização da morfologia das membranas e da distribuição da MOF na matriz polimérica.

5.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi usada para avaliação da composição química das membranas e da rede metalorgânica. A Figura 27 apresenta os principais grupos e ligações nos espectros da MOF-FeBDC, do ligante H₂bdc e o precursor de ferro (cloreto de ferro(III)).

Figura 27 - Espectro na região do infravermelho para MOF-FeBDC comparada com o ligante e o precursor de Fe



Com base na análise do espectro FTIR do precursor de ferro (Figura 27), observa-se uma banda larga em torno de 3400 cm^{-1} (1), que pode ser atribuída à deformação angular das ligações O-H, indicando a presença de água associada ao composto. A banda próxima a 1630 cm^{-1} (2) corresponde às vibrações de estiramento das ligações H-O indicando a presença de água coordenadas ao ferro. As bandas em torno de 600 cm^{-1} (3) podem ser atribuídas a vibrações de Fe-Cl, representando as ligações características do cloreto de ferro(III) (PIRES, 2022).

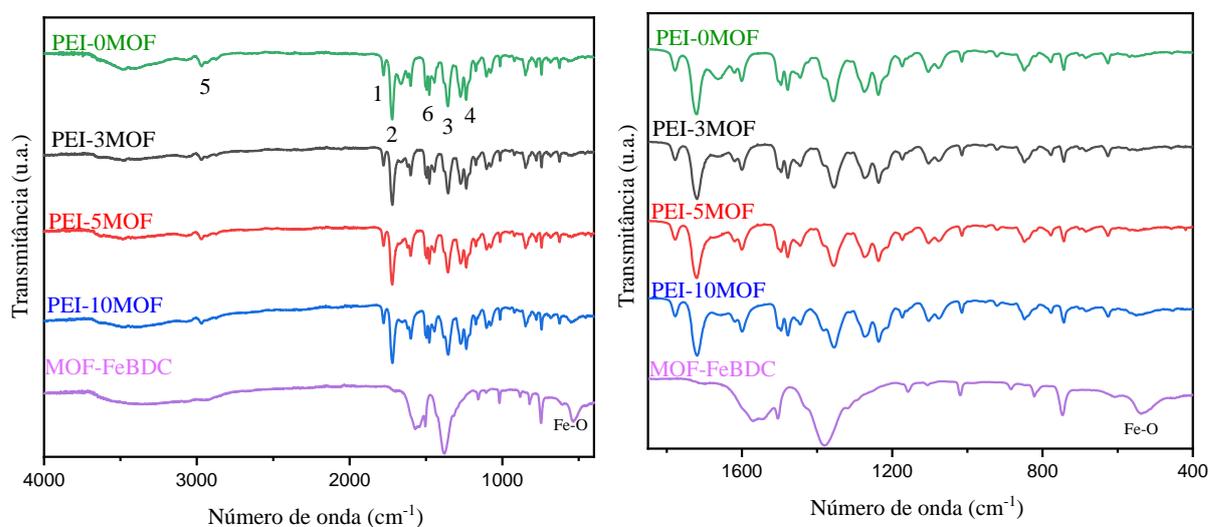
O espectro do ácido tereftálico (linha verde da Figura 27), exibe uma banda em torno de 1680 cm^{-1} (1), característica do estiramento C=O dos grupos carboxílicos presentes no ácido. Observaram-se que as bandas em 1500 cm^{-1} (2) e 730 cm^{-1} (3), que correspondem às vibrações C=C do anel aromático. As bandas nos números de onda 1427 cm^{-1} (4) e 1290 cm^{-1} (5) são correspondentes ao estiramento da ligação C-OH acoplado com a deformação O-H devido a presença de duas carbonilas (PIRES, 2022; MARTINS, 2022).

No espectro da MOF-FeBDC (linha vermelha da Figura 27) as bandas na região de 1713 cm^{-1} (1) indicam vibrações de estiramento C=O em grupos carboxílicos. A presença das bandas

em torno de 1580 cm^{-1} (2) e 1400 cm^{-1} (3) indicam ligações C=O. A banda em 1020 cm^{-1} (4) está relacionada ao estiramento da ligação entre o carbono sp^2 e o oxigênio. A banda em 749 cm^{-1} (5) indica estiramento de C-H. A banda em 550 cm^{-1} (6) indica estiramento da ligação Fe-O em virtude da coordenação metal-orgânica, representando as ligações entre o ferro e o ácido tereftálico, o que caracteriza a formação de uma estrutura de MOF, em que o ferro está coordenado ao ácido tereftálico (LI *et al.*, 2022; PIRES, 2022).

Na Figura 28 são apresentados os espectros para a MOF-FeBDC, a membrana pura PEI-OMOF e as híbridas PEI-3MOF, PEI-5MOF e PEI-10MOF.

Figura 28 - Espectro na região do infravermelho para as membranas e a MOF-FeBDC em escalas diferentes



A partir da análise do espectro FTIR da membrana pura, são identificadas bandas em 1780 cm^{-1} (1) e 1717 cm^{-1} (2) correspondendo ao alongamento dos grupos carbonila da imida e ao acoplamento assimétrico e simétrico dos grupos carbonila da função imida. As bandas na região de 1360 cm^{-1} (3) indicam alongamento de C-N dos grupos imidas. A banda em 1231 cm^{-1} (4) é característica do alongamento assimétrico C-O-C de éter aromático (SANTOS; HABERT; FERRAZ, 2019). A presença da banda em 2974 cm^{-1} (5) se deve ao alongamento CH_2 do PVP. (MARTINS, 2022). Os espectros referentes às membranas híbridas e a membrana pura são semelhantes e, portanto, apresentam as mesmas bandas características do polímero PEI e o aditivo PVP.

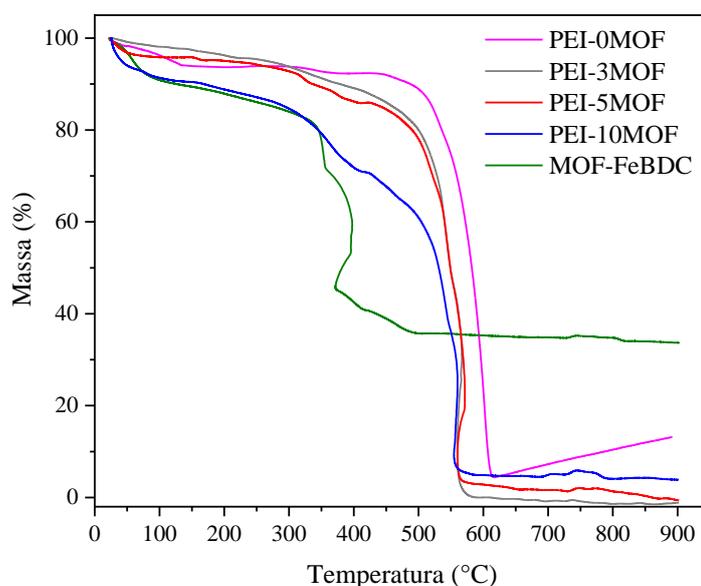
Nos espectros de FTIR das membranas híbridas, não foram identificadas as bandas características da rede metalorgânica, exceto para a membrana com 10% de MOF que na região de 550 cm^{-1} observa-se uma pequena banda, provavelmente relacionada ao estiramento Fe-O

da MOF. Esse resultado pode ser devido à baixa concentração da MOF no material, além da sobreposição das bandas da fase polimérica. A dispersão heterogênea da MOF-FeBDC na matriz polimérica também sugere que a análise pode ter sido realizada em uma região com menor concentração de MOF (MARTINS, 2022).

5.3.4 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada para avaliar a estabilidade térmica e o comportamento de degradação sob aquecimento das membranas e da MOF-FeBDC. A Figura 29 representa a curva obtida para as amostras.

Figura 29 - Análise termogravimétrica para as membranas e para a MOF-FeBDC



Por meio da análise da curva, percebe-se que a membrana PEI-0MOF apresenta uma massa constante até cerca de 200 °C, indicando uma perda suave de massa (5%) que pode estar associada à eliminação de solvente residual NMP presente nas membranas, uma vez que sua temperatura de ebulição é de 202 °C (LOPEZ *et al.*, 2019). A degradação principal ocorre entre 400 e 550 °C, na qual há 90% de perda de massa, indicando decomposição do polímero PEI, com uma massa residual próxima de 5% (MARTINS, 2022).

Nas membranas híbridas, a curva termogravimétrica é semelhante a membrana composta somente por PEI. Entretanto, o evento de perda de massa ocorre com pequenas diferenças de temperatura indicando que quanto maior a concentração da MOF nas membranas, menor a temperatura que o evento ocorre. Isso é evidenciado na membrana composta por 10% em massa de MOF, uma vez que a perda inicia em 250 °C. Entende-se, portanto, que a

degradação térmica aumenta com a adição da rede metalorgânica e dessa maneira as membranas híbridas apresentam uma menor estabilidade térmica quando comparada com a pura, o que era de se esperar uma vez que a MOF apresenta estabilidade térmica menor.

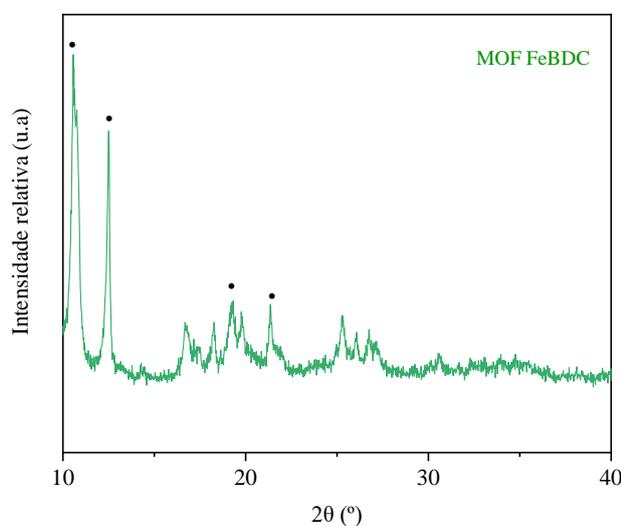
Entre as membranas híbridas, a PEI-10MOF possui maior porcentagem de massa residual com cerca de 5%, possivelmente óxidos de ferro. Sendo um indicativo que a MOF FeBDC não tenha sido lixiviada no processo de obtenção da membrana híbrida (MARTINS, 2022). Observa-se ainda que a porcentagem de massa residual nas membranas aumenta com o aumento do teor de MOF nas membranas, indicando que o teor de ferro nas membranas aumenta, como o esperado.

A curva TG da MOF-FeBDC apresenta uma perda inicial (cerca de 10%) em torno entre 30 °C e 150 °C, indicando a perda da água adsorvida nos poros da MOF ou solvente residual DMF que apresenta sua temperatura de ebulição de 153 °C. Entre 200 °C e 300 °C, ocorre um evento de perda de massa, associado à oxidação de tereftalatos coordenados ao ferro. A massa residual observada é devido aos óxidos metálicos formados (PIRES, 2022; KARAMI, 2021).

5.3.5 Difrações de raios X (DRX)

A análise por difração de raios X (DRX) foi utilizada para investigar a estrutura cristalina das membranas híbridas (PEI-3MOF, PEI-5MOF e PEI-10MOF) e da MOF-FeBDC. O difratograma apresentado (Figura 30) demonstra a presença de picos característicos do MOF-FeBDC.

Figura 30 - Padrão de DRX para a MOF-FeBDC

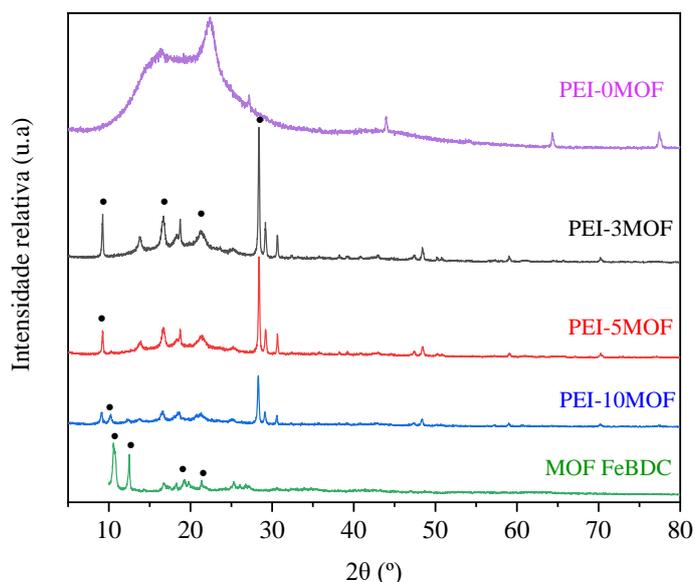


Os picos mais intensos na MOF-FeBDC, localizados nos valores de 2θ iguais a 10,56°, 12,5°, 19,32° e 21,36°, foram atribuídos à estrutura cristalina do MOF FeBDC. Resultados

similares são encontrados na literatura de Edeballi (2023), que relatou picos em 2θ de $5,18^\circ$, $8,78^\circ$, $9,36^\circ$, $18,98^\circ$ e $23,7^\circ$ para amostras de MIL-101(Fe). A divergência nos valores observados pode ser atribuída às diferentes condições de síntese empregadas, como tempo e temperatura no processo solvotermal, que influenciam na formação e organização da estrutura cristalina da MOF-FeBDC.

O difratograma apresentado (Figura 31) demonstra a presença de picos característicos do MOF-FeBDC, indicando a manutenção de sua estrutura cristalina mesmo após a incorporação na matriz polimérica de poliéterimida (PEI) com aditivo de polivinilpirrolidona (PVP).

Figura 31 - Padrão de DRX para as membranas sintetizadas e a MOF-FeBDC



Para a membrana pura PEI-0MOF, o polímero PEI apresenta picos característicos amplos e menos definidos devido à natureza da amostra. De acordo com a literatura de Sumisha, *et al.* (2015) picos em 21° e 29° correspondem à presença de PEI em membranas compostas por 17,5% de PEI. No difratograma, em 2θ os picos $16,2^\circ$; $22,2^\circ$; $27,0^\circ$; $43,9^\circ$; $64,2^\circ$ e $77,4^\circ$ correspondem a presença de PEI na membrana (MARTINS, 2022).

Estudos realizados por Martins (2022), em membranas com concentrações de MOF de Cu em matriz polimérica composta por PEI, picos referentes ao polímero PEI só foram possíveis serem identificados em concentrações baixas de MOF como 0,1 e 0,5%.

Para a membrana híbrida PEI-3MOF, observa-se que os picos em $16,2^\circ$ e $22,2^\circ$ referentes a presença da MOF-FeBDC na matriz polimérica. Duan *et al.*, (2020) apresentou difratograma para membranas carregadas com 20% de MOF com picos gerados pela combinação de picos de MOF com o perfil amorfo do polímero PEI.

Para as três membranas híbridas foram identificados 4 picos referentes à presença da MOF em: 10,24°; 18,74°; 21,16°; 28,4.

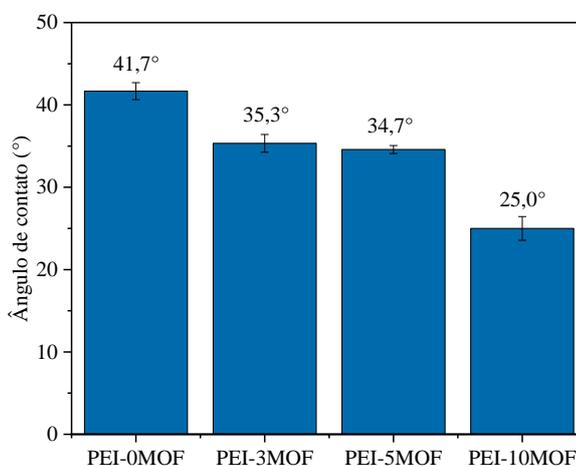
Estudos com membranas híbridas em alta concentração de MOF, como de Karmakar (2020), relataram que a alta concentração tem como consequência a aglomeração das partículas e defeitos interfaciais na membrana, já que o método de inversão de fases precipitação por imersão utilizado não permite controle ideal desse aspecto. Além disso, a elevada concentração leva a bloqueio dos poros das membranas e a formação de áreas não seletivas. Duan *et al.* (2015) sintetizaram membranas com alta concentração de MOF pelo método de inversão de fases com evaporação controlada e obtiveram uma dispersão uniforme e ausência de defeitos interfaciais até 35%.

5.3.6 Ângulo de contato

A determinação do ângulo de contato foi conduzida com o objetivo de identificar a hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade da superfície das membranas puras e híbridas. A hidrofiliabilidade é uma característica que afeta a capacidade de incrustação na membrana (DAS; GEBRU, 2018).

A Figura 32 apresenta o ângulo de contato médio e o desvio padrão obtido entre a gota da solução de azul de metileno e a superfície da membrana. A medida do ângulo foi realizada triplicada para cada membrana. Os testes foram realizados com azul de metileno para facilitar a visualização da gota na superfície da membrana.

Figura 32 - Ângulos de contato obtidos para as membranas pura e as híbridas



O ângulo de contato apresentou variação entre 25,0° e 35,3° para as membranas contendo a MOF-FeBDC. A membrana pura PEI-0MOF teve o ângulo de contato médio igual

a 41,7°. Por meio de uma análise sistemática dos dados é possível afirmar que a presença da MOF-FeBDC nas membranas atribuiu uma característica menos hidrofóbica às membranas. Além disso, conforme a concentração da MOF-FeBDC aumentou a membrana passou a ser menos hidrofóbica.

O caráter menos hidrofílico da membrana pura pode ser justificado pela presença em maior concentração (15% em massa) do polímero PEI que possui caráter hidrofóbico e, portanto, afetam as propriedades de transporte através das membranas sintetizadas e sua capacidade de incrustação. A presença do aditivo PVP contribui na formação dos poros e aumenta a hidrofiliabilidade da membrana (GAYATRI, *et al.*, 2023). Contudo, devido à baixa concentração de aditivo, 5% em massa, na matriz na membrana, o seu caráter hidrofílico é pouco modificado. A ação do PVP está diretamente relacionada à etapa de nucleação dos poros durante a técnica da inversão de fases.

O tempo de exposição durante a obtenção da membrana contribui nas propriedades estruturais da membrana. Um tempo de exposição maior resulta em um maior tempo de evaporação do solvente e uma formação de poros maiores (DAS; GEBRU, 2018).

A MOF-FeBDC possui um caráter hidrofílico em virtude da presença de grupos funcionais como carboxílicos e hidroxilas que interagem com moléculas de água e aumentam a afinidade da membrana por ambientes aquosos. Além disso, a sua estrutura porosa permite a adsorção de moléculas de água em seus poros contribuindo para a hidrofiliabilidade da membrana (LI *et al.*, 2022; PIRES, 2022). A capacidade de adsorver água depende da quantidade de sítios ativos hidrofílicos presentes na matriz da membrana e em virtude da alta concentração da MOF (3, 5 e 10%), o número de sítios presentes foram altos (LAILA *et al.*, 2013) (KANG; FAN; SUN, 2017)

Durante a formação da membrana no processo de inversão de fase, a MOF migra para superfície superior da membrana devido à maior afinidade com o banho não solvente e, por consequência, expõe os grupos funcionais e melhora seu caráter hidrofílico (GHOLAMI *et al.*, 2018) resultando no aumento da sua hidrofiliabilidade.

5.3.7 Determinação de porosidade

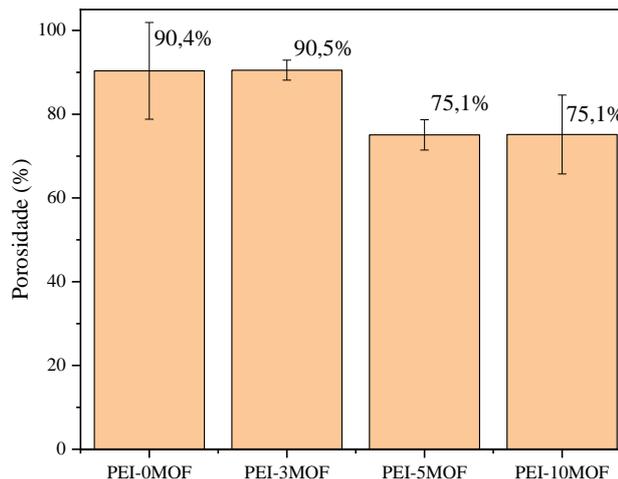
Para medição da porosidade, foi necessário a medição da espessura da membrana para realização do cálculo. Na Tabela 2 abaixo são apresentados os valores.

Tabela 2 - Valor da espessura média em (mm) para as membranas

Membrana	Espessura média (mm)
PEI-0MOF	0,13 ± 0,02
PEI-3MOF	0,11 ± 0,02
PEI-5MOF	0,11 ± 0,01
PEI-10MOF	0,17 ± 0,03

Com base nos valores apresentados, nota-se que a PEI-10MOF possui a maior espessura de 0,17 mm. As demais membranas híbridas tiveram a mesma espessura de 0,11 mm, não muito distante da PEI-0MOF com 0,13 mm, sugerindo que a adição de baixa concentração da MOF não implica na espessura da membrana. Vale ressaltar que a variação da espessura pode estar relacionada com o modo de espalhamento utilizado na síntese das membranas, uma vez que não foi utilizada a faca de espalhamento.

A Figura 33 apresenta os valores obtidos, em porcentagem, da porosidade das membranas.

Figura 33 - Porosidade, em %, obtida para as membranas

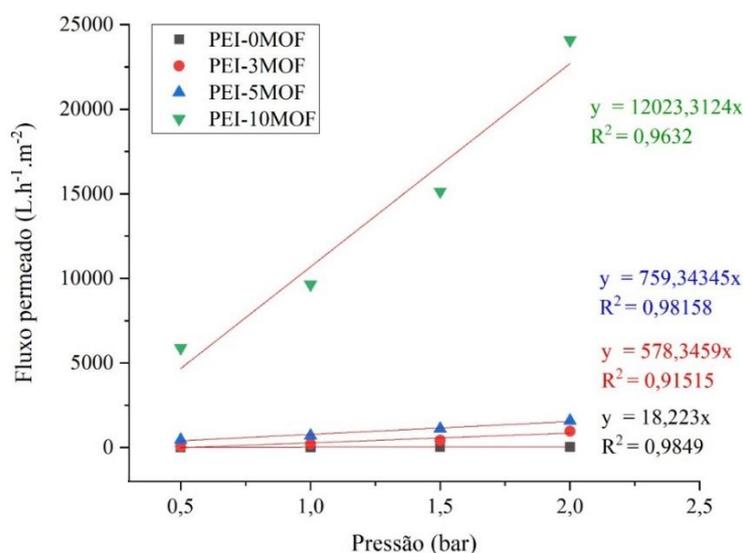
Os valores obtidos refletem o volume de poros na membrana em relação ao seu volume total. Observa-se que as membranas PEI-0MOF e PEI-3MOF apresentam a mesma porosidade. Vale destacar que a equação de porosidade é inversamente proporcional à espessura das membranas, ou seja, membranas mais espessas tendem a ter menor porosidade. Assim, embora se esperasse que a membrana PEI-10MOF apresentasse maior porosidade, sua maior espessura acabou limitando esse resultado.

5.3.8 Determinação da permeabilidade hidráulica

A determinação da permeabilidade hidráulica foi realizada para avaliar o desempenho das membranas em processos de separação como filtração. Esse parâmetro indica a eficiência da membrana de permitir a passagem de água sob determinada pressão aplicada. A permeabilidade hidráulica, expressa em $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$, foi determinada por meio de ensaios em sistema de permeação em escala de bancada correspondente ao coeficiente angular da equação da reta obtida pela regressão linear dos dados de fluxo permeado ($\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$) em função da pressão (bar).

A Figura 34 apresenta a equação da reta obtida para as membranas PEI-0MOF, PEI-3MOF, PEI-5MOF e PEI-10MOF. Na Figura os valores do fluxo permeado estão sendo relacionados com a pressão aplicada no sistema.

Figura 34 - Representação gráfica da relação entre o fluxo permeado ($\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$) em função da pressão (bar) para as membranas obtidas



A determinação da permeabilidade hidráulica foi realizada sem replicatas, ou seja, os ensaios foram conduzidos apenas uma vez para cada condição experimental. A partir do coeficiente angular encontrado pela equação da reta é possível determinar o valor da permeabilidade hidráulica. Os valores encontrados foram apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores da permeabilidade hidráulica para as membranas obtidas

Tipo de membrana	Equação da reta	R ²	Permeabilidade hidráulica (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)
PEI-0MOF	y = 18,223x	0,98498	18
PEI-3MOF	y = 578,3459x	0,91515	578
PEI-5MOF	y = 759,34349x	0,98158	759
PEI-10MOF	y = 12023,3124	0,9632	12023

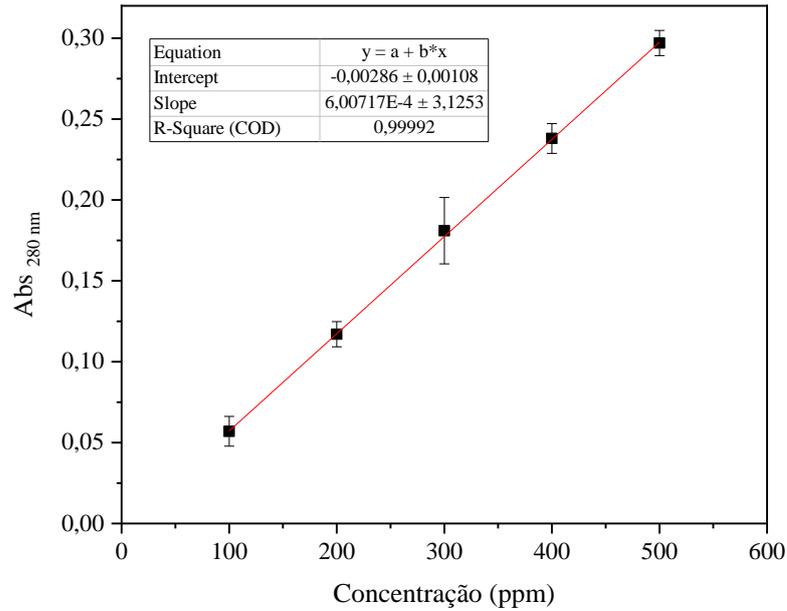
Ao avaliar os resultados obtidos, observa-se que a incorporação da MOF-FeBDC contribuiu para o aumento da permeabilidade hidráulica de água da membrana, sendo que o aumento de sua concentração da MOF levou a valores de permeabilidade mais elevados. Isso pode estar relacionado pelo caráter hidrofílico das membranas híbridas, sobretudo, àquelas que apresentaram maior concentração da MOF. Pelo ângulo de contato, a membrana PEI-10MOF apresentou um menor ângulo de contato (25,0°) e, portanto, um maior caráter hidrofílico em sua superfície.

A estrutura porosa da MOF-FeBDC permite a adsorção de água, sendo essa capacidade dependente da quantidade de sítios ativos hidrofílicos na matriz da membrana, o que é significativo em concentrações elevadas de MOF, como 3%, 5% e 10% (LAILA *et al.*, 2013) (KANG; FAN; SUN, 2017).

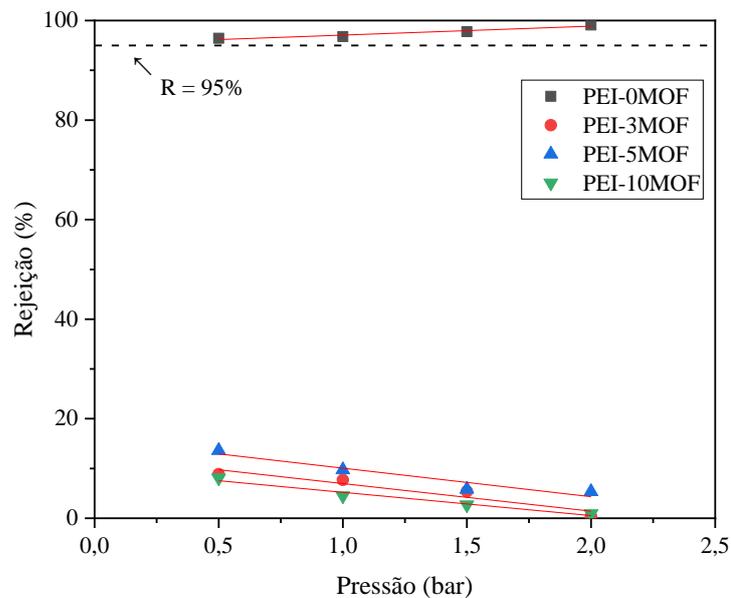
5.3.9 Rejeição à albumina bovina (BSA)

A retenção nominal ou *cut off* é uma forma de apresentar as características de membranas de ultrafiltração que tem como vantagem apenas a detecção de poros ativos. A retenção nominal de uma membrana de UF é definida como sendo o valor da massa molar para o qual a rejeição da membrana é de 95%. Por exemplo membrana de retenção nominal de 70.000 Da deve rejeitar moléculas com essa massa molar em pelo menos 95% (HABERT *et al.*, 2006).

O soluto escolhido para os ensaios de retenção nominal foi a albumina bovina (BSA) que possui uma massa molecular igual a 66 kDa (INLAB, 2021). Para o ensaio, foi construída uma curva de calibração (Figura 35) a fim de determinar os valores das concentrações do permeado de BSA na membrana.

Figura 35 - Curva de calibração para BSA

Os ensaios de rejeição à proteína BSA foram realizados no sistema de permeabilidade hidráulica de bancada. Para isso, o sistema foi mantido à pressão constante por 10 minutos. As pressões utilizadas foram de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 bar. A Figura 36 apresenta a curva de retenção (%) obtida para as membras em função da pressão (bar).

Figura 36 - Rejeição (%) da BSA em função da pressão para as membras obtidas

A membrana pura apresentou uma retenção maior que 95% em todas as variações de pressão e, portanto, é um indicativo de ser uma membrana de ultrafiltração.

As membranas híbridas compostas pela MOF-FeBDC apresentaram baixa rejeição ao soluto e em pressão de 2 bar o seu valor foi próximo de zero e igual a zero para com 3 e 10% de MOF. Esses resultados sugerem um possível aumento no tamanho dos poros, atribuído ao caráter hidrofílico da membrana após a adição da MOF-FeBDC, que favorece a formação de poros durante o processo de inversão de fase. A baixa rejeição à BSA indica que as membranas híbridas são membranas de microfiltração.

Os valores diferentes obtidos pelas membranas se devem ao fato que para realização dos ensaios de retenção deve-se levar em consideração a forma e a flexibilidade das macromoléculas e suas interações com o material da membrana (HABERT et al., 2006).

Além disso, efeitos de polarização de concentração também afetam os resultados da membrana. As amostras contendo 3, 5 e 10% de MOF apresentaram uma diminuição de rejeição ao soluto conforme o aumento da pressão aplicada. Esse efeito pode estar relacionado ao menor número de poros ativos na superfície da membrana conforme o tempo de filtração, considerando que um tempo de 10 min foi mantido para cada pressão aplicada (GELDE; CUEVAS; BERNAVENTE, 2021).

Estudos, como os de Karmakar (2020), mostram que altas concentrações de MOF podem causar aglomeração de partículas, defeitos interfaciais e bloqueio de poros em membranas híbridas produzidas por inversão de fases com precipitação por imersão.

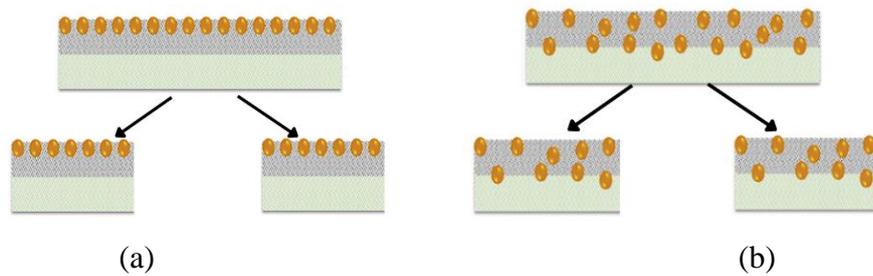
5.4 Aplicação das membranas sintetizadas para remoção de corante

5.4.1 Testes de adsorção para remoção do corante azul de metileno

Foram realizados testes de adsorção utilizando as membranas sintetizadas. Nos ensaios, avaliou-se a eficiência das membranas na adsorção de uma solução contendo 50 ppm de azul de metileno (AM), escolhido como poluente modelo.

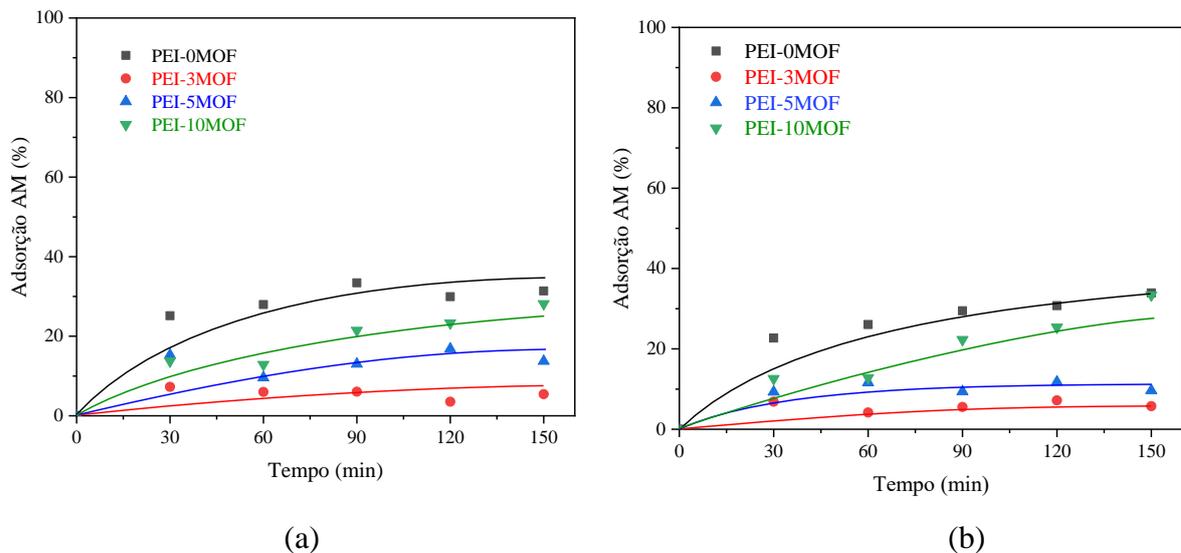
Como as MOFs podem ser dispersas dentro da membrana ou depositadas em sua superfície, (JUN *et al.*, 2020), ao picotar as membranas, caso a MOF esteja dispersa, a área de contato entre MOF e a solução de AM será maior, e os sítios ativos presentes na MOF poderão aumentar a taxa de remoção do AM em comparação à membrana inteira. A Figura 37 representa as duas formas de deposição da MOF nas membranas ao realizar um corte. Dessa maneira, foram realizados testes com as membranas inteiras e picotadas para avaliar a distribuição da MOF-FeBDC.

Figura 37 - Representação da distribuição das partículas de MOF ao cortar a membrana: a) MOFs depositadas na superfície; b) MOFs dispersas dentro da membrana



Os gráficos apresentados na Figura 38 mostram o desempenho das membranas picotadas e inteiras quando submetidas a processos de adsorção.

Figura 38 - Cinética de adsorção do AM para membranas (a) inteiras e (b) picotadas



Nos ensaios de adsorção com a membrana inteira, a PEI-0MOF apresentou a melhor porcentagem de adsorção (31,4%) seguido da PEI-10MOF (28,2%), PEI-5MOF (13,7%) e PEI-3MOF (5,4%). Dessa maneira, nota-se que o aumento da concentração da MOF nas membranas híbridas aumenta a capacidade de adsorção da membrana.

Para os valores de adsorção das membranas picotadas, a PEI-0MOF apresentou a maior taxa igual à 33,9%, valor próximo ao da PEI-10MOF de 33,4%. Para a PEI-3MOF e PEI-5MOF, os valores de adsorção foram iguais à 5,7% e 9,6%, respectivamente.

As membranas inteiras e picotadas tiveram valores de adsorção próximos. A pequena variação pode ser atribuída a heterogeneidade das amostras usadas para o ensaio, tendo a possibilidade de ter sido utilizado uma região na qual havia uma dispersão diferente em partículas de MOF na matriz polimérica. Dado que os valores obtidos nos ensaios foram semelhantes, isso indica que a MOF poderá estar dispersa na região superficial das membranas híbridas.

Dessa maneira, fazendo a média dos dois ensaios de adsorção do azul de metileno, a PEI-0MOF teve uma adsorção média de 32,6%, a PEI-3MOF de 5,5%, a PEI-5MOF de 11,6% e a PEI-10MOF de 32,1%.

Mousavi et al. (2021) estudaram a adsorção de soluções AM com concentrações variando de 20 a 160 ppm na superfície externa de membranas de fibra oca compostas por 16%, em massa, do polímero PEI. Para uma concentração de 50 ppm, a adsorção foi aproximadamente 30%.

Os ensaios de dessorção foram realizados para avaliar a estabilidade do processo de adsorção da membrana, uma vez que, se os contaminantes forem facilmente dessorvidos, pode indicar que o processo não é eficiente ou está sujeito a reversibilidade. Assim, após colocar a membrana adsorvida de AM em um sistema de agitação composto por água destilada por 24 horas, os valores de dessorção de AM das membranas foram iguais à 9,6% para PEI-0MOF, 54,7% para PEI-3MOF, 70,9% para PEI-5MOF e 53,5% para PEI-10MOF. As taxas de dessorção relativamente altas indicam que uma quantidade considerável de corante foi liberada das membranas, sugerindo que o processo de adsorção pode ser reversível e a interação entre o corante e as membranas não é suficientemente forte. No entanto, a dessorção também pode ser vista como um aspecto positivo para a reutilização da membrana, pois permite a remoção do corante e a regeneração da membrana para novos ciclos de adsorção.

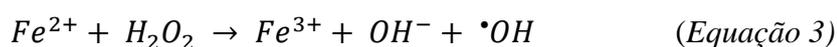
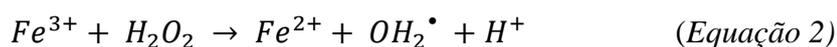
Após o ensaio de dessorção, observou-se que a membrana PEI-0MOF foi fragmentada, enquanto as membranas híbridas mantiveram sua integridade estrutural. Isso indica que a presença da MOF-FeBDC na estrutura da membrana confere maior estabilidade e resistência mecânica ao material, evitando a fragmentação durante o processo de dessorção, podendo contribuir na durabilidade e no seu desempenho quando submetida a ciclos repetidos de adsorção e dessorção.

5.4.2 Testes de oxidação para remoção do corante azul de metileno

Os testes de oxidação foram realizados utilizando as membranas híbridas. Utilizou-se a membrana pura como controle (branco).

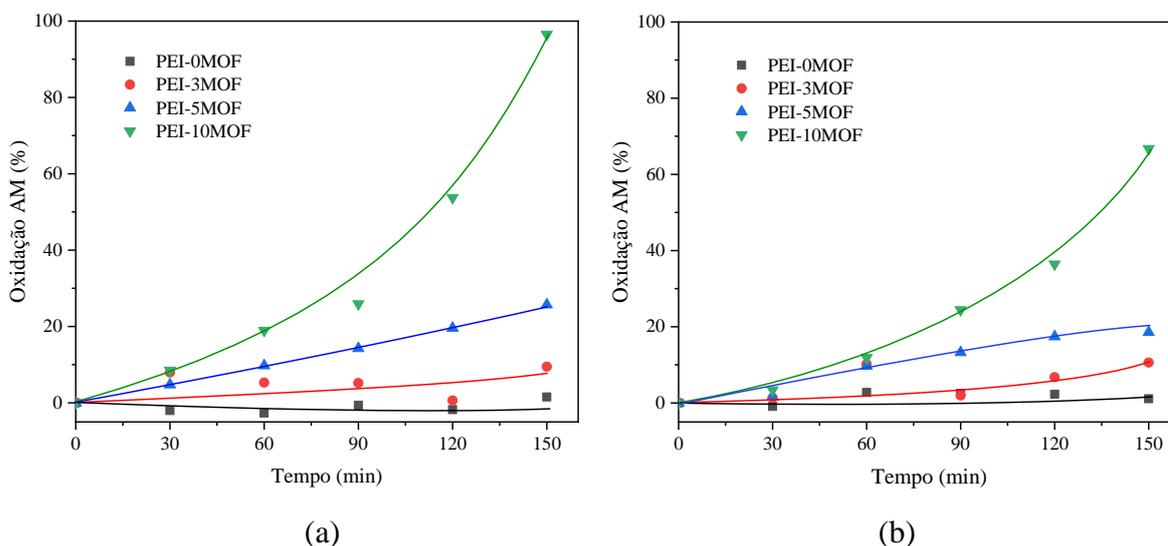
Para os ensaios de oxidação, utilizou-se a mesma membrana saturada de AM do experimento anterior a fim de avaliar a ocorrência de dessorção do corante e sua capacidade de oxidação do AM presente na membrana. A oxidação com H_2O_2 pode degradar tanto o corante presente na solução quanto o AM adsorvido na membrana, contribuindo para a remoção de resíduos e auxiliando na regeneração da membrana.

O processo de Fenton consiste em reações iniciadas pela interação entre H_2O_2 e Fe^{2+} . Na etapa inicial, o Fe^{3+} gerado é reduzido pelo H_2O_2 , regenerando Fe^{2+} e produzindo $HO_2\cdot$ (Equação 3). Simultaneamente, ocorre a decomposição catalítica do H_2O_2 pelo Fe^{2+} , resultando na formação de radicais hidroxila altamente reativos ($\cdot OH$) no local (Equação 2). A formação desses radicais promove a propagação de espécies reativas de oxigênio através de reações com reagentes ou produtos, amplificando o processo oxidativo. Dessa maneira, na oxidação catalítica do corante AM, a MOF-FeBDC atua como um catalisador com sítios ativos que facilitam a transferência de elétrons e promovem a reação (LIU; WANG, 2023).



Os gráficos apresentados na Figura 39 mostram o desempenho das membranas sintetizadas quando submetidas a processos de oxidação utilizando membranas inteiras e picotadas.

Figura 39 - Cinética de oxidação do AM para membranas (a) inteiras e (b) picotadas



Nos ensaios de oxidação, a membrana PEI-10MOF destacou-se com os melhores resultados, apresentando uma maior taxa de oxidação igual a 96,5% para membrana inteira e 66,7% para membrana picotada. Para membrana inteira, os valores para PEI-3MOF e PEI-5MOF foram iguais a 9,5% e 25,7%, respectivamente. As membranas picotadas apresentaram, os valores de oxidação do AM iguais à 10,6% e 18,6% para PEI-3MOF e PEI-5MOF respectivamente.

A PEI-0MOF foi utilizada como branco e, uma vez que a membrana já estava adsorvida pelo corante, sua adsorção final foi igual a 1,5% (membrana inteira) e 1,1% (membrana picotada) com variações negativas devido à processos de dessorção.

Os valores médios de oxidação dos dois ensaios são de 10,1% para PEI-3MOF, 22,1% para a PEI-5MOF e 81,6% para a PEI-10MOF.

Os elevados valores de remoção de AM da PEI-10MOF estão relacionados à maior quantidade de sítios ativos promovidos pela incorporação de MOFs.

Para PEI-10MOF inteira, após 180 min, a solução de AM apresentou uma coloração quase incolor, conforme a apresentado na Figura 40. Isso sugere que o processo de oxidação com H_2O_2 promoveu a degradação do AM e conseqüentemente a quebra da sua estrutura, resultando na mudança de cor devido à formação de produtos de degradação.

Figura 40 – Solução de AM antes (coloração azul escura) e após processo oxidativo (coloração quase incolor) utilizando a membranas PEI-10MOF inteira



Fonte: autoria própria, 2024

A degradação do corante também foi observada na mesma membrana, conforme representado na Figura 41, uma vez que a membrana perdeu a sua coloração escura, indicando uma redução na presença no corante que foi adsorvido na membrana.

Figura 41 – Comparativo da membrana PEI-10MOF: a) antes do processo de adsorção, b) durante o ensaio, quando atingiu 33,4% de adsorção, e c) após alcançar 96,5% de oxidação



a) Seca sem adsorção

b) Após adsorção de 33,4%

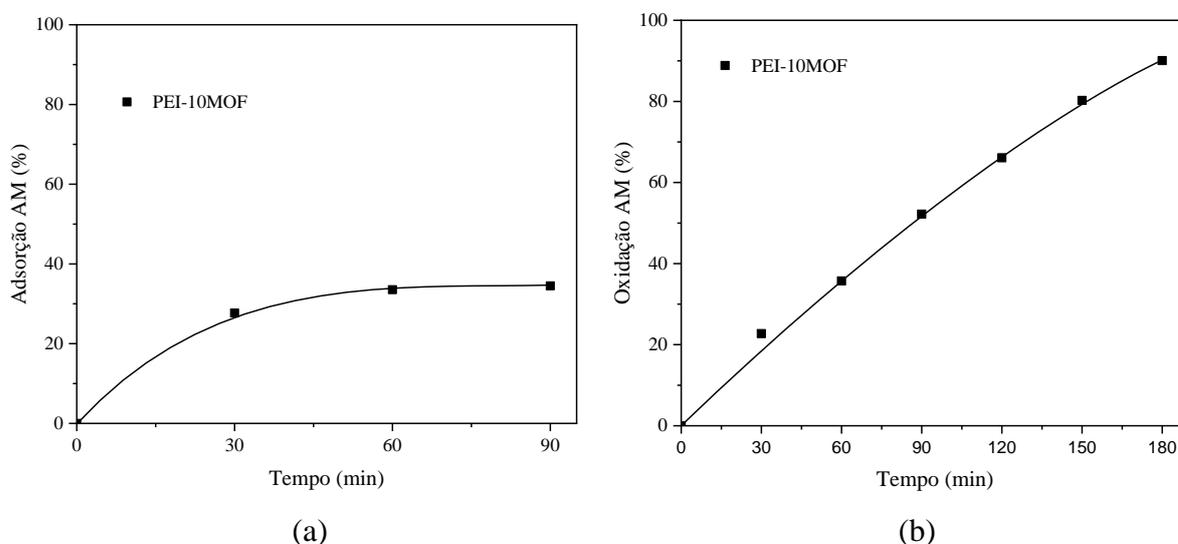
c) Após oxidação de 96,5%

Fonte: autoria própria, 2025

5.4.3 Sistema de filtração para remoção do corante azul de metileno

Devido à alta permeabilidade da membrana PEI-10MOF ($12.023,31 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$) e à sua elevada taxa de remoção do AM (96,5%), foram realizados ensaios de adsorção e oxidação em um sistema de filtração com o objetivo de avaliar a viabilidade de aplicação da membrana em processos de tratamento. Esses ensaios visaram simular condições práticas de operação e verificar o desempenho da membrana em um sistema contínuo. Os gráficos obtidos no processo de filtração foram representados na Figura 42.

Figura 42 - Cinética de (a) adsorção e (b) oxidação do AM para membrana PEI-10MOF no sistema de filtração



A taxa de adsorção do AM foi igual a 34,5% e de oxidação igual a 90,1%. Os valores também foram próximos aos ensaios realizados com a membrana inteira (adsorção 28,2% e oxidação 96,5%), indicando novamente que a MOF pode estar depositada na superfície da membrana, uma vez que mesmo a solução de AM permeando a membrana, não se teve mudança

significativas nos valores. Assim, a média de adsorção dos ensaios realizados foram de 32,0% e a média de oxidação foi de 84,4%.

Os testes de filtração foram realizados sem a necessidade de pressão externa para promover a passagem da solução. Esse resultado indica uma aplicabilidade econômica e viável, uma vez que a operação sem pressão pode reduzir os custos de manutenção do sistema, tornando o processo mais eficiente do ponto de vista energético e econômico.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou a viabilidade de obtenção de membranas híbridas contendo o polímero base polieterimida (PEI) impregnada com redes metalorgânicas (MOFs) à base de ferro e ácido tereftálico, destinadas ao tratamento de efluentes contendo o corante modelo azul de metileno. As membranas foram sintetizadas via técnica de inversão de fase. A MOF-FeBDC sintetizada apresentou características estruturais adequadas e compatíveis para sua incorporação nas membranas, contribuindo para melhorias significativas nas propriedades hidrofílicas, na permeabilidade hidráulica e na eficiência de remoção do corante.

As análises realizadas, incluindo espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TG), confirmaram a obtenção da MOF e sua presença efetiva nas membranas híbridas.

A análise superficial com microscópio de bolso permitiu observar a distribuição da MOF-FeBDC superfície superior da membrana e a presença de protruções na parte inferior das membranas. Identificou-se ausência de protruções na PEI-0MOF, enquanto as membranas híbridas, especialmente a PEI-10MOF, apresentaram uma textura com maior presença dessas protruções.

A avaliação de retenção nominal com albumina bovina (BSA) revelou uma rejeição superior a 95% para a membrana PEI-0MOF, indicando sua classificação como membrana de ultrafiltração. Em contrapartida, as membranas híbridas PEI-3MOF, PEI-5MOF e PEI-10MOF não apresentaram rejeição à proteína, sendo classificadas como membranas de microfiltração.

Os ensaios de adsorção do azul de metileno mostraram que a PEI-0MOF teve uma adsorção média de 32,6%, enquanto a PEI-3MOF apresentou apenas 5,5%, seguida pela PEI-5MOF com 11,6% e pela PEI-10MOF com 32,1%. Já nos ensaios de oxidação, a PEI-3MOF atingiu uma oxidação média de 10,1%, a PEI-5MOF de 22,1% e a PEI-10MOF obteve a maior eficiência, com 84,4%.

A membrana com maior concentração de MOF (PEI-10MOF) apresentou os melhores resultados, com oxidação de 96,5% do azul de metileno no ensaio com a membrana inteira, ângulo de contato reduzido (25,0°) e elevada permeabilidade hidráulica (12.023 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹), evidenciando o impacto positivo da adição da MOF na matriz polimérica.

Os resultados obtidos confirmam o potencial promissor das membranas híbridas para aplicações no tratamento de efluentes, contribuindo para o avanço de tecnologias limpas e sustentáveis.

REFERÊNCIAS

ABD EL-GHAFFAR, M. A.; TIEAMA, Hossam A. A review of membranes classifications, configurations, surface modifications, characteristics and Its applications in water purification. **Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 2, n. 2, p. 57-82, 2017.

ADANE, Teshale; ADUGNA, Amare Tiruneh; ALEMAYEHU, Esayas. Textile industry effluent treatment techniques. **Journal of Chemistry**, v. 2021, n. 1, p. 1-14, 2021.

ALQAHEEM, Yousef; ALOMAIR, Abdulaziz. Recent developments in polyetherimide membrane for gas separation. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 66, n. 12, p. 1738-1744, 2019

ARMOA, Marcelo Henrique; JUNIOR, Miguel Jafelicci. Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. **Ciência & Tecnologia**, v. 2, n. 1, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO (ABIT). **Perfil do Setor**. São Paulo, 2024. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>.

BAKER, Richard W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

BALARAK D; JAAFARI J; HASSANI G; MAHDAVI Y; TYAGI I; AGARWAL S; GUPTA VK. The use of low-cost adsorbent (Canola residues) for the adsorption of methylene blue from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Colloids and Interface Science Communications**, v. 7, p. 16–19, 2015.

BARA, Dominic et al. Exploring and expanding the Fe-terephthalate metal–organic framework phase space by coordination and oxidation modulation. **Materials Horizons**, v. 8, n. 12, p. 3377-3386, 2021. DOI: 10.1039/d1mh01663f

BHUYAN, Anindita; AHMARUZZAMAN, Md. Recent advances in MOF-5-based photocatalysts for efficient degradation of toxic organic dyes in aqueous medium. **Next Sustainability**, v. 3, p. 100016, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nxsust.2023.100016>

CARRASCO, Sergio. Metal-organic frameworks for the development of biosensors: a current overview. **Biosensors**, v. 8, n. 4, p. 92, 2018.

CEVALLOS-MENDOZA, Jaime et al. Removal of contaminants from water by membrane filtration: a review. **Membranes**, v. 12, n. 6, p. 570, 2022.

CHERNOMOROVA, Maria A. et al. The Use of Copper Terephthalate for the Determination and Separation of Organic Dyes via Solid-Phase Extraction with Spectrophotometric Detection. **Applied Sciences**, v. 13, n. 5, p. 3063, 2023.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº375, 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente, 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº430, 13 de maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente, 2011.

COSTA, José Arnaldo Santana et al. Membranas Poliméricas. In: **Nanotecnologia Aplicada a Polímeros**. Blucher Open Access, 2022. p. 233-274.

DAS, Chandan; GEBRU, Kibrom Alebel. **Polymeric membrane synthesis, modification, and applications**: electro-spun and phase inverted membranes. Broken Sound Parkway NW, Suite 30: CRC Press, 2018.

DENG, Yuying et al. Metal-organic framework membranes: Recent development in the synthesis strategies and their application in oil-water separation. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, p. 127004, 2021.

DIVAKAR, Swathi; PADAKI, Mahesh; BALAKRISHNA, R. Geetha. Review on Liquid–Liquid Separation by Membrane Filtration. **Acs Omega**, v. 7, n. 49, p. 44495-44506, 2022.

DONKADOKULA, Naresh Yadav et al. A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques. **Reviews in environmental science and bio/technology**, v. 19, p. 543-560, 2020.

DUAN, Chao et al. Facile synthesis of Ag NPs@ MIL-100 (Fe)/guar gum hybrid hydrogel as a versatile photocatalyst for wastewater remediation: Photocatalytic degradation, water/oil separation and bacterial inactivation. **Carbohydrate polymers**, v. 230, p. 115642, 2020.

DUAN, Cuijia et al. Enhanced gas separation properties of metal organic frameworks/polyetherimide mixed matrix membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 17, 2014.

EDEBALI, Serpil. Synthesis and characterization of MIL-101 (Fe) as efficient catalyst for tetracycline degradation by using NaBH₄: Artificial neural network modeling. **Applied Surface Science Advances**, v. 18, p. 100496, 2023.

ELRASHEEDY, Asmaa et al. Metal organic framework based polymer mixed matrix membranes: Review on applications in water purification. **Membranes**, v. 9, n. 7, p. 88, 2019.

ELTAWEIL, Abdelazeem S. et al. Efficient removal of toxic methylene blue (MB) dye from aqueous solution using a metal-organic framework (MOF) MIL-101 (Fe): Isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **Desalin. Water Treat**, v. 189, p. 395-407, 2020.

ENIOLA, Jamiu O. et al. A review on conventional and advanced hybrid technologies for pharmaceutical wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 356, p. 131826, 2022.

FENG, Han et al. Hybrid ultrafiltration membranes based on PES and MOFs@ carbon quantum dots for improving anti-fouling performance. **Separation and Purification Technology**, v. 266, p. 118586, 2021.

FERREIRA, E. S. B. et al. Hollow fiber membranes of several materials and their applications. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 1, 2021.

FREM, Regina CG et al. Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials. **Química Nova**, v. 41, p. 1178-1191, 2018.

GAYATRI, Rianya et al. Preparation and characterization of PVDF–TiO₂ mixed-matrix membrane with PVP and PEG as pore-forming agents for BSA rejection. **Nanomaterials**, v. 13, n. 6, p. 1023, 2023.

GECGEL, Cihan et al. Comparison of MIL-101 (Fe) and amine-functionalized MIL-101 (Fe) as photocatalysts for the removal of imidacloprid in aqueous solution. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 16, p. 1735-1748, 2019.

GELDE, Lourdes; CUEVAS, Ana Laura; BENAVENTE, Juana. Influence of pore-size/porosity on ion transport and static BSA fouling for TiO₂-covered nanoporous alumina membranes. **Applied Sciences**, v. 11, n. 12, p. 5687, 2021.

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

GOUVEIA, Julia E. S.; DATE, Isabelle; ANIZELLI, Pedro R. Remoção de Azul de Metileno e Remazol Vermelho por Biossorção em Pericarpo de Grão de Milho. **Revista Virtual de Química**, v. 16, n. 3, 2024.

GUO, Huaisu et al. Enhanced catalytic activity of MIL-101 (Fe) with coordinatively unsaturated sites for activating persulfate to degrade organic pollutants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 17194-17204, 2020.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P. E NÓBREGA, R. Processos de separação por membranas, Escola piloto de engenharia química, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro - RJ. 2006.

HE, Yuantao et al. Preparation and characterization of a novel positively charged composite hollow fiber nanofiltration membrane based on chitosan lactate. **RSC advances**, v. 9, n. 8, p. 4361-4369, 2019.

HUANG, Xinyu et al. MOF-like 3D graphene-based catalytic membrane fabricated by one-step laser scribing for robust water purification and green energy production. **Nano-Micro Letters**, v. 14, n. 1, p. 174, 2022.

INLAB. Albumina bovina fracionada, V, segundo o método de Coomassie G-250 (padrão). 2021. Disponível em: <https://cdn.media.inlab.ind.br/uploads/2021/01/1870-ALBUMINA-BOVINA-FRACAO-V-SEGUNDO-COHNGRAU-PADRAO.pdf>.

JUN, Byung-Moon et al. Applications of metal-organic framework based membranes in water purification: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 247, p. 116947, 2020.

KHAN, Idrees et al. Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. **Water**, v. 14, n. 2, p. 242, 2022.

KANG, Zixi; FAN, Lili; SUN, Daofeng. Recent advances and challenges of metal–organic framework membranes for gas separation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 21, p. 10073-10091, 2017.

KARAMI, Kazem et al. An investigation on MIL-101 Fe/PANI/Pd nanohybrid as a novel photocatalyst based on MIL-101 (Fe) metal–organic frameworks removing methylene blue dye. **Journal of Molecular Structure**, v. 1231, p. 130007, 2021.

KARMAKAR, Sankha; ROY, Debashis; DE, Sirshendu. Multicomponent transport model-based scaling up of long-term adsorptive filtration of MOF incorporated mixed matrix hollow fiber membrane: Treatment of textile effluent. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, p. 125103, 2021.

KESKIN, Basak et al. Pilot and full-scale applications of membrane processes for textile wastewater treatment: A critical review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, p. 102172, 2021.

KOLOTI, Lebohang E. et al. Laccase-immobilized dendritic nanofibrous membranes as a novel approach towards the removal of bisphenol A. **Environmental Technology**, v. 39, n. 3, p. 392-404, 2018.

LALIA, Boor Singh et al. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. **Desalination**, v. 326, p. 77-95, 2013.

LALNUNHLIMI, Sylvine; KRISHNASWAMY, Veenagayatri. Descoloração de corantes azo (Direct Blue 151 e Direct Red 31) por consórcio de bactérias moderadamente alcalofílicas. **Revista brasileira de Microbiologia**, v. 47, p. 39-46, 2016.

LIN, Haibo et al. Prussian blue/PVDF catalytic membrane with exceptional and stable Fenton oxidation performance for organic pollutants removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 273, p. 119047, 2020.

LIN, Rijia et al. Metal organic framework based mixed matrix membranes: An overview on filler/polymer interfaces. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 2, p. 293-312, 2018.

LIU, Yong; WANG, Jianlong. Multivalent metal catalysts in Fenton/Fenton-like oxidation system: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 466, p. 143147, 2023.

LOPEZ, Virginia et al. Improvement of the mechanical and flame-retardant properties of polyetherimide membranes modified with Graphene oxide. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 58, n. 11, p. 1170-1177, 2019.

RAMOS, André Luis Dantas; TANASE, Stefania; ROTHENBERG, Gadi. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v. 37, p. 123-133, 2014.

MADHAV, Sughosh et al. A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. **Environmental Quality Management**, v. 27, n. 3, p. 31-41, 2018.

MARTINS, Poliana Vicente. **Síntese e Caracterização de Membranas Híbridas contendo MOF de cobre com potencial uso no tratamento de efluentes**. 2022. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Produtos e Processos) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.

MOUSAVI, Seyed Abouzar et al. Surface modified porous polyetherimide hollow fiber membrane for sweeping gas membrane distillation of dyeing wastewater. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 610, p. 125439, 2021.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.

OLADOYE, Peter Olusakin et al. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results in Engineering**, v. 16, p. 100678, 2022.

PIRES, Jaqueline Silva Evangelista. **Aplicação de MOF de Ferro e ácido tereftálico na remoção de fármacos em efluentes aquosos**. 2022. Dissertação (Mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.

PORTO, Cássia Gisele Dias et al. Processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis aplicáveis ao arranjo produtivo local de confecções do Agreste Pernambucano. **Research, Society and Development**, v. 13, n. 1, p. e11013144840-e11013144840, 2024.

QING, Weihua et al. Functional catalytic membrane development: A review of catalyst coating techniques. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 282, p. 102207, 2020.

REN, Yi et al. MIL-PVDF blend ultrafiltration membranes with ultrahigh MOF loading for simultaneous adsorption and catalytic oxidation of methylene blue. **Journal of hazardous materials**, v. 365, p. 312-321, 2019.

ROMERO-MANGADO, Jaione *et al.* Flux recovery of a forward osmosis membrane after a fouling process. **International Conference on Environmental Systems**, [S. l.: s. n.], 2016.

SALEH, Tawfik Abdo; GUPTA, Vinod Kumar. **Nanomaterial and polymer membranes: synthesis, characterization and applications**. Elsevier, 2016

SANDOVAL-OLVERA, Ivette G. et al. Surface modification of polyethersulfone membranes with goethite through self-assembly. **Desalin. Water Treat**, v. 65, p. 199-207, 2017.

SANTOS, Alana M. dos; HABERT, Alberto C.; FERRAZ, Helen C. Polyetherimide/polyvinylpyrrolidone hollow-fiber membranes for use in hemodialysis. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 4, p. 1645-1652, 2020.

SATHYA, K. et al. A comprehensive review on comparison among effluent treatment methods and modern methods of treatment of industrial wastewater effluent from different sources. **Applied Water Science**, v. 12, n. 4, p. 70, 2022.

SHAKLY, Mohamed et al. New insights into the selective adsorption mechanism of cationic and anionic dyes using MIL-101 (Fe) metal-organic framework: Modeling and interpretation of physicochemical parameters. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 247, p. 103977, 2022.

SHU, Lun et al. A thin and high loading two-dimensional MOF nanosheet based mixed-matrix membrane for high permeance nanofiltration. **Journal of membrane science**, v. 603, p. 118049, 2020.

SIDDIQUE, Tawsif; DUTTA, Naba K.; CHOUDHURY, Namita Roy. Mixed-matrix membrane fabrication for water treatment. **Membranes**, v. 11, n. 8, p. 557, 2021.

SLAMA, Houda Ben et al. Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods. **Applied Sciences**, v. 11, n. 14, p. 6255, 2021.

TRINH, Dai Xuan; TRAN, Thuy Phuong Nhat; TANIIKE, Toshiaki. Fabrication of new composite membrane filled with UiO-66 nanoparticles and its application to nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 177, p. 249-256, 2017.

SOUZA, Raquel Ianine Lima. **Uso de processos de separação por membrana aplicado a efluente de lavanderia de jeans para fins de reuso**. 2023. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Produtos e Processos) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2023.

WU, Tongrong; PRASETYA, Nicholaus; LI, Kang. Recent advances in aluminium-based metal-organic frameworks (MOF) and its membrane applications. **Journal of Membrane Science**, v. 615, p. 118493, 2020.

XAVIER, Cinthia Sany França et al. Secagem e avaliação do bagaço de cana de açúcar como adsorvente de corantes têxteis presentes em soluções aquosas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, p. e12937, 2021.

YU, Shujun et al. Recent advances in metal-organic framework membranes for water treatment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 800, p. 149662, 2021.

YUSUF, V. Foziya; MALEK, Naved I.; KAILASA, Suresh Kumar. Review on metal–organic framework classification, synthetic approaches, and influencing factors: applications in energy, drug delivery, and wastewater treatment. **ACS omega**, v. 7, n. 49, p. 44507-44531, 2022.