

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
(CEFET-MG)

Departamento de Química

Yasmin Gonçalves Souza Rezende

MEMBRANAS HÍBRIDAS À BASE DE POLIETERIMIDA E ÓXIDO DE FERRO PARA  
APLICAÇÃO EM REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Belo Horizonte (MG)

2025

YASMIN GONÇALVES SOUZA REZENDE

Membranas híbridas à base de Polieterimida e óxido de ferro para aplicação em  
remoção de contaminantes emergentes

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado como requisito parcial para a  
obtenção do título de Bacharel em Química  
Tecnológica.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Raquel Vieira  
Mambrini

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Luzia Sergina  
de França Neta

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ser base, força e suporte para mim durante essa jornada, pelos livramentos e restauração da minha saúde.

Aos meus pais, Marcos e Andreia, e meu irmão, Rafael, por todo afeto e por me ajudarem a transpor todas as dificuldades durante a graduação. Ao meu namorado, Breno, pelo apoio constante, compreensão e parceria.

Às minhas orientadoras Prof<sup>ta</sup> Dra<sup>a</sup> Raquel Mambrini e Prof<sup>ta</sup> Dra<sup>a</sup> Luzia Sergina, pela paciência e atenção que dedicaram ao meu trabalho e pela excepcional orientação, as considerações de vocês enriqueceram grandemente esse trabalho. Agradeço também por me concederem a minha primeira oportunidade no Programa de Iniciação Científica do CEFET-MG.

A todos os professores do Departamento de Química do CEFET-MG por seus valiosos ensinamentos, em especial ao querido Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Márcio Silva Basílio por seu incentivo e torcida desde o primeiro semestre de curso.

Aos colegas e amigos do Grupo de Catálise e Processos Tecnológicos, foi uma honra dividir a bancada com pesquisadores tão talentosos e comprometidos como vocês. Aos colegas e amigos da graduação pela parceria durante o nosso curso.

## RESUMO

O impacto da poluição por contaminantes emergentes tem chamado atenção das autoridades de saúde pública e da comunidade científica, pois cada vez mais tem-se verificado a presença desses poluentes nas águas residuais e de abastecimento no Brasil e no mundo. Para atenuar esse problema, os Processos de Separação por Membranas (PSM) são uma alternativa ao tratamento de água comum e tem potencial de remoção desses contaminantes. A fim de aumentar a eficiência desse processo de separação, é possível combinar a essas membranas materiais de origem inorgânica, que conferem novas propriedades como resistência mecânica e química e aumento do caráter hidrofílico, favorecendo a permeação de solutos de interesse pela membrana. Os óxidos de ferro nanoparticulados possuem potencial de adsorção de contaminantes e atuação em processos catalíticos. Assim, o presente trabalho aplicou métodos de síntese hidrotermal para a obtenção de óxidos de ferro nanoparticulados para combiná-los a matriz polimérica de membranas e aplicá-las na remoção de diclofenaco, um farmoquímico classificado como contaminante emergente. A caracterização do óxido sintetizado indicou por meio de DRX a presença de óxidos de ferro do tipo maghemita e hematita além de TGA e FTIR que confirmaram a presença dos polímeros e dos óxidos de ferro na membrana. Em relação a performance dessas membranas, os ensaios de permeabilidade hidráulica e rejeição a albumina bovina (BSA) apresentaram as maiores taxas para a membrana de concentração intermediária de óxido. O ângulo de contato evidenciou que quanto maior a carga de óxido na matriz polimérica, melhor a molhabilidade na superfície da membrana, demonstrando que o óxido influencia no caráter hidrofílico das membranas. A aplicação na remoção de diclofenaco exibiu taxas de remoção mais altas para os ensaios de oxidação do que de adsorção do contaminante, sendo as maiores remoções realizadas pelas membranas com óxido, atestando a influência de tais partículas inorgânicas no processo de separação empregado.

**Palavras-chave:** óxidos de ferro, maghemita, hematita, membranas, processos, separação, diclofenaco, remoção

## ABSTRACT

The pollution impact made by emerging contaminants has been calling out of attention from public health authorities and scientific community, since the presence of this pollutants is persistent in wastewater and supply water. In order to mitigate this problem, membrane separation processes have been applied to improve usual water treatment through their removal capacity of these type of contaminants. Besides it is possible to unite these membranes with inorganic materials wich add new properties as mechanical and chemical resistance and the increase of hydrophilic character, as well favoring solute permeation through membrane. Iron oxide are options also with adsorption contaminants potential and application in catalytic processes. This work applied hydrothermal synthesis method to combine its oxides with polymeric membrane structures based in Polieterimide and apply this material in diclofenac removal, a farmochemical classified as emerging contaminant. The XRD, FTIR and TGA analysis showed the presence of iron oxide in polymeric membrane structure, specifically maghemite and hematite. In relation to membranes performance, the hydraulic permeability and albumin rejection showed bigger results to the membrane with intermediate charge of iron oxide. Contact angle test showed that the bigger is the amount of iron oxide in membrane structur the better water spreading happens, so the iron oxide influenced the hydrophilic character of this membranes. The removal application with diclofenac showed bigger taxes of removal for oxidation tests than adsorption, and the bigger removals were performed by membranes with oxide, checking the influence of these inorganic nanoparticles in membrane separation process.

**Key words:** iron oxides, maghemite, hematite, membranes, process, separation, diclofenac, removal.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da classificação morfológica de nanomateriais. ....	4
Figura 2. Curva teórica de LaMer e Dinegar para a síntese de nanopartículas. ....	6
Figura 3. Representação esquemática dos métodos <i>top-down e bottom-up</i> . ....	6
Figura 4. Representação processo de moagem mecânica de alta energia. ....	7
Figura 5. Esquema de rota de síntese do tipo sol-gel. ....	8
Figura 6. Ilustração de uma câmara inerte para deposição química a vapor na síntese de nanomateriais à base de nióbio. ....	9
Figura 7. Imagem de reator hidrotermal. ....	10
Figura 8. Estrutura de maghemita. ....	11
Figura 9. Representação esquemática de um processo de separação por membrana. ....	13
Figura 10. Seção transversal de morfologias de membranas sintéticas. ....	14
Figura 11. Esquema da estrutura de uma membrana plasmática. ....	15
Figura 12. Relação do tipo de filtração com o tamanho de partícula a ser permeada. ...	16
Figura 13. Ilustração módulo de permeação tubular. ....	17
Figura 14. Gráfico comparativo entre os fenômenos de polarização de concentração e incrustação. ....	18
Figura 15. Representação esquemática membrana matriz mista. ....	19
Figura 16. Estrutura molecular diclofenaco. ....	21
Figura 17. Esquema de síntese hidrotermal. ....	23
Figura 18. Esquema do método de inversão de fases. ....	25
Figura 19. Módulo de permeabilidade hidráulica. ....	27
Figura 20. Imagem do óxido de ferro obtido com a síntese hidrotermal (a) e atraído por super ímã (b). ....	30
Figura 21. Escala de cores para óxidos de ferro. ....	31
Figura 22. Espectro FTIR do óxido de ferro. ....	32
Figura 23. Curva Termogravimétrica para o óxido de ferro obtida em ar. ....	33
Figura 24. Padrão de Difração de Raios-X para óxido de ferro. ....	33
Figura 25. Curvas de distribuição de tamanhos do diâmetro hidrodinâmico de partícula para o óxido. ....	34

Figura 26. Fotografia de MFe <sub>0%</sub> , MFe <sub>2,5%</sub> e MFe <sub>4%</sub> obtidas.....	35
Figura 27. Espectro FTIR para MFe <sub>0%</sub> , MFe <sub>2,5%</sub> e MFe <sub>4%</sub> .....	36
Figura 28. Moléculas de PEI, PVP e NMP. ....	37
Figura 29. Padrão de difração para MFe <sub>0%</sub> , MFe <sub>2,5%</sub> e MFe <sub>4%</sub> em comparação ao óxido. .....	37
Figura 30. Comparação das estruturas de hematita (a) e maghemita (b) .....	38
Figura 31. Curva Termogravimétrica para MFe <sub>2,5%</sub> e MFe <sub>4%</sub> obtida em ar.....	39
Figura 32. Classificação quanto à hidrofobicidade segundo o ângulo de contato.....	40
Figura 33. Determinação do ângulo de contato para as membranas. ....	41
Figura 34. Fluxo permeado em função da pressão para as membranas. ....	42
Figura 35. Curva de calibração para BSA. ....	43
Figura 36. Rejeição (%) de BSA em função da pressão para MFe <sub>0%</sub> , MFe <sub>2,5%</sub> e MFe <sub>4%</sub> . .....	44
Figura 37. Superfície ativa MFe <sub>0%</sub> (a) MFe <sub>2,5%</sub> (b) e MFe <sub>4%</sub> (c) com aumento de 60x....	45
Figura 38. Superfície inativa MFe <sub>0%</sub> (a) MFe <sub>2,5%</sub> (b) e MFe <sub>4%</sub> (c) com aumento de 60x. 46	
Figura 39. Superfície ativa MFe <sub>0%</sub> (a) MFe <sub>2,5%</sub> (b) e MFe <sub>4%</sub> (c) com aumento de 120x.. 46	
Figura 40. Superfície inativa MFe <sub>0%</sub> (a) MFe <sub>2,5%</sub> (b) e MFe <sub>4%</sub> (c) com aumento de 120x. .....	47
Figura 41. Cinética de adsorção de DCF para as membranas. ....	48
Figura 42. Cinética de oxidação de diclofenaco para as membranas. ....	49
Figura 43. Relação de remoção para MFe <sub>4%</sub> em quatro ciclos.....	49
Figura 44. Cinética de Remoção de diclofenaco acompanhada pela remoção do carbono orgânico total. ....	50
Figura 45. Cinética de adsorção e oxidação para MFe <sub>2,5%</sub> .....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição em massa para as soluções poliméricas.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NPs - Nanopartículas

PVD - Deposição Física a Vapor

CVD – Deposição Química a Vapor

USGS – Serviço Geológico dos Estados Unidos

MF- Microfiltração

UF – Ultrafiltração

NF – Nanofiltração

OI – Osmose Inversa

DCF – Diclofenaco

CEs – Contaminantes Emergentes

PSM – Processos de Separação por Membranas

DRX – Difração de Raios-X

TGA – Análise Termogravimétrica

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho

BSA – Albumina Sérica Bovina

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

PEI - Polietirimida

PVP – Polivinilpirrolidona

NMP - N-metil-2-pirrolidona

COT - Teor de Carbono Orgânico Total

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. OBJETIVOS .....	2
1.1.1. <i>Objetivo geral</i> .....	2
1.1.2. <i>Objetivos específicos</i> .....	2
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>3</b>
2.1. MATERIAIS NANOPARTICULADOS: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES .....	3
2.2. MATERIAIS NANOPARTICULADOS: MÉTODOS DE PREPARO .....	5
2.3. ÓXIDOS DE FERRO: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES .....	11
2.4. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS: MORFOLOGIA DE MEMBRANAS, APLICAÇÕES E LIMITAÇÕES DE PROCESSO .....	12
2.5. MEMBRANAS HÍBRIDAS: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES .....	18
2.6. O USO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES .....	20
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>22</b>
3.1. PREPARO DE ÓXIDO DE FERRO(III) .....	23
3.2. PREPARO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS .....	23
3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO E DAS MEMBRANAS .....	25
3.3.1. <i>Espectroscopia de Absorção na Região do Inframelho (FTIR)</i> .....	25
3.3.2. <i>Difração de Raios-X</i> .....	25
3.3.3. <i>Análise Termogravimétrica</i> .....	26
3.3.4. <i>Tamanho de Partícula</i> .....	26
3.3.5. <i>Ângulo de Contato</i> .....	26
3.3.6. <i>Análise superficial com microscópio de bolso</i> .....	26
3.3.7. <i>Permeabilidade Hidráulica</i> .....	27
3.3.8. <i>Rejeição a albumina bovina (BSA)</i> .....	28
3.4. APLICAÇÕES .....	28
3.4.1. <i>Teste estático de adsorção para remoção do contaminante emergente         diclofenaco</i> .....	28
3.4.2. <i>Teste de estático da oxidação para remoção do contaminante emergente         diclofenaco</i> .....	29
3.4.3. <i>Teste dinâmico para remoção do contaminante emergente diclofenaco</i> .....	29

3.4.4 Teor de Carbono Orgânico Total - COT.....	29
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>30</b>
4.1 Preparo de óxido de ferro(III).....	30
4.2 CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE FERRO .....	31
4.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) .....	31
4.2.2 Análise Termogravimétrica .....	32
4.2.3 Difração de Raios-X.....	33
4.2.4 Tamanho de partícula.....	34
4.3 PREPARO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS.....	35
4.4 CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS .....	36
4.4.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR) .....	36
4.4.2 Difração de Raios-X.....	37
4.4.3 Análise Termogravimétrica .....	39
4.4.4 Ângulo de Contato.....	40
4.4.5 Permeabilidade Hidráulica .....	41
4.4.6 Rejeição a albumina (BSA) .....	43
4.4.7 Análise superficial com microscópio de bolso .....	45
4.5 APLICAÇÃO.....	47
4.5.1 Testes de adsorção para remoção do contaminante emergente diclofenaco 47	
4.5.2 Teste de oxidação para remoção do contaminante emergente diclofenaco.. 48	
4.5.3 Teor de Carbono Orgânico Total - COT.....	50
4.5.5 Teste dinâmico para remoção do contaminante emergente diclofenaco .....	51
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>52</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>53</b>

## 1. Introdução

A poluição por contaminantes emergentes (CEs) é objeto de atenção da comunidade científica e tem se apresentado como um problema de saúde pública e ocupacional (Guimarães, 2025), pois já se conhece o dado alarmante que de 10 a 10.000 vezes mais CEs estão presentes nas águas do Brasil em relação as águas no continente europeu (Pescara, 2015). Essas são substâncias que, apesar de catalogadas e conhecidas, não são legisladas de maneira a prevenir a poluição. Contaminantes emergentes, são definidos pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS) como qualquer substância química de origem natural ou sintética com potencial para contaminar um ecossistema e causar efeitos ecotoxicológicos e na saúde humana, sendo esses efeitos conhecidos ou suspeitos. O aumento da concentração do farmoquímico diclofenaco e outros contaminantes emergentes nas águas de abastecimento geram intercorrências no tratamento de água feito em Estações de Tratamento de Água (ETA) comuns, já que o tratamento convencional não retém totalmente tais contaminantes (Minillo et al., 2009) e podem ser encontrados a concentrações de  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou  $\text{ng L}^{-1}$  em águas de abastecimento (Bila; Dezotti, 2007). O estudo da presença de diclofenaco nos recursos hídricos e possíveis técnicas de remoção é justificável não somente por sua ampla aplicação clínica, mas também por seu uso indiscriminado e sem prescrição médica (Silva Lima et al., 2015).

A remoção de diclofenaco e outros contaminantes emergentes pode ser realizada por meio de outras tecnologias mais avançadas de tratamento como a adsorção e processos de separação por membranas (PSM) (Fent; Weston; Caminada, 2006), técnicas não convencionais para o tratamento de água de abastecimento que funcionam como alternativa às operações já utilizadas que não são suficientes para a remoção desses CEs. As membranas são alternativas vantajosas em relação a sua capacidade de remoção de contaminantes, pois podem reter micropoluentes orgânicos e inorgânicos, metais pesados, hidrocarbonetos e sais dissolvidos e ainda recuperar os padrões de descarte de água no ambiente ou de reutilização (Goh; Wong; Ismail, 2022).

Para melhorar a eficiência dos PSM, diferentes estratégias podem ser adotadas como a associação de materiais inorgânicos em uma matriz polimérica, a fim de obter membranas de alta resistência mecânica e estabilidade térmica (Esteves; Barros-Timmons; Trindade, 2004). É possível obter benefícios em combinar nanomateriais

inorgânicos com matrizes poliméricas para melhorar propriedades físicas (Sanfelice; Pavinatto; Corrêa, 2022) dentre outras vantagens. Sabe-se também que membranas preparadas com o polímero Polieterimida (PEI) são de grande interesse para a remoção de orgânicos devido a sua alta resistência química (Brandão; Figueiredo, 2019).

Dentre as opções para integrar a matriz inorgânica em membranas híbridas, há os óxidos de ferro nanoparticulados, materiais que apresentam propriedades relevantes como maior área superficial e potencial de adsorção (Tuutijärvi et al., 2009), além de óxidos de ferro como a maghemita serem biocompatíveis, podendo ser aplicados em processos de tratamento de água e efluentes sem oferecer risco ao reuso dessa água.

## **1.1. Objetivos**

### **1.1.1. Objetivo geral**

Preparo de membranas híbridas baseadas em PEI e óxido de ferro nanoestruturado em diferentes concentrações para aplicação em remoção do contaminante emergente diclofenaco.

### **1.1.2. Objetivos específicos**

- Realizar o preparo de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) por meio do método solvotermal para a síntese de nanopartículas;
- Caracterizar esse óxido por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR), Difração de Raios-X, Termogravimetria e Tamanho de Partícula;
- A partir do óxido de ferro(III), preparar membranas híbridas de concentração 2,5% e 4% (% m/m), utilizando o polímero Polieterimida (PEI) como base e empregando a técnica de inversão de fases;
- Caracterizar as membranas por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR), Difração de Raios-X; Termogravimetria; Ângulo de contato e análise superficial com microscópio de bolso;
- Avaliar o desempenho das membranas híbridas a partir de testes de compactação para definição de sua permeabilidade hidráulica e Rejeição a Albumina Bovina (BSA);

- Empregar tais membranas híbridas em processos de remoção de diclofenaco, por meio de testes cinéticos estáticos e dinâmicos de adsorção e oxidação.
- Acompanhar a cinética de remoção do diclofenaco por medidas de carbono orgânico total (TOC).

## **2. Revisão da literatura**

### **2.1. Materiais nanoparticulados: propriedades e aplicações**

Richard Feynman, lavrado com o prêmio Nobel de física do ano de 1965 foi pioneiro em utilizar o conceito de nanômetro, para descrever partículas pequenas, e a medir, com microscópio, partículas com dimensões inseridas na escala nanométrica (Hulla; Sahu; Hayes, 2015). O termo foi popularizado posteriormente pelo engenheiro japonês Noro Taniguchi. Nanomateriais são uma classe de materiais os quais possuem ao menos uma de suas três dimensões situadas na faixa de 1 a 100 nanômetros, isto é  $10^{-9}$  m, sendo o nanômetro a bilionésima parte do metro.

Tais nanomateriais apresentam ganho de novas propriedades ópticas, eletrônicas, químicas ou magnéticas (Sanfelice; Pavinatto; Corrêa, 2022), além do aumento da área superficial e até mesmo a atividade catalítica (Lu et al., 2021) ou magnética frente ao material em tamanho volumétrico. Nesse caso, quanto maior a área superficial, maior é a possibilidade do material reagir com outros interagentes presentes no meio. Outras propriedades como ponto de fusão, absorção e emissão de luz e condutividade térmica também podem variar em escala nanométrica (Jeevanandam et al., 2018).

Frente às diferentes áreas de aplicação da nanotecnologia, a nanociência se dedica a estudar e conhecer materiais em escalas nanométricas, classificando-os de acordo com a sua morfologia, composição química, homogeneidade e tamanho.

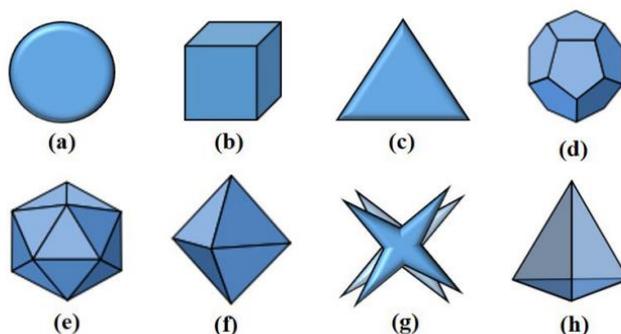
Os nanomateriais podem ter dimensões dos tipos 0D, 1D, 2D ou 3D e, sua classificação quanto a composição depende se composto por apenas um material ou um composto. Quanto à morfologia existem as categorias em acordo com o seu formato geométrico. As nanopartículas também são classificadas a depender do estado de agregação das partículas entre isométricas ou não homogêneas.

Em acordo com a sua dimensionalidade, os nanomateriais 0D são aqueles os quais as três dimensões, nos eixos x, y e z estão situadas na escala nanométrica, como por exemplo os pontos quânticos em que elétrons estão confinados nas três direções espaciais.

Materiais dessa classe são utilizados a produção e miniaturização de produtos eletrônicos (Chiquito, 2001).

Os nanomateriais 1D são do grupo de nanotubos e nanofios de diferentes materiais, já apresentando uma das três dimensões como não nanométrica. Os nanomateriais 2D, por sua vez são semelhantes a materiais lamelares, porém com duas dimensões já fora da faixa especificada. Já os nanomateriais 3D possuem mais que 100 nm em todas as suas dimensões (Fechine, 2020), mas a estrutura nanométrica de seus componentes é preservada (Sanfelice; Pavinatto; Corrêa, 2022). A morfologia é uma classificação relacionada ao formato, e no caso dos nanomateriais, têm-se esférica, cúbica, prismática, dodecaédrica, icosaédrica, octaédrica, octaipoide e tetraédrica (Figura 1). Além disso, tem-se as nanohélices, nanopilares, nanotubos, nanopirâmides, nanocubos e nanohexágonos. O formato de cada nanomaterial está relacionado com sua finalidade e aplicabilidade, sendo de origem natural ou sintética.

Figura 1. Esquema da classificação morfológica de nanomateriais.



Fonte: Fechine, 2020.

Em acordo com a sua composição, os nanomateriais são divididos em nanocompósitos ou monomaterial. Nanocompósitos possuem uma matriz na qual outro material será disperso, podendo tanto a matriz quanto o material disperso ser orgânico ou inorgânico, sendo pelo menos um dos constituintes de dimensão nanométrica (Esteves; Barros-Timmons; Trindade, 2004).

O estado de aglomeração de nanopartículas também pode variar, assim os agregados mono ou multielementares são chamados de *clusters* e são ainda menores do que as estruturas geométricas de nanopartículas.

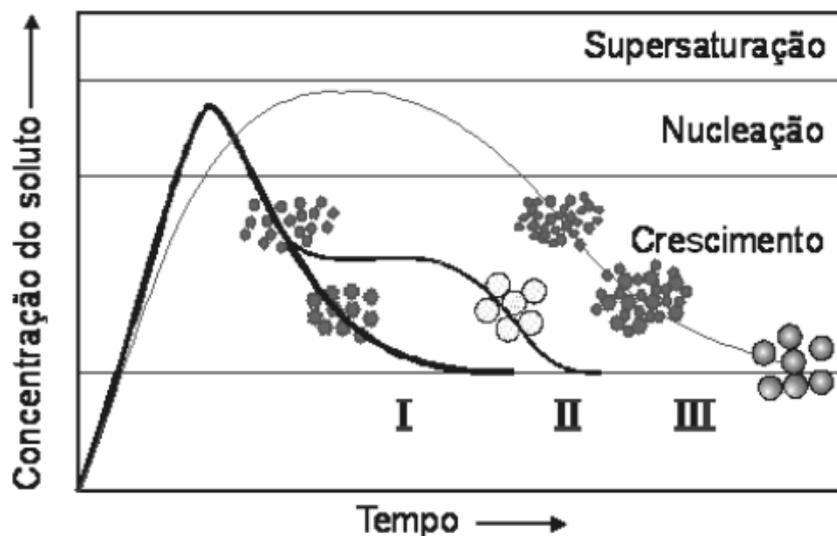
O fato de nanomateriais terem este ganho de propriedades em relação ao material em escala original permitiu o desenvolvimento de novos materiais com aplicações no

campo da medicina e da biomedicina (Deus et al., 2024; Lu et al., 2021a), na farmacologia, na indústria alimentícia (Fernandes; Filgueiras, 2008) e em processos de remediação ambiental (Bapat et al., 2016). Como ferramentas biológicas para a farmacologia destaca-se também o seu protagonismo em detecção de sequências de DNA, transporte e entrega de fármacos e vacinas (Melo et al., 2020), reparação de tecido ósseo (Keshavarz et al., 2023; Lu et al., 2021) e potencial bactericida, fungicida e antitumoral (Melo et al., 2020). Além disso, a nanotecnologia se faz presente na formulação de produtos cosméticos e obtém vantagens como a redução de efeitos adversos e liberação controlada de princípios ativos (Farias et al., 2023). Segundo essa revisão, a nanotecnologia aplicada à filtros solares oferece benefícios como a melhor penetração do produto na pele, aumentando a camada e o tempo de proteção contra a exposição a luz solar. Nesse caso, os nanomateriais substituem matérias-primas alergênicas e influenciam positivamente até mesmo no aspecto sensorial do produto, agradando o mercado consumidor.

## **2.2. Materiais nanoparticulados: métodos de preparo**

A curva teórica de LaMer e Dinegar (Figura 2) desenvolvida em 1950 é uma representação da nucleação e crescimento das nanopartículas durante o processo de síntese. Primeiro, ocorre a redução de metais ou decomposição de complexos de coordenação e, em seguida, o meio é supersaturado pela agregação de átomos, gerando os *clusters* que formam o núcleo. LaMer e Dinegar afirmam que cada núcleo irá gerar uma nanopartícula. Há também teorias não clássicas que levam em conta fatores como a anexação orientada entre nanopartículas e as forças envolvidas nesse direcionamento.

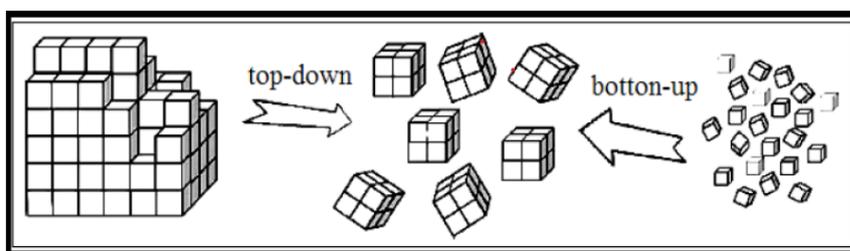
Figura 2. Curva teórica de LaMer e Dinegar para a síntese de nanopartículas.



Fonte: Mamani, 2009.

Existem rotas sintéticas definidas pela nanociência para a obtenção de nanomateriais que irão depender da composição, das condições de reação e de sua aplicabilidade. Essas rotas são divididas em *top-down* e *bottom-up*, classificação na qual os métodos *top-down* tem a origem em partículas maiores até a obtenção de nanomateriais enquanto os métodos *bottom-up* são construídos a partir de átomos, isto é, moléculas menores ou menos complexas (Figura 3) (Erculano et al., 2020; Fachine, 2020; Sanfelice; Pavinatto; Corrêa, 2022; Santos, 2015).

Figura 3. Representação esquemática dos métodos *top-down* e *bottom-up*.

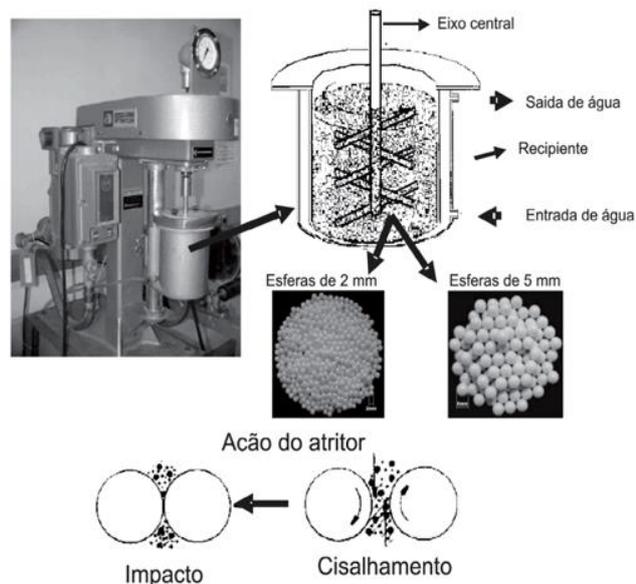


Fonte: Navarro, 2013.

Dentre os métodos *top-down*, há a moagem mecânica (Navarro, 2013) e a deposição física a vapor enquanto entre os métodos *bottom-up* existe o sol-gel, a deposição química a vapor, o solvotermal e coprecipitação (Tabela 1).

A moagem mecânica é um método *top-down* por meio do qual o material sofre a redução de tamanho a partir do impacto de forças mecânicas aplicadas sobre ele, como impacto ou cisalhamento gastando uma quantidade significativa de energia para que o material atinja as dimensões em escala nanométrica ao final do processo (Erculano et al., 2020; Navarro, 2013). A moagem mecânica pode ser realizada em moinhos nos quais ocorre o choque das esferas com o material processado anteriormente (Figura 4) e não apenas o atrito do moinho para que seja obtido o nanomaterial (Carreño et al., 2008).

Figura 4. Representação processo de moagem mecânica de alta energia.



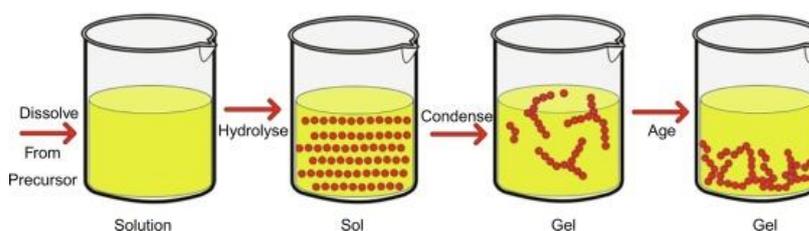
Fonte: Carreño et al., 2008

A deposição física a vapor é um método *top-down* no qual o material sólido é vaporizado por calor e recondensado sobre a superfície do receptor formando um filme fino (OHRING, 1992). O material é inserido num tubo dentro de um forno sob determinada temperatura, em contato com um gás de arraste, o vapor gerado é transportado e é depositado no material (Navarro, 2013; Holmberg, Matthews, 1994).

O método sol-gel é do tipo *bottom-up* que caracteriza uma rota de síntese em que ocorre a transição do sistema *sol* para o sistema *gel*, no qual *sol* é uma dispersão de nanopartículas em um fluido enquanto o termo *gel* é uma estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas, que tipicamente retém líquidos em seus vácuos/interstícios (Alfaya; Kubota, 2002). Os sóis são preparados a partir de sais precursores metálicos solúveis em solução alcoólica e pouco solúveis em água, e a

polimerização se inicia com a adição de água na fase sol (Ferrari et al., 2019). Em seguida, acontece a hidrólise e a condensação de moléculas precursoras em meio aquoso (Ferreira; Rangel, 2009) (Figura 5). Geralmente esses precursores são sais inorgânicos ou alcoóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após as reações de hidrólise desses precursores, ocorre a condensação das espécies hidratadas formando cadeias de polímeros ou partículas coloidais (Alfaya; Kubota, 2002; Hiratsuka; Santilli; Pulcinelli, 1994). Com isso, o gel úmido é desidratado, envelhecido e seco em estufa e posteriormente calcinado, gerando um pó sólido denso (Lenza; Vasconcelos, 2002) (Figura 11).

Figura 5. Esquema de rota de síntese do tipo sol-gel.

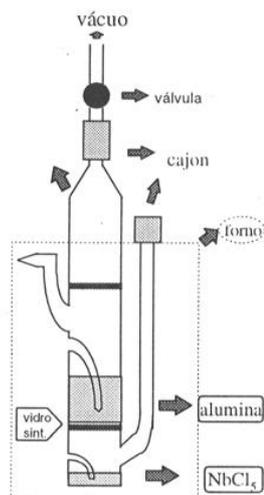


Fonte: J. Fick, 2011.

A deposição química a vapor é outro método do *bottom-up* realizado em uma câmara inerte, geralmente de forma tubular, sob baixa pressão e aquecimento em altas temperaturas (acima de 800 °C), provocando a sublimação e reação do vapor gerado com o material substrato (Figura 6). Gases contendo o material substrato que receberá as partículas depositadas são inseridos nessa câmara e condensam até o substrato formando uma camada de deposição (Holmberg; Matthews, 1994).

Após essa deposição ocorre uma hidrólise sob fluxo de ar sintético e saturação de água aquecida até a liberação de todo o vapor ácido formado eventualmente (Silva et al., 1998). É comum que sejam adicionados a esse sistema, catalisadores para acelerar o processo reacional (Navarro, 2013).

Figura 6. Ilustração de uma câmara inerte para deposição química a vapor na síntese de nanomateriais à base de nióbio.



Fonte: SILVA et al., 1998 (a).

A síntese solvotermal é um método *top down* e pode ser definida como qualquer reação heterogênea que ocorra na presença de água, sob condições de alta pressão e temperatura, para a obtenção de materiais de elevada pureza, cristalinidade e homogeneidade (Byrappa; Adschiri, 2007; Yan Y. Xi; Yan F. Hsu; Wai K. Chan, 2007). Esse processo apresenta inúmeras vantagens, principalmente associadas à utilização da água como solvente e ao controle da morfologia das partículas sintetizadas. Como o solvente utilizado é a água, uma substância abundante, de baixo custo, não-tóxica e termodinamicamente estável, o processo hidrotermal torna-se sustentável e ambientalmente favorável (Moissant, 1893). Além disso, a água pode ser facilmente removida do produto, por simples secagem em estufa.

A reação hidrotermal tem uma taxa de reação aumentada mais de  $10^3$  vezes em relação às reações convencionais e produz materiais com distribuições homogêneas de tamanho de partícula, de alto rendimento, além de permitir o controle da morfologia dessas partículas (Adair; Suvaci, 2001; Hayashi; Hakuta, 2010). Esse controle da morfologia das partículas é o que torna a síntese hidrotermal tão interessante e empregada para a obtenção de diversos materiais nanoestruturados. Estudos apontam que a morfologia das nanoestruturas pode ser controlada por meio da temperatura, da composição química e do pH da solução, bem como por meio da utilização de surfactantes ou modificadores de crescimento.

Essa síntese é realizada em um reator hidrotermal ilustrado na Figura 7, feito de aço inoxidável. Os reagentes envolvidos nessa rota são o precursor do material, um solvente e um direcionador. Como mencionado anteriormente, pode-se acrescentar aos reagentes, surfactantes ou modificadores de crescimento para a obtenção de uma morfologia específica. Geralmente, o reator hidrotermal é colocado em estufa, com temperatura externa controlada. Exemplos de partículas que podem ser obtidas por esse método incluem óxidos de ferro (Jayanthi et al., 2015), óxidos de cério (Erculano et al., 2020; Singh; Lo, 2018), além de cobalto, níquel e ferritas nanoparticulados (Lu et al., 2021). Obteve-se também partículas dopadas de Itérbio (Yb), Érbio (Eb) e Túlio (Tm) (Pang et al., 2011), elementos pertencentes à série dos lantanídeos na tabela de classificação periódica dos elementos.

Figura 7. Imagem de reator hidrotermal.



Fonte: WT Indústria, 2018.

Por fim, a coprecipitação é um método *top down* que utiliza da precipitação de materiais, a princípio, solúveis no meio, permitindo a sua separação por lavagem e centrifugação, inclusive quando estão muito diluídos (Linhares, 2014). Em geral, os precursores são sais metálicos hidratados mediante a presença de algum aditivo e outros reagentes corretores de pH do meio reacional. Na rota por coprecipitação de Magdalena et al., 2018 para a síntese de nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) funcionalizadas com EDTA em atmosfera inerte com gás nitrogênio para prevenção de oxidação do sal precursor. Após a adição de um reagente alcalino concentrado, espera-se a precipitação de material sólido que pode ser separado pelos métodos convencionais.

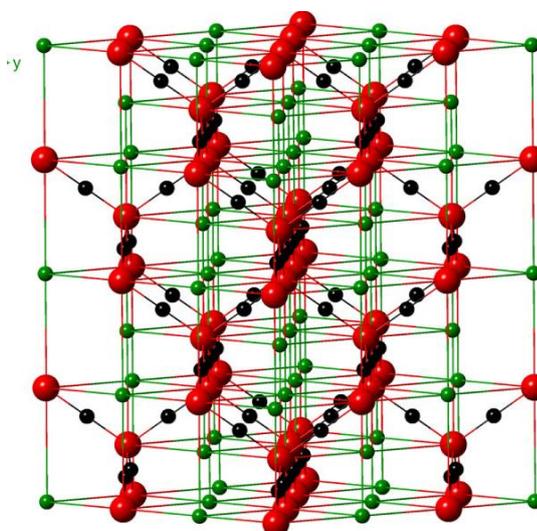
## 2.3 Óxidos de ferro: propriedades e aplicações

Os óxidos de ferro são minerais do elemento ferro, podendo ser encontrados de maneira natural na crosta terrestre ou preparados sinteticamente por rotas de síntese diversas. Os principais minérios de ferro que ocorrem naturalmente são a hematita, goethita e a magnetita (Oliveira; Fabris; Pereira, 2013).

O preparo sintético e artificial desses óxidos para além da sua disponibilidade comercial se justifica pela possibilidade de controle da morfologia e tamanho de partícula além de obter óxidos que não são encontrados na natureza facilmente e em larga escala. O emprego dos parâmetros de controle durante as rotas de síntese permite a obtenção de propriedades importantes para aplicações desses óxidos de ferro em processos catalíticos (Oliveira; Fabris; Pereira, 2013) ou de remoção de contaminantes (Silva; Pineda; Bergamasco, 2014).

Nesse cenário, a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Figura 8) tem a estrutura de ferrita espinélio e é ferrimagnética, apresentando também propriedades como alta resistividade elétrica, resistência a corrosão e a desgastes (Shokrollahi, 2017). A maghemita nanoestruturada possui baixa citotoxicidade, alta biocompatibilidade e propriedades magnéticas (Paresque, 2019), além de uma boa capacidade de adsorção de contaminantes, oriunda de sua grande área superficial (Chen, 2013; Tuutijärvi et al., 2009).

Figura 8. Estrutura de maghemita.



Fonte: Wu, Zhaohui, Taekyung, Chanzong, Woo-Sik, 2015.

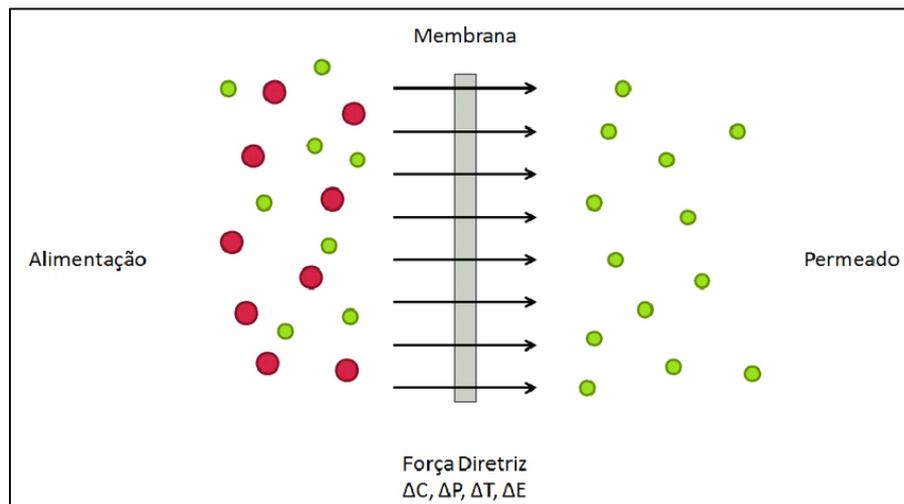
Nesse sentido, o estudo de Tuutijärvi et al., 2009 abordou o potencial de adsorção de nanopartículas de maghemita na remoção de arsênio(V), com capacidades de remoção de  $50 \frac{mg}{g}$  em águas subterrâneas contaminadas. A possibilidade do uso de nanopartículas de maghemita frente a outras técnicas de tratamento já existentes como a coagulação, a sorção e a osmose reversa tem vantagens como o menor custo operacional, menor consumo de reagentes e geração de resíduos. A remoção desse grave contaminante foi efetuada por meio da maghemita nanoestruturada tendo em vista suas propriedades de adsorção e a possibilidade de separação simples e rápida do adsorvente magnético da água tratada, tornando-a própria para o consumo.

No mesmo viés, o trabalho de Matos, (2016) observou o comportamento de nanopartículas de maghemita na remoção de  $Pb^{2+}$  encontrado em efluentes da produção de baterias de automóveis, indústria têxtil, de tinta e revestimentos e até mesmo da indústria petroquímica. A maghemita apresentou uma remoção de até 97% dos cátions de chumbo na amostra, o que possibilita, em processos de remoção em larga escala, a dispensa de mais uma operação unitária de separação no tratamento de água e efluentes.

#### **2.4. Processos de Separação por Membranas: morfologia de membranas, aplicações e limitações de processo**

Uma membrana é uma barreira semipermeável e seletiva que separa uma corrente de alimentação em duas fases (Figura 9), o permeado e o concentrado (Bezerra et al., 2014; Damiano Leite et al., 2014), e tal separação de componentes se dá pelo tamanho dos poros contidos na superfície de uma membrana. Assim, trata-se de um material poroso com capacidade para permear soluções por meio da exclusão por tamanho, tendo como características essenciais a permeabilidade e a seletividade ao transporte (Armoa; Junior, 2011).

Figura 9. Representação esquemática de um processo de separação por membrana.

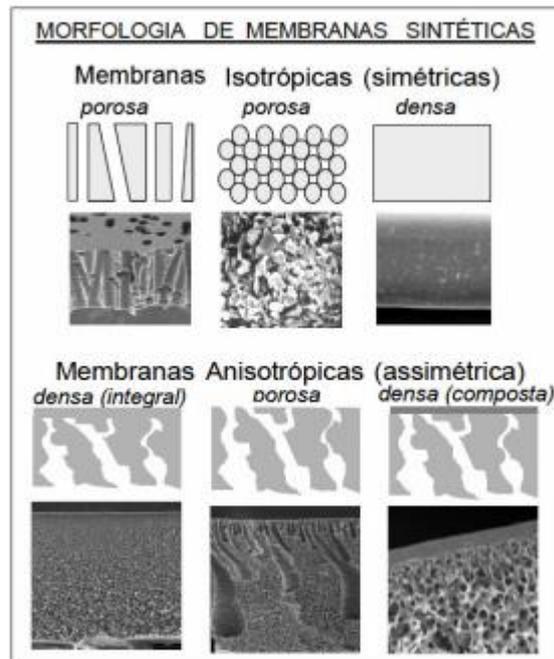


Fonte: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2023.

Membranas podem ser sintetizadas com base em materiais inorgânicos como vidro, cerâmica e metais, ou orgânicos como polímeros e macromoléculas. Os constituintes de uma membrana irão influenciar diretamente em seu custo de produção, em propriedades como a resistência química, mecânica ou térmica e na aplicabilidade da membrana para um processo de separação. Para sintetizar membranas, existem métodos como Bombardeamento e gravação, Estiramento, Sinterização e Inversão de fases, sendo a inversão de fases a técnica mais comumente utilizada para o preparo de membranas poliméricas (Medeiros et al., 2017).

As membranas sintéticas estão divididas em densas, porosas e de transporte facilitado. Essas classificações abrangem as isotrópicas (simétricas) e anisotrópicas (assimétricas) (Habert; Borges; Nobrega, 2006), podendo as membranas densas e porosas serem tanto simétricas quanto assimétricas (Figura 10).

Figura 10. Seção transversal de morfologias de membranas sintéticas.



Fonte: Sá, 2007.

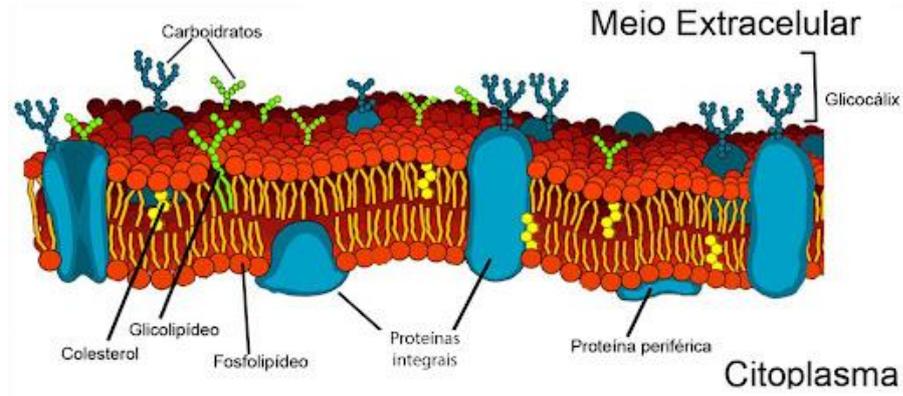
Para que transporte de uma substância por uma membrana ocorra, isto é, para que o processo de separação ocorra, é necessária a atuação de uma força motriz nesse processo, sendo a taxa de permeação da membrana ou fluxo ( $J$ ) proporcional à força motriz ( $\Delta P$ ), grandezas relacionadas matematicamente na Lei de Darcy (Equação 1) em que a área superficial é multiplicada pela força motriz para obtenção do fluxo ( $J$ ). Como força motriz, podem atuar além do diferencial de pressão ( $\Delta P$ ), o gradiente de potencial químico ( $\Delta\mu$ ), o de concentração ( $\Delta C$ ) e o de potencial elétrico ( $\Delta E$ ).

$$J = -A \cdot \Delta P \quad (\text{Eq. 1})$$

A eficácia de um Processo de Separação por Membranas (PSM) está diretamente associada também a propriedades da própria membrana, como a sua permeabilidade e seletividade. Como exemplo dessas propriedades, tem-se a membrana plasmática, uma estrutura celular que compõe as células de tecido animal e que possui permeabilidade seletiva (Lopes; Rosso, 2013). Assim, a membrana plasmática de uma célula animal controla a entrada e saída de todas as substâncias na célula (Figura 11). Para que uma substância permeie a membrana plasmática, ela deve ser transportada por meio da bicamada lipídica ou de uma proteína, os quais são constituintes da membrana plasmática (Lopes; Rosso, 2013), entrando em ação o gradiente de concentração ( $\Delta C$ ) em que o

transporte se dá do meio mais concentrado para o menos concentrado. Esse é o princípio para processos da biologia celular como a difusão celular e osmose inversa, de suma importância para a manutenção do metabolismo de organismos pluricelulares, os quais se valem das propriedades dos processos de aplicação por membranas estudadas nesse trabalho.

Figura 11. Esquema da estrutura de uma membrana plasmática.

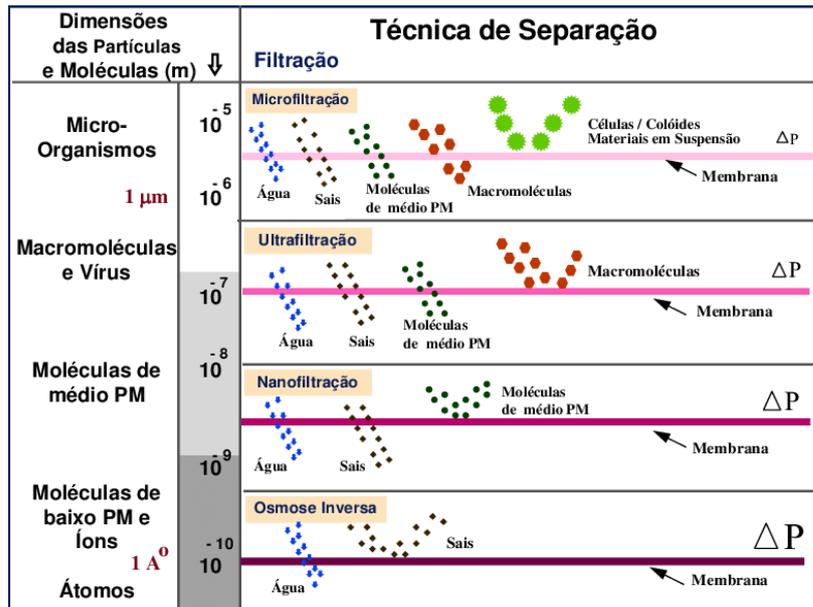


Fonte: Lima e Schadeck, 2025.

Assim, comumente o PSM utilizam a aplicação do diferencial de pressão ( $\Delta P$ ) no sistema como força motriz (Faitão et al., 2018), como a Microfiltração (MF), a Ultrafiltração (UF), a Nanofiltração (NF) e a Osmose Inversa. Para cada um desses processos é padronizado um tamanho de poro diferente da membrana (Figura 12) e, cada processo terá também o seu módulo de permeação característico. A corrente de alimentação que entra no módulo pode operar de forma frontal ou tangencial, sendo a frontal realizada perpendicular à superfície da membrana enquanto a tangencial permite que a alimentação escoe paralelamente à superfície da membrana.

Além dos processos de separação por diferencial de pressão, tem-se a separação de gases ( $\Delta C = \Delta P$ ), a diálise ( $\Delta C$ ), a eletrodialise ( $\Delta E$ ) e a pervaporação (pressão de vapor).

Figura 12. Relação do tipo de filtração com o tamanho de partícula a ser permeada.



Fonte: Girard, Fukumoto, 2000.

Assim, essas membranas terão aplicações em processos industriais como a microfiltração na produção de água ultrapura e clarificação de cerveja (Gan, 2001), a ultrafiltração com aplicações na indústria de alimentos, laticínios e suplementos proteicos (Brião; Tavares, 2007), a nanofiltração para processo de dessalinização da água do mar (Felizardo; Bianchi Zattera; Martins, 2024).

Para operar esses PSM em escala industrial ou laboratorial, foram desenvolvidos módulos de permeação como os módulos placa-quadro, espiral, tubular e de fibra oca. Os módulos de permeação são estruturas que abrigam as membranas de separação e que controlam o fluxo da corrente de alimentação e do permeado e concentrado em relação à direção, pressão, temperatura e entre outras propriedades relevantes ao processo de separação. Um módulo de permeação deve conter elevada relação entre a área de permeação entre o volume do módulo (Habert; Borges; Nobrega, 2006) para que apresente uma boa eficiência de separação.

Os módulos placa-quadro são comumente aplicados a processos como a eletrodialise e a pervaporação (Baker, 2012). Já os módulos do tipo espiral são utilizados em processos de nanofiltração em remoção de sais em água dura como cálcio e outros cátions bivalentes (Baker, 2012). O módulo do tipo tubular (Figura 13) é formado por membranas de fibra de vidro ou de papel poroso suportado em tubos de material plástico

ou de aço, usado comumente para microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa. O módulo de fibra-oca tem algumas semelhanças com os módulos tubulares, mas nesse caso o sistema é pressurizado no espaço entre as fibras e é aplicado em operações de osmose reversa e separação de gases.

Figura 13. Ilustração módulo de permeação tubular.



Fonte: Rising Sun Membrane Technology & Co, 2019.

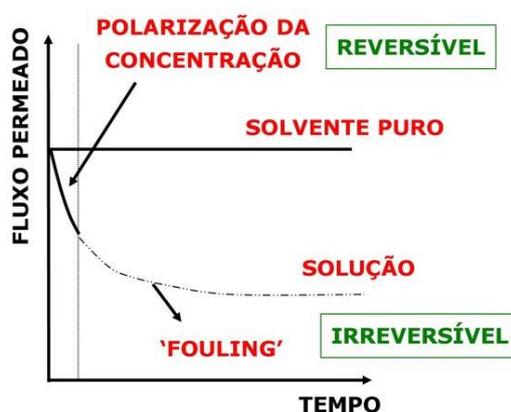
Contudo, os PSM possuem algumas limitações pois o desempenho da membrana não é fixo e pode sofrer variações, bem como o sistema de permeação em que a membrana está inserida, interferindo no fluxo permeado de forma a diminuí-lo com o tempo (Mulder, 1996). Essa diminuição de fluxo pode estar associada a diferentes fatores como a polarização de concentração ou as incrustações, especialmente em PSM cuja força motriz é o diferencial de pressão.

Em um PSM o soluto de uma solução fica retido pela membrana enquanto o solvente permeia a membrana, sendo a concentração de soluto no permeado mais baixa do que a concentração na corrente de alimentação (Armoa; Junior, 2011). Os solutos que ficam retidos na superfície da membrana vão aumentando em concentração na medida que o processo de separação ocorre ocupando a superfície da membrana (Figura 14). Essa concentração é misturada com a corrente de alimentação, formando gradientes no fluido dos dois lados da membrana e dificultando o transporte de material (Baker, 2012), no fenômeno denominado de polarização de concentração. Esse fenômeno é reversível, apesar de na prática ser possível perceber como o fluxo permeado declina gradativamente (Mulder, 1996).

A polarização de concentração já diminui o fluxo operacional da membrana fazendo com que o volume de permeado seja menor do que o valor original e esperado. Além disso pode ocorrer durante um PSM a incrustação. A incrustação é um tipo de

deposição das partículas retidas na membrana e é irreversível, inutilizando a membrana. Coloides, emulsões, suspensões, sais e macromoléculas são exemplos de partículas que colaboram para a ocorrência desse fenômeno (Mulder, 1996). Assim, fatores como o tratamento da corrente de alimentação e controles de processo influenciam diretamente (Baker, 2012). Assim, a incrustação em membranas causa não somente a diminuição do fluxo permeado (Figura 14), mas também a perda de qualidade do produto envolvido naquele processo de separação.

Figura 14. Gráfico comparativo entre os fenômenos de polarização de concentração e incrustação.

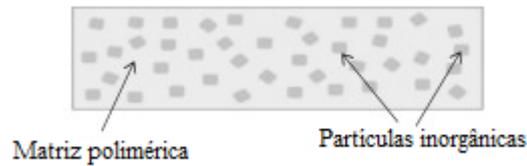


Fonte: COPPE-UFRJ, 2025.

## 2.5 Membranas híbridas: propriedades e aplicações

As membranas podem ter diferentes composições, pensadas para a melhor aplicação e funcionalidade ao serem inseridas em um processo de separação. Além das classificações morfológicas, as membranas podem ser de composição polimérica, cerâmica, materiais compósitos e matriz mista (também chamadas de membranas híbridas). As membranas híbridas combinam dois tipos de materiais em sua composição (Figura 15), podendo ser empregada uma matriz polimérica como base combinada a uma carga de algum material inorgânico, visando aumentar a eficiência em processos de separação e contornando as limitações contidas em uma membrana composta por apenas um tipo de material (Zhang et al., 2018) como a susceptibilidade a ocorrências como polarização de concentração e incrustação.

Figura 15. Representação esquemática membrana matriz mista.



Fonte: Ming, Abdelaziz, Gao, Yin, 2018.

Como citado, diferentes materiais podem ser empregados na síntese e preparo de membranas com o objetivo de ampliar a gama de aplicações dessas membranas em processos de tratamento de água, efluentes e remoção de contaminantes emergentes. Frente a essa possibilidade, são preparadas as membranas híbridas que contém uma parte de sua composição orgânica e outra inorgânica. Além de contribuir para a eficiência do processo de separação, a funcionalização de membranas poliméricas por meio da combinação com materiais inorgânicos confere mais propriedades à membrana como melhor estabilidade e resistência química, mecânica e térmica, hidrofobicidade e até mesmo diminuição de incrustações e aumento da vida útil (Spaciari, 2022).

As membranas de matriz mista permitem a junção de propriedades importantes das membranas poliméricas e de materiais inorgânicos, trabalhando a inconsistência entre a seletividade e a permeabilidade necessária para o sucesso de um PSM (Méndez-Ares et al., 2021).

Sabendo desse benefício, Aguiar e colaboradores, prepararam membranas híbridas tendo como base o polímero poli(aril éter cetona) sulfonada, que já possuía potencial de aplicação em células a combustível. Contudo, apesar da alta condutividade desse material foi constatada a perda de funcionalidade em condições mais extremas como baixa umidade e alta temperatura (Aguiar et al., 2012). Nesse caso, a alternativa para melhorar a eficiência da membrana polimérica frente a condições de operação extremas (como alta temperatura e pressão) foi justamente a combinação com zircônia ( $ZrO_2$ ).

De forma semelhante, (Gomes et al., 2014) também estudaram a aplicação de membranas poliméricas em células combustíveis, dessa vez baseadas em polieterimida modificadas para aumentar sua capacidade de transporte iônico. A participação de um nano argilomineral buscava o aumento da resistência térmica e mecânica das membranas

híbridas na operação de aplicação, obtendo resultados favoráveis ao reforço nas propriedades de condução da membrana sem diminuir sua resistência.

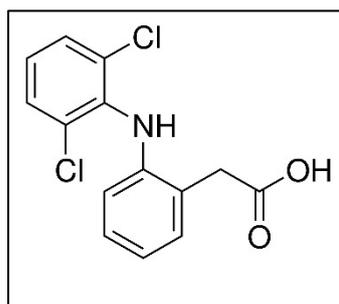
## **2.6. O uso de membranas híbridas para a remoção de contaminantes emergentes**

A produção e catalogação de novos químicos ocorre todos os anos, com o potencial de geração de diferentes impactos ambientais, afetando recursos naturais como a água. Esses danos já exibem consequências tanto para a saúde humana e quanto para a fauna e flora de ecossistemas ambientais. Dentre esses impactos há a poluição por contaminantes emergentes, grupo que compreende substâncias como fármacos, químicos advindos de artefatos bélicos, aditivos industriais, microplásticos, drogas ilícitas e Novas Substâncias Psicoativas (NSP), pesticidas e agrotóxicos. Algumas dessas substâncias, como os pesticidas e hormônios sintéticos, possuem potencial de alteração e desregulação das funções endócrinas (hormonais) do organismo humano (García-Gomez; Gortáres-Moroyoqui; Droguí, 2011), chamados de disruptores endócrinos (Bila; Dezotti, 2007; Guimarães, 2025). Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), existem pelo menos 800 substâncias químicas catalogadas e classificadas como disruptores endócrinos.

Um exemplo de CE é a substância diclofenaco (DCF) (Figura 16), cuja nomenclatura segundo a IUPAC é ácido 2-[(2,6-diclorofenil) amino]. Trata-se de um medicamento analgésico e anti-inflamatório, amplamente utilizado na prática clínica para atenuar sintomas de dor e inflamação (Geller et al., 2012) em medicina humana e veterinária. Porém, nem toda a dosagem de farmoquímico administrada em tratamentos clínicos é metabolizada pelo organismo, sendo excretadas nos efluentes e atingindo os corpos d'água e, em especial, as águas residuais (Carrasco; Delgado; Cobos, 2017), rios, águas subterrâneas e até mesmo o ambiente marinho. Esse farmoquímico é um exemplo das substâncias classificadas como CEs que não são removidos por tratamentos de água e efluentes convencionais, demandando novas técnicas e estratégias de remoção para atenuar dessa poluição.

Ainda há que se estudar a avaliação toxicológica e o risco ambiental em relação a poluição por esses contaminantes, além de não haver até o momento legislação estabelecida para a concentração segura de contaminantes emergentes em água de abastecimento (Fent; Weston; Caminada, 2006; Pescara, 2015).

Figura 16. Estrutura molecular diclofenaco.



Fonte: Muller et al, 2004.

Frente a essa problemática, os processos de separação por membranas (Fent; Weston; Caminada, 2006; Pescara, 2015) representam técnicas não convencionais para o tratamento de água de abastecimento que funcionam como alternativa para a remoção de CEs.

Assim, estudos como o de Pagno, (2018) exploram o potencial de remoção do antibiótico tetraciclina desempenhado por membranas poliméricas. As membranas poliméricas de Poli(butileno adipato-co-tereftalato) e Poli( $\epsilon$ -caprolactona) obtidas exibiram carácter hidrofóbico e capacidade de remoção de 67% de tetraciclina em águas residuais. De maneira semelhante, o trabalho de Nectoux (2019) apresentou membranas com diferentes polímeros base como de Poliamida, Poli( $\epsilon$ -caprolactona), Poli(butileno adipato-co-tereftalato) e Poli(ácido láctico) por meio da técnica de eletrofiação. Essas membranas apresentaram uma taxa de remoção de um hormônio sintético entre  $15,9 \pm 0,4\%$  a  $91,8 \pm 2,0\%$ , utilizando um módulo de filtração e variando os modos de lavagem e acondicionamento das membranas.

Por outro lado, Spaciari (2022) estudou a remoção do farmoquímico ibuprofeno comparando a ação de membranas poliméricas funcionalizadas com óxidos de grafeno, zeólitas e rede metalorgânica (MOF) preparadas pela técnica de inversão de fases. Além de uma retenção de ibuprofeno de aproximadamente 93%, a recuperação do fluxo permeado foi superior a 90% com a membrana combinada com MOF. Sabe-se que redes metalorgânicas são estruturas supramoleculares que contém íons ou clusters metálicos coordenados a ligantes orgânicos padronizados em duas ou três dimensões (Campos, 2014). Constatou-se então que a membrana combinada com MOF obteve os melhores resultados de remoção em relação às membranas funcionalizadas com óxidos de grafeno e zeólitas, sugerindo que a incorporação da MOF na matriz polimérica aumentou o potencial de aplicação da membrana híbrida com MOF em processos de separação e

tratamento de efluentes contendo contaminantes emergentes, especialmente os farmoquímicos.

Além disso, o estudo de Méndez-Ares et al., (2021) relata as implicações da síntese de membranas poliméricas funcionalizadas com zeólitas para adsorção de gases contaminantes. A contribuição do material inorgânico na adsorção do gás CO<sub>2</sub> foi confirmada pelo trabalho.

Em outro trabalho, Costa et al., (2014) descreveram como membranas de polietileno de alta densidade impregnados com ferro ou alumínio podem ser utilizadas para a recuperação de resíduos do processo industrial de galvanoplastia. A presença de ferro e alumínio em alta concentração influenciou tanto na morfologia quanto nas propriedades das membranas, tendo melhores resultados na recuperação de ferro e zinco contidos nos efluentes.

O estudo de Lima; Dragunski, (2020) aborda o uso de membranas híbridas contendo dióxido de titânio e magnetita, um óxido de ferro incorporados a uma membrana polimérica baseada em um polímero compostável e biodegradável, sintetizada pelo método de eletrofiação. A autora notou que a fase inorgânica foi incorporada no interior da membrana e não somente na superfície e, por meio de análise cinética, obteve resultados promissores para a degradação do corante vermelho BF-4B.

Assim, a motivação deste trabalho reside no estudo do comportamento de membranas híbridas baseadas em Polieterimida contendo óxido de ferro nanoparticulado na remoção de contaminantes emergentes como o farmoquímico diclofenaco.

### **3. Parte Experimental**

Tendo em vista as possíveis aplicações do referido material, o procedimento experimental a ser descrito inclui os métodos de síntese para um óxido de ferro nanoparticulado, a ser incorporado em membranas poliméricas de matriz mista.

Para discutir os aspectos estruturais dos materiais sintetizados, estes foram caracterizados por técnicas instrumentais, testes de desempenho e análise superficial.

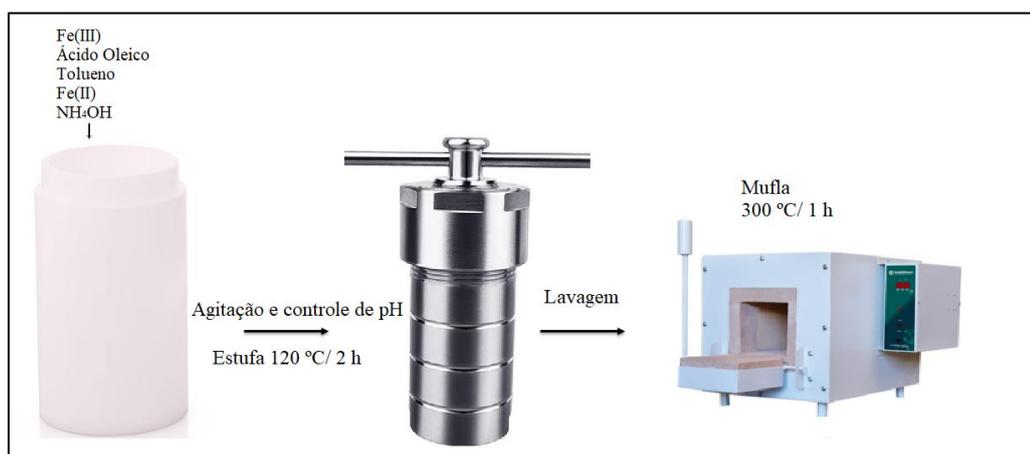
Por fim, para compreender seu potencial de remoção do contaminante emergente diclofenaco, foram descritos os métodos para os testes cinéticos de adsorção e oxidação do contaminante em modo estático e dinâmico. Além disso, foi analisada a remoção do contaminante por meio de medidas de Teor de Carbono Orgânico Total.

### 3.1. Preparo de óxido de ferro(III)

O preparo do óxido de ferro(III) empregado neste trabalho experimental foi baseado na rota hidrotermal desenvolvida por Jayanthi et al., (2015) (Figura 17). Primeiro, foram elaborados dois sistemas distintos com 2 g e 4 g respectivamente dos sais precursores cloreto de ferro (III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e sulfato de ferro (II) ( $\text{FeSO}_4$ ). Dissolveu-se o primeiro sal em 7 mL de água destilada e, sob agitação, adicionou-se 5 mL de ácido oleico e 5 mL de tolueno. Após a dissolução de 20 mL de água destilada no segundo sal adicionou-se este ao primeiro.

Em seguida, foram adicionados 6 mL de hidróxido de amônio P.A. ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) vagarosamente, permitindo a observação da precipitação do material e até que o pH do meio reacional fosse superior a 8. Depois, o reator hidrotermal foi acomodado em estufa de secagem e aquecimento sob temperatura de 120 °C por 2 horas. Após o resfriamento do sistema, lavou-se o produto obtido em centrífuga com água destilada e o sólido resultante foi calcinado em mufla a 300 °C por 1 hora.

Figura 17. Esquema de síntese hidrotermal.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

### 3.2 Preparo de membranas híbridas

Para o preparo das membranas híbridas, empregou-se o método de inversão de fases. Na elaboração da solução polimérica, foi utilizado como polímero base a polieterimida (PEI), o aditivo polivinil pirrolidona (PVP) e o solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP). As cargas de óxido presentes em cada membrana estão indicadas na

Tabela 1, sendo cada membrana obtida a partir de uma solução polimérica segundo as proporções estabelecidas.

Após a adição das massas de cada reagente segundo o método *priming* – que faz uso da dispersão por sonicação em banho ultrassônico. Posteriormente, a solução foi mantida sob agitação de 300 rpm e aquecimento a 80 °C por um período de 24 horas, seguidas de 24 horas de repouso antes do espalhamento. Assim, foram preparadas as membranas chamadas MFe<sub>0%</sub>, que corresponde a membrana sem a presença de material inorgânico; a MFe<sub>2,5%</sub>, a membrana em que 2,5% de sua massa total corresponde ao óxido de ferro; e MFe<sub>4%</sub> a membrana contendo 4% de óxido de ferro.

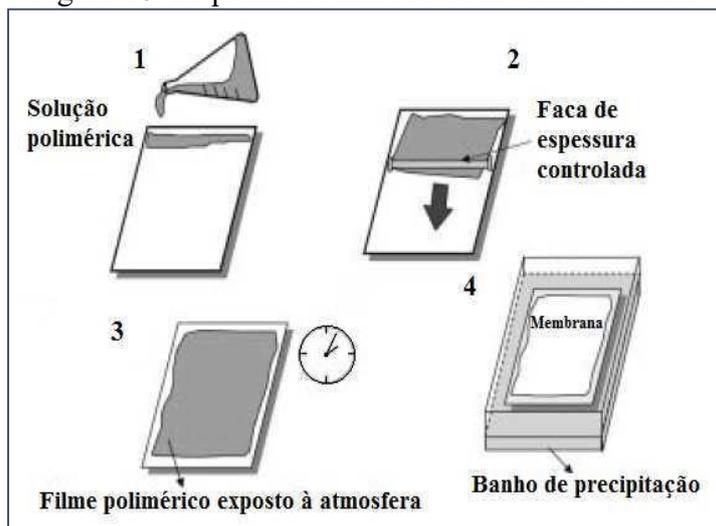
Tabela 1. Composição em massa para as soluções poliméricas.

Membrana	Óxido de ferro (g)	PEI(% m m <sup>-1</sup> )	PVP(m m <sup>-1</sup> )	NMP (% m m <sup>-1</sup> )
MFe <sub>0%</sub>	0,000	18	1	81
MFe <sub>2,5%</sub>	0,200	18	1	78,5
MFe <sub>4%</sub>	0,320	18	1	77

Fonte: Elaborado pela própria autora.

Para o espalhamento da solução polimérica, foi empregada a técnica de inversão de fases (Figura 18), usando placas de vidro de dimensões 19,7x15 cm e espessura de 2 mm previamente limpas com álcool etílico absoluto. A solução polimérica foi vertida em placa de vidro e espalhada com a faca de espalhamento e, por fim, exposta ao ar atmosférico por 1 minuto. Imediatamente após essa exposição, a placa de vidro contendo a solução foi imersa em um banho de precipitação contendo água destilada. A imersão durou 24 horas e o banho foi trocado para ciclohexano e álcool etílico a cada 2 horas.

Figura 18. Esquema do método de inversão de fases.



Fonte: Harbet, et al, 2006.

### 3.3 Métodos de caracterização do óxido e das membranas

O óxido de ferro(III) e as membranas híbridas  $MFe_{0\%}$ ,  $MFe_{2,5\%}$  e  $MFe_{4\%}$  obtidas foram caracterizadas por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA).

As membranas híbridas foram caracterizadas também por determinação de ângulo de contato e análise superficial com microscópio de bolso. Foram caracterizadas quanto ao seu desempenho por Permeabilidade Hidráulica e Rejeição a Albumina Bovina (BSA).

#### 3.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

A obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho se deu através do espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu IRPrestige-21, com uma varredura de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  sob o método ATR (reflectância total atenuada).

#### 3.3.2 Difração de Raios-X

No difratômetro de raios x Shimadzu XRD-7000 X-Ray diffractometer, foram realizadas as análises de difração de raios X com tubos de raios X de cobre, sob o método de pó em corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A varredura dos ângulos foi entre  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$  em  $1^\circ\text{ min}^{-1}$  com o silício como padrão externo.

### **3.3.3 Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada 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<sup>-1</sup>. A amostra foi analisada da temperatura ambiente até 900 °C sob taxa aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

### **3.3.4 Tamanho de Partícula**

Para a análise de tamanho de partícula para o óxido de ferro foi preparado uma dispersão 0,05% m/m em água destilada e mantido em um ultrassom durante 15 min. A partir da dispersão resultante foi analisado o tamanho de partícula em um equipamento Zetasizer analyser – PRO Malvern, com temperatura de 25 °C, célula DTS0012 para o tamanho de partícula.

### **3.3.5 Ângulo de Contato**

O ângulo de contato foi determinado para as três membranas obtidas experimentalmente MFe<sub>0%</sub>, MFe<sub>2,5%</sub> e MFe<sub>4%</sub> adicionando uma gota de 100 µL de água destilada na superfície da membrana. As imagens obtidas a partir da gota de água sobre a superfície dos materiais foram utilizadas para obter o ângulo de contato formado entre a água e os materiais. Após 5 segundos de espalhamento, uma imagem foi capturada e analisou-se o ângulo de contato da gota com a superfície com auxílio de um transferidor digital.

### **3.3.6 Análise superficial com microscópio de bolso**

A análise superficial foi gerada através de imagens das membranas obtidas experimentalmente através de um microscópio de bolso da marca MicroBrite Pro modelo *Lighted Pocket 36 Microscope* com aumento de 60x e 120x acoplado à câmera de um celular com aumento de 3x. Não houve preparo prévio da superfície das membranas.

### 3.3.7 Permeabilidade Hidráulica

Para a determinação da permeabilidade hidráulica da membrana  $M_{0\%}$  e para membranas híbridas  $MFe_{2,5\%}$  e  $MFe_{4\%}$  utilizou-se um módulo de permeação no qual as membranas foram previamente compactadas. Esse módulo contém uma célula de permeação com 6 cm de diâmetro e sistema de recirculação na qual a membrana foi posicionada e fixada para ter contato direto com a água destilada a ser permeada em uma área correspondente a  $28,3 \text{ cm}^2$ .

Nesse módulo de permeação (Figura 20), a membrana (após compactação de 30 minutos a 2,0 bar) foi submetida a diferentes pressões (de 2 bar a 0,5 bar) controladas em manômetro para permear um volume de água destilada de 5 mL. Registrou-se o tempo necessário para a permeação completa desse volume de 5 mL na pressão estabelecida para cada membrana em triplicata, observando-se a vazão. A permeabilidade hidráulica das membranas foi expressa em  $\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , calculada após o tratamento estatístico dos dados de fluxo permeado obtidos.

Figura 19. Módulo de permeabilidade hidráulica.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

### **3.3.8 Rejeição a albumina bovina (BSA)**

O teste de rejeição a albumina bovina (BSA) foi realizado preparando-se uma solução 500 ppm de BSA para cada membrana híbrida obtida experimentalmente. No módulo de permeação, realizou-se a compactação dos poros da membrana com água destilada sob pressão constante correspondente a 2 bar por 30 minutos.

Em seguida, montou-se o sistema do módulo de permeação com a solução de BSA preparada anteriormente a uma pressão de 0,5 bar por 10 minutos, e em seguida para 1,0 bar, 1,5 bar e 2,0 bar. Para cada pressão foi coletado o volume de permeado para análise no espectrofotômetro UV-Vis Mapada UV-1800 PC Spectrophotometer, em triplicata.

Para determinar essa concentração, foi elaborada uma curva de calibração a partir de uma solução estoque 500 ppm de BSA, coletando alíquotas de 10 mL em concentrações definidas de 400, 300, 200 e 100 ppm e medindo a absorvância de cada uma dessas alíquotas no espectrofotômetro UV-Vis Mapada UV-1800 PC Spectrophotometer. As condições de medição foram caminho óptico de 1 centímetro e comprimento de onda ( $\lambda$ ) 280 nm e uma cubeta constituída de quartzo e um caminho óptico correspondente a 1 centímetro (cm).

## **3.4 Aplicações**

As aplicações das membranas obtidas experimentalmente foram direcionadas a remoção de um contaminante emergente, o fármaco diclofenaco. Foram realizados os testes cinéticos de adsorção e remoção por oxidação do diclofenaco em modo estático e dinâmico no módulo de permeação, para compreender a propriedade de remoção das membranas. Os testes foram realizados com todas as membranas: MFe<sub>0%</sub>, MFe<sub>2,5%</sub> e MFe<sub>4%</sub> nas mesmas condições, tendo em vista as massas de MFe<sub>0%</sub> é 0,18 g, a de MFe<sub>2,5%</sub> é 0,18 g e MFe<sub>4%</sub> é de 0,24 g em disco.

### **3.4.1 Teste estático de adsorção para remoção do contaminante emergente diclofenaco**

Para o teste de adsorção, preparou-se uma solução de concentração 10 ppm de diclofenaco usando a proporção de 10,00 mL de solução para 30 mg de membrana. Coletou-se alíquotas da solução mantida sob agitação entre os intervalos de tempo de 0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Cada alíquota coletada nesses espaços de tempo foi

analisada em espectrofotômetro UV-Vis (Mapada UV-1800 PC) selecionando o comprimento de onda ( $\lambda$ ) correspondente a 274 nanômetros.

### **3.4.2 Teste de estático da oxidação para remoção do contaminante emergente diclofenaco**

Para o teste de oxidação, preparou-se uma mistura com 1,50 mL de PMS  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  (peroximonossulfato de potássio), um volume de 10,00 mL da solução de diclofenaco a uma concentração 10 ppm e 30 mg da membrana. Coletaram-se alíquotas da solução sob agitação entre os intervalos de tempo de 0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Cada alíquota coletada foi analisada em espectrofotômetro UV-Vis selecionando o comprimento de onda ( $\lambda$ ) correspondente a 274 nanômetros. A membrana com a melhor taxa de remoção foi testada em mais quatro ciclos de oxidação.

### **3.4.3 Teste dinâmico para remoção do contaminante emergente diclofenaco**

Com os resultados iniciais, a membrana de melhor taxa de rejeição a albumina (BSA) e de maior permeabilidade hidráulica foi submetida a um teste dinâmico de adsorção e oxidação com pressão mínima a fim de obter a menor vazão de permeado possível.

Com a solução de diclofenaco 10 ppm em circulação no sistema de permeação, coletou-se alíquotas do permeado durante 180 minutos com intervalo de 30 em 30 minutos e cada alíquota coletada foi analisada em espectrofotômetro UV-Vis selecionando o comprimento de onda ( $\lambda$ ) correspondente a 274 nanômetros. Depois dos primeiros 180 minutos, adicionou-se à corrente de alimentação, o PMS  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  em proporção e coletou-se novamente alíquotas do permeado durante 180 minutos com intervalo de 30 em 30 minutos para análise em UV-Vis.

### **3.4.4 Teor de Carbono Orgânico Total - COT**

O estudo de mineralização foi realizado utilizando um analisador de Carbono Orgânico Total (TOC-L) Shimadzu. Durante a cinética de oxidação no teste dinâmico, alíquotas de 20 mL foram separadas para análise de TOC. Todo o estudo foi conduzido à temperatura ambiente. As amostras foram acidificadas com solução de ácido clorídrico até atingir pH entre 2 e 3.

## 4. Resultados e discussão

### 4.1 Preparo de óxido de ferro(III)

A partir da síntese solvotermal descrita, obteve-se um pó de coloração amarronzada e com atividade magnética (Figura 20). A rota síntese do óxido utiliza íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , adicionados em proporção 1:2. Assim, poderiam ser obtidos produtos óxidos de ferro como a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ou a goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) (Scapim et al., 2017) (Equações 2,3 e 4).

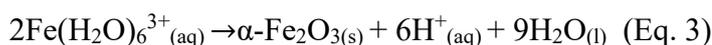


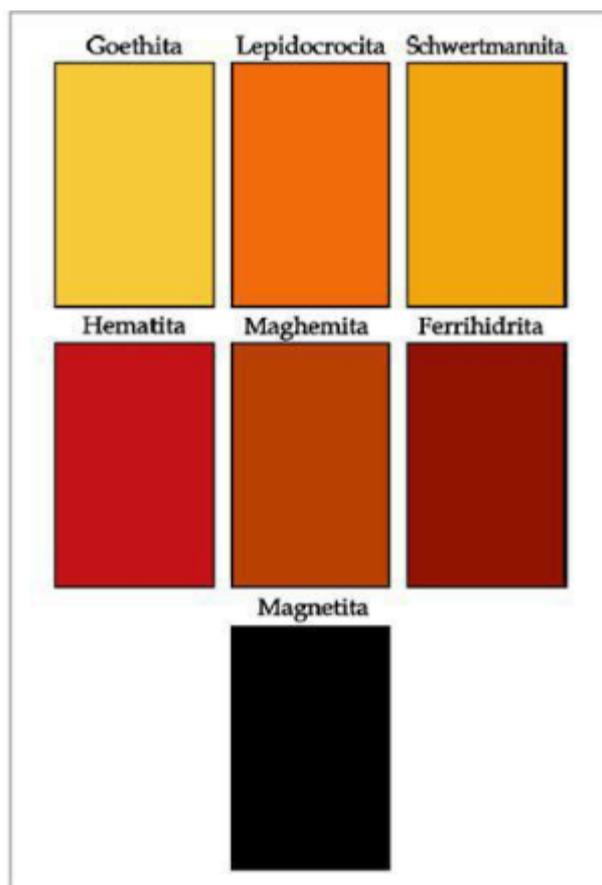
Figura 20. Imagem do óxido de ferro obtido com a síntese hidrotermal (a) e atraído por super imã (b).



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Pela coloração do óxido de ferro pode-se ter uma ideia da fase formada. Óxidos de ferro(III) podem ser amarelo até vermelho, já os óxidos contendo Fe(II) apresentam coloração mais escuras podendo chegar até preto, como na magnetita (Pfaff, 2022). A Figura 21 exibe uma escala de cores para óxidos de ferro. Como o óxido obtido apresenta coloração marrom, há um indício de ter sido formado maghemita ou uma ferrihidrita. Como o material formado é magnético, acredita-se ter sido formado maghemita.

Figura 21. Escala de cores para óxidos de ferro.



Fonte: Barca, 2025.

## 4.2 Caracterização de óxido de ferro

### 4.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

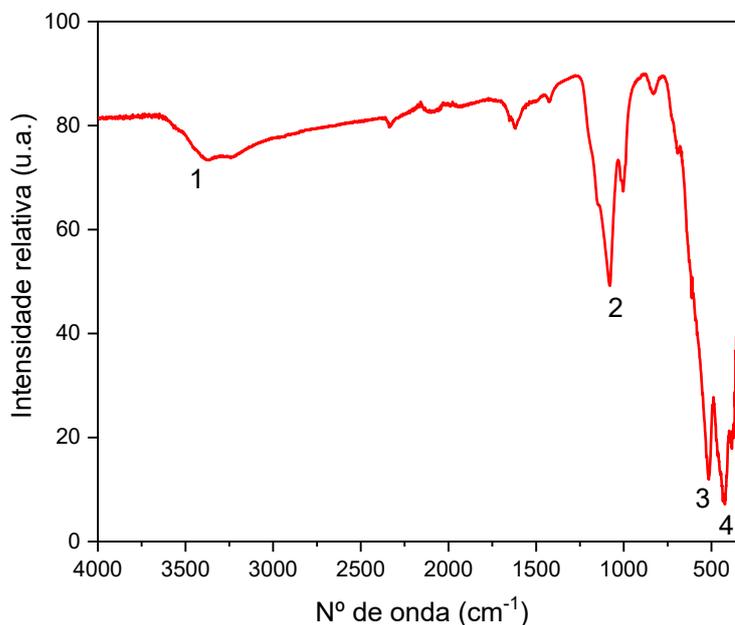
A partir da análise de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR), obteve-se um espectro com bandas de absorção (Figura 22). O FTIR permite a identificação das ligações químicas presentes na amostra, a partir da análise das bandas de absorção em determinados comprimentos de onda.

Assim, para o material preparado é possível observar uma banda de absorção (1) (ainda que pouco intensa) em aproximadamente  $3500\text{ cm}^{-1}$ , associada ao estiramento das ligações O-H (Gomes et al., 2013).

A banda observada em aproximadamente  $1200\text{ cm}^{-1}$  (2) pode ser atribuída a presença de sulfato oriundo dos sais precursores de síntese, não removidos totalmente no processo de lavagem do sólido precipitado e não convertido totalmente em óxido de ferro (Marta et al., 2009).

De maneira específica, o óxido de ferro maghemita tem duas bandas características nos comprimentos  $580\text{ cm}^{-1}$  e  $440\text{ cm}^{-1}$  (Bali Ogholbeyg et al., 2018; Zulfiqar et al., 2016) relacionadas a ligação Fe-O. Essas bandas podem ser observadas no espectro do material preparado (3 e 4), apresentando um indício de que o produto se trata de maghemita.

Figura 22. Espectro FTIR do óxido de ferro.



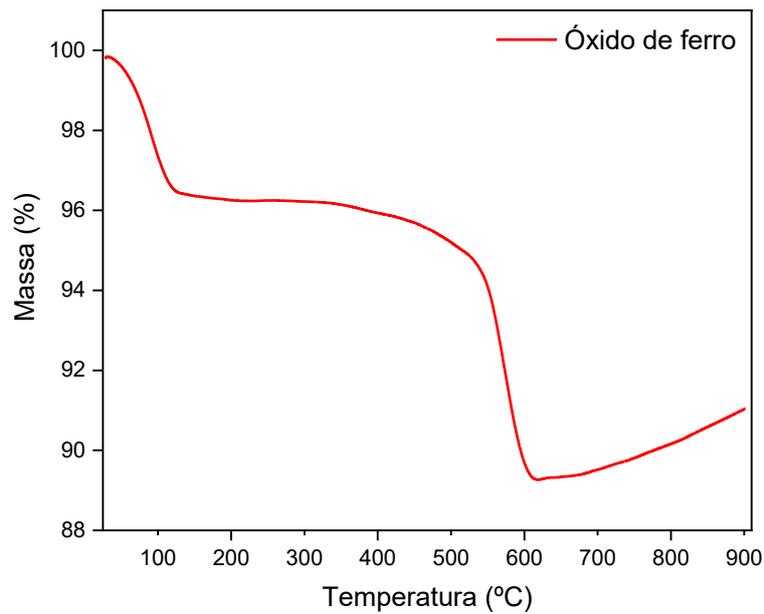
Fonte: Elaborado pela própria autora.

#### 4.2.2 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica permite a avaliação das variações de massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura, como é o caso da análise em questão.

Na curva TGA do óxido de ferro (Figura 23), é possível observar duas perdas de massa significativas. Em aproximadamente  $100\text{ °C}$ , uma perda de massa de aproximadamente 4% relacionada a evaporação da água de hidratação do óxido obtido e do tolueno residual utilizado como solvente. Depois, houve outra perda de massa de mais 6% em aproximadamente  $550\text{ °C}$ , e em seguida vê-se um ganho de massa relacionado a oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  (COSTA et al., 2006).

Figura 23. Curva Termogravimétrica para o óxido de ferro obtida em ar.

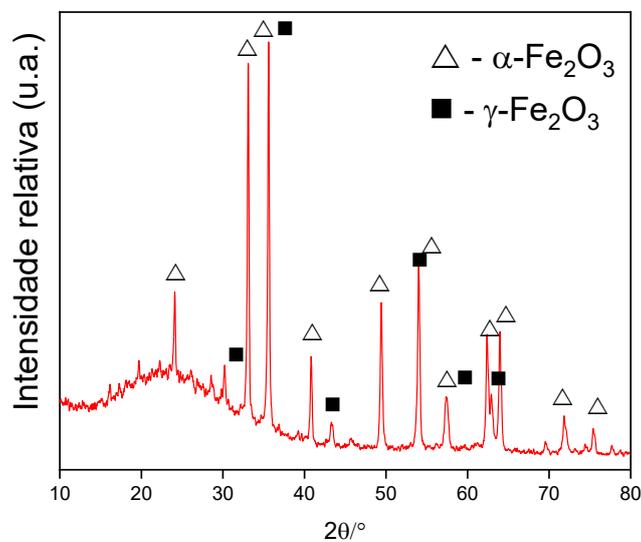


Fonte: Elaborado pela própria autora.

#### 4.2.3 Difração de Raios-X

O padrão de difração de raios X para o material obtido pelo método solvotermal está apresentado na Figura 24.

Figura 24. Padrão de Difração de Raios-X para óxido de ferro.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

O padrão de difração foi analisado no programa X Powder e os picos do material coincidiram com o padrão de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (JCPDS *card* 87-1166) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (JCPDS *card* 39-1346). Os picos em  $24^\circ$ ,  $33^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $49^\circ$ ,  $71^\circ$  e  $75^\circ$  são relacionados a hematita e os picos em  $30^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $54^\circ$ ,  $57^\circ$  e  $63^\circ$  são relacionados a maghemita, sendo os picos  $35^\circ$ ,  $54^\circ$ ,  $57^\circ$  e  $63^\circ$  sobrepostos com a hematita. A presença do pico largo entre  $20^\circ$  e  $30^\circ$  pode ser relacionada ao porta amostras de silício utilizado durante a análise (Corrêa, 2024). Esses ângulos explicam como o material difrata os raios X que incidem sobre ele, e quanto mais intensos são os picos, maior é o aspecto cristalino desse material.

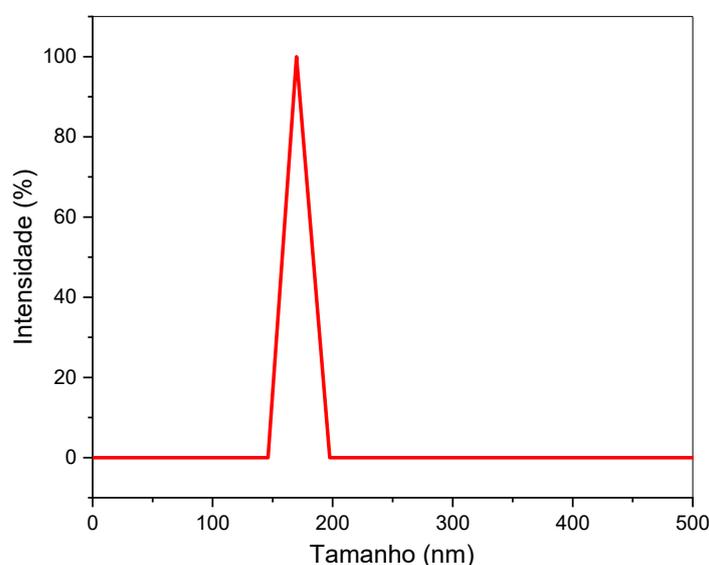
A partir do padrão de DRX, conclui-se que o óxido obtido experimentalmente é uma mistura de óxidos de ferro (maghemita e hematita) e pela intensidade dos picos nos padrões de difração, pode-se dizer que a hematita está presente em maior quantidade no material.

#### 4.2.4 Tamanho de partícula

Também foram analisados o diâmetro hidrodinâmico de partícula do óxido. O resultado obtido pode ser observado na Figura 25.

Após a análise foi possível observar que o óxido apresentou uma distribuição de diâmetros de partículas com o maior número em 170 nm de diâmetro.

Figura 25. Curvas de distribuição de tamanhos do diâmetro hidrodinâmico de partícula para o óxido.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

O tamanho de partícula obtido é próximo à faixa base da escala nanométrica, porém o material pode apresentar outras dimensões nessa escala que não são detectáveis pelo método. Um nanomaterial pode ter uma dimensão em escala nanométrica e as outras dimensões fora da faixa de tamanho nanométrico, sendo uma característica comumente observada na classificação por tamanho dessa classe de materiais (Fechine, 2020; Sanfelice; Pavinatto; Corrêa, 2022a).

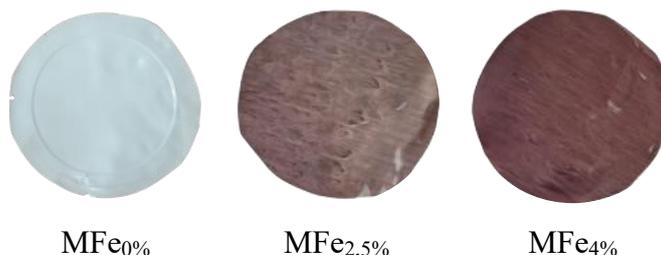
Serão feitos novos testes para a observação desse fator posteriormente.

### 4.3 Preparo de membranas híbridas

Após o preparo das membranas híbridas, obteve-se um filme polimérico denso de aspecto plastificado cuja coloração se alterou com o aumento da carga de óxido de ferro (Figura 26). Além disso, obteve-se a membrana em branco MFe<sub>0%</sub>, isto é, sem a presença de óxido de ferro na matriz polimérica.

O polímero base utilizado para o preparo das membranas em questão é Polieterimida (PEI), que devido a sua alta resistência química tem uma gama de aplicações em processos de remediação ambiental e remoção de contaminantes orgânicos (Brandão; Figueiredo, 2019). O método de preparo das membranas fez uso de uma solução polimérica contendo um solvente, que foi espalhada e imersa em um banho de precipitação. No banho de imersão, a solução foi então separada entre a fase sólida que precipitou dando deus a membrana e a fase líquida, sendo esta de grande importância na formação de poros na membrana (Brandão; Figueiredo, 2019). Devido a isso, é crucial que o banho de imersão seja preparado com água destilada e em seguida com solventes orgânicos.

Figura 26. Fotografia de MFe<sub>0%</sub>, MFe<sub>2,5%</sub> e MFe<sub>4%</sub> obtidas.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

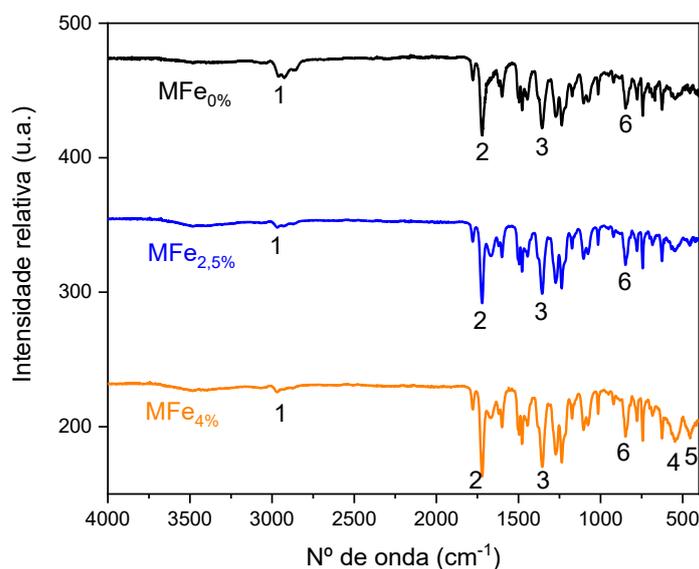
## 4.4 Caracterização de membranas híbridas

### 4.4.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

Os espectros FTIR para as membranas estão indicados na Figura 27.

O espectro de MFe<sub>0%</sub> apresenta uma banda de absorção no número de onda 3000 cm<sup>-1</sup> (1) a qual está relacionada ao alongamento CH<sub>2</sub> do PVP (Martins, 2022). Também é observada uma banda intensa (2) de absorção em aproximadamente 1700 cm<sup>-1</sup> que podem ser atribuídas ao estiramento da ligação C=O em grupos carbonila (Cai; Smart, 1993; Romero et al., 2009), presentes na molécula do polímero base e no solvente NMP (Figura 28). As bandas em 1300 cm<sup>-1</sup> (3) são atribuídas a alongamentos C-N de imidas (Romero et al., 2009), grupo funcional presente na molécula de PEI, o polímero base. A banda de absorção em aproximadamente 800 cm<sup>-1</sup> (6) que pode se associar a deformação do anel aromático da molécula de PEI. Essas mesmas bandas são observadas para as membranas híbridas, mostrando que a estrutura do polímero se manteve.

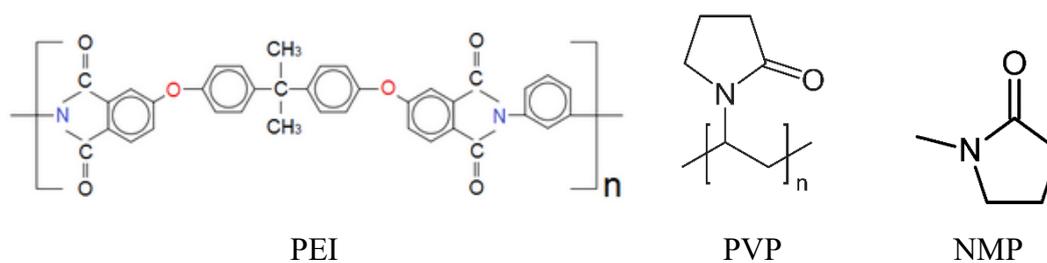
Figura 27. Espectro FTIR para MFe<sub>0%</sub>, MFe<sub>2,5%</sub> e MFe<sub>4%</sub>.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Além disso, é possível observar as bandas características de maghemita em MFe<sub>4%</sub> de maneira bem definida em 580 e 440 cm<sup>-1</sup> (4 e 5), associadas ao estiramento da ligação Fe-O.

Figura 28. Moléculas de PEI, PVP e NMP.



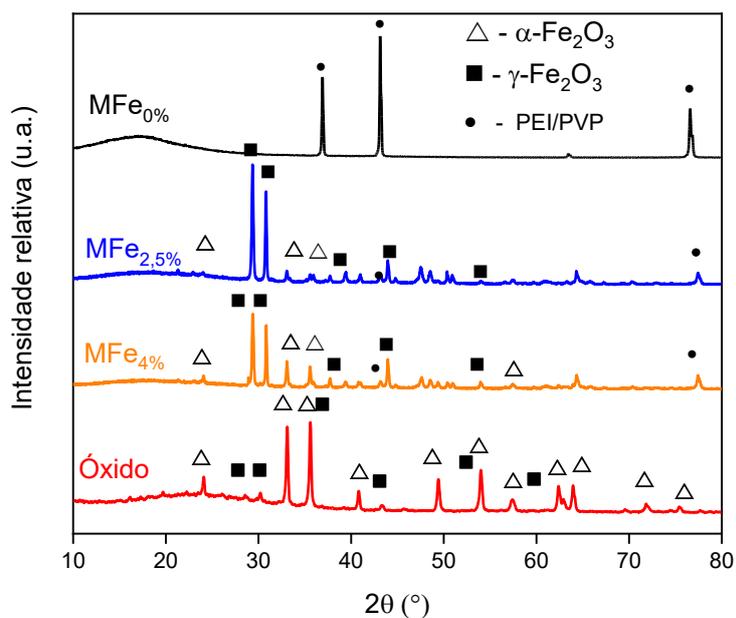
Fonte: Mexpolímeros, 2025.

#### 4.4.2 Difração de Raios-X

A análise do padrão de raios X para as membranas híbridas pode ser observada na Figura 29.

Em MFe<sub>0%</sub> observa-se um halo amorfo característico de PEI e PVP situados em um pico próximo a 20° (Abdelrazek et al., 2018 e Souza et al., 2018), já nas membranas híbridas há uma diminuição desse halo devido a presença dos óxidos na matriz polimérica. Essa diminuição era esperada pela presença do óxido na matriz polimérica, que tem características cristalinas.

Figura 29. Padrão de difração para MFe<sub>0%</sub>, MFe<sub>2,5%</sub> e MFe<sub>4%</sub> em comparação ao óxido.



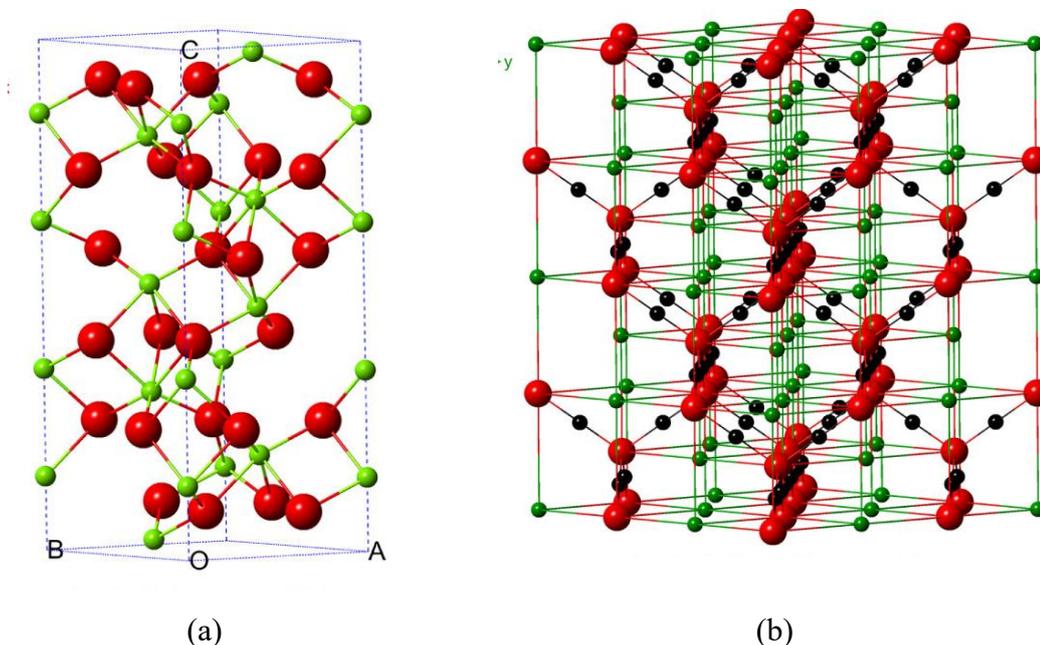
Fonte: Elaborado pela própria autora.

A  $MFe_{0\%}$  apresenta picos intensos na região de  $40^\circ$  e  $80^\circ$  que diminuem com o aumento da concentração de óxido nas membranas híbridas. Os picos próximos a  $40^\circ$  e  $80^\circ$  podem ser atribuídos a presença de PEI nas membranas (Martins, 2022). Existem polímeros semicristalinos como o sulfeto de polifenileno, porém essa característica não é atribuída aos polímeros utilizados no preparo das membranas em questão. Essa propriedade é observada no padrão de DRX pelos picos pouco intensos que são atribuídos aos polímeros.

Em relação a presença do óxido nas membranas híbridas, semelhantemente ao padrão de difração para o óxido de ferro, foram observados nos padrões de difração das membranas picos mais intensos nos ângulos de  $24^\circ$ ,  $33^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $49^\circ$ ,  $71^\circ$  e  $75^\circ$  relacionados a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) bem como picos em  $30^\circ$ ,  $35^\circ$  e  $63^\circ$  relacionados à maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Bali Ogholbeyg et al., 2018), confirmando a presença desses óxidos na matriz polimérica.

Para o DRX do óxido, os picos da hematita são de maior intensidade em relação a maghemita e, nas membranas, os picos de maghemita estão mais intensos. Cronologicamente, as análises de DRX para as membranas foram feitas antes da análise do óxido de ferro, o que pode indicar uma conversão da maghemita em hematita, uma vez que a hematita é o óxido mais estável de Fe(III) (Cruz, Gomes, Neumann, 2019). Na Figura 30, é possível observar as diferenças na estrutura entre os dois óxidos.

Figura 30. Comparação das estruturas de hematita (a) e maghemita (b)



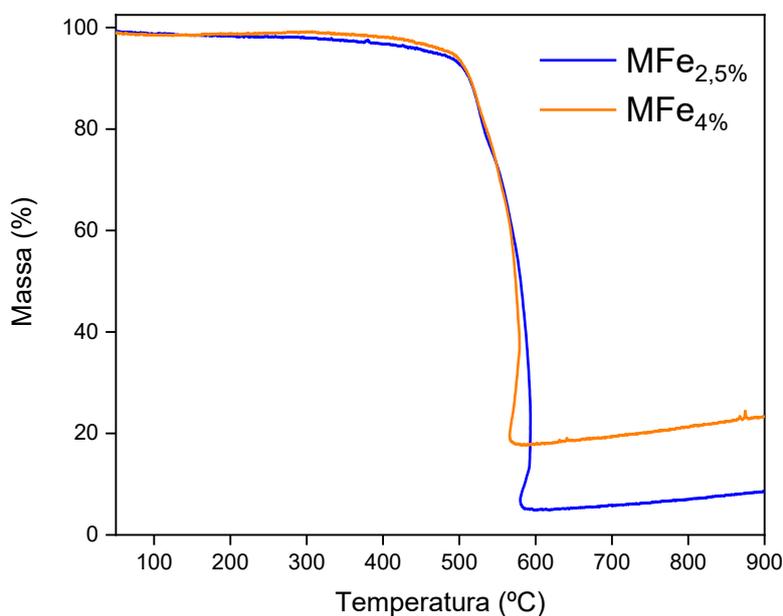
Fonte: Wu, Zhaohui, Taekyung, Chanzong, Woo-Sik, 2015.

#### 4.4.3 Análise Termogravimétrica

No caso da análise termogravimétrica para as membranas híbridas (Figura 31), é possível observar apenas uma perda de massa significativa, próxima aos 550 °C para as duas membranas.

As membranas híbridas apresentam uma perda de massa em 550 °C relacionada a degradação dos polímeros PEI e PVP presentes na solução polimérica (Martins, 2022). Após a degradação dos polímeros, ainda há uma massa residual acima de 600 °C constante até o final do aquecimento a 900 °C, massa a qual pode se atribuir ao óxido de ferro. Vê-se ainda que a perda para MFe<sub>2,5%</sub> é maior que em MFe<sub>4%</sub> nesse ponto, indicando que, como o esperado, há maior quantidade de polímero na amostra com menor teor de ferro. Nesse caso, a membrana com maior concentração de óxido (MFe<sub>4%</sub>) apresenta um resíduo de 18% e a membrana MFe<sub>2,5%</sub> apresenta um resíduo de 4,90%.

Figura 31. Curva Termogravimétrica para MFe<sub>2,5%</sub> e MFe<sub>4%</sub> obtida em ar.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Em comparação com o valor teórico calculado de teor de ferro nas membranas, observa-se uma grande discrepância. O teor calculado foi de 2,5% e 4%, enquanto o encontrado a partir da curva de TGA foi de 4,9% e 18%, respectivamente. Essa discrepância nos valores encontrados pode estar relacionada com a heterogeneidade da

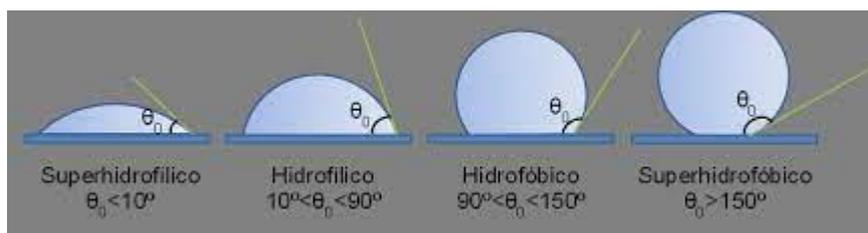
amostra (que não é visível a olho nu) e uma aglomeração maior na amostra analisada pela termogravimetria.

Ressalta-se que a análise termogravimétrica para a MFe<sub>0%</sub> está sendo realizada.

#### 4.4.4 Ângulo de Contato

A determinação ângulo de contato permite avaliar a hidrofobicidade de uma superfície, levando em consideração o quanto uma gota de água se espalha ao ser gotejada sobre essa superfície, e sendo medido o ângulo que essa gota faz nesse contato. Em geral, um maior ângulo de contato significa que a água se espalhou pouco pela membrana e, com isso, o seu material constituinte não tem muita afinidade com a água, demonstrando características hidrofóbicas. Se tratando de membranas poliméricas, cuja base e formação da matriz polimérica é constituída por polímeros tradicionalmente apolares, espera-se que sejam estruturas hidrofóbicas, devido a polaridade reduzida desses polímeros. Essa classificação é feita entre as faixas dos ângulos de contato separando as membranas entre superhidrofílicas, hidrofílicas, hidrofóbicas e superhidrofóbicas (Figura 32).

Figura 32. Classificação quanto à hidrofobicidade segundo o ângulo de contato.



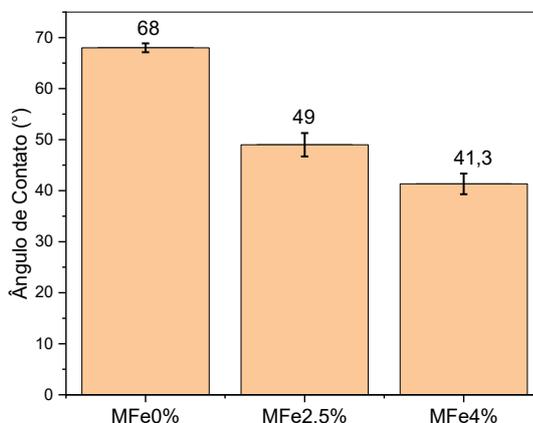
Fonte: Laurência, 2015.

O ângulo de contato encontrado para as membranas preparadas (Figura 33) foi de  $68,0^{\circ} \pm 0,9$ ,  $49^{\circ} \pm 2,3$  e  $41,3^{\circ} \pm 2,0$  para MFe<sub>0%</sub>, MFe<sub>2,5%</sub> e MFe<sub>4%</sub>, respectivamente. Observa-se nesse caso que o aumento da carga de óxido nas membranas diminuiu o ângulo, sendo o menor ângulo para MFe<sub>4%</sub> a membrana de maior concentração de óxido de ferro. Como era de se esperar, a presença desse óxido favorecesse a interação da superfície da membrana com água.

Esses resultados ajudam a compreender que a presença do óxido na matriz polimérica influenciou diretamente na espalhabilidade de água na superfície das membranas. A vantagem de combinar o óxido com a matriz polimérica então está

exemplificada por esse ensaio, permitindo afirmar que a presença do óxido melhora a interação da membrana com a água e influencia positivamente na permeabilidade em processos de separação.

Figura 33. Determinação do ângulo de contato para as membranas.

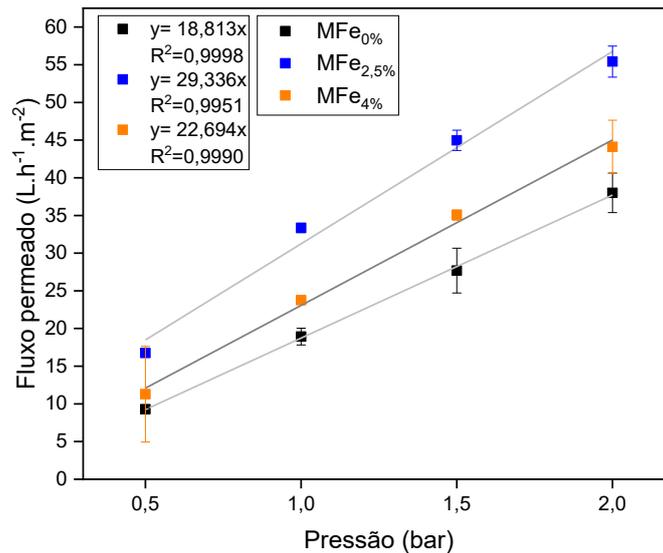


Fonte: Elaborado pela própria autora.

#### 4.4.5 Permeabilidade Hidráulica

Após o tratamento estatístico dos dados, obtém-se o valor de permeabilidade hidráulica de cada membrana em  $L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}$ , no qual é determinada a quantidade de água permeada por unidade de tempo, por unidade de área da membrana e por unidade de pressão, relacionando o volume de permeado por tempo e pela área da membrana. Esse valor é o coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear dos dados obtidos. Para MFe0% a permeabilidade foi de  $18,813 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}$ , para MFe2,5% correspondeu a  $29,336 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}$  e para MFe4% foi igual a  $22,694 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}$  (Figura 34). A permeabilidade hidráulica é um teste no qual as membranas são submetidas a diferentes pressões e é medido o tempo em que é coletado um volume de permeado pré-determinado em cada pressão. Assim, é medida a capacidade da membrana em permitir a passagem de água sob um diferencial de pressão pré-estabelecido (Da Costa et al., 2014).

Figura 34. Fluxo permeado em função da pressão para as membranas.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Os resultados de permeabilidade obtidos evidenciam que a presença de óxido aumentou a permeabilidade hidráulica das membranas, o que significa que a passagem de água foi mais facilitada nas membranas híbridas. Porém, a membrana de concentração intermediária de óxido apresentou uma maior permeabilidade em relação a membrana de maior carga e, nesse caso há que se falar em dispersão das partículas de óxido na matriz polimérica. Os resultados de permeabilidade são um primeiro indício de que as partículas de óxido de MFe<sub>4%</sub> não estão completamente dispersas na matriz polimérica, mas podem ter se aglomerado entre si.

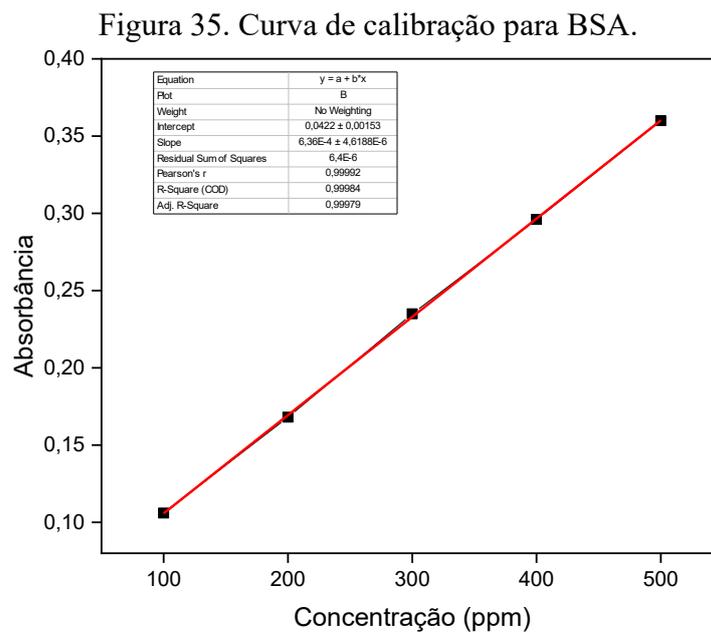
A combinação de nanopartículas não porosas (como é o caso do óxido de ferro preparado) em matrizes poliméricas aumentaram a permeabilidade da membrana, mas deve-se levar em conta a incompatibilidade entre moléculas orgânicas e partículas inorgânicas, situação na qual as partículas inorgânicas tendem a se unir ao invés de se espalhar pela matriz polimérica (Sanfêlice; Pavinatto; Corrêa, 2022b).

Isso gera a ocorrência de vazios entre as partículas inorgânicas e o polímero, gerando resultados de caracterização como os de permeabilidade hidráulica em que o aumento da concentração de óxido não necessariamente provoca um aumento na permeabilidade. Como outro exemplo tem-se o resultado de Espectroscopia FTIR para as membranas no qual algumas bandas características do óxido não foram observadas de forma expressiva na membrana híbrida de concentração intermediária (MFe<sub>2,5%</sub>), sugerindo que a separação da sessão de superfície da membrana em que foi feita a análise

não contava com a presença de partículas do óxido muito concentrada e apontando novamente a questão da dispersão das partículas inorgânicas influenciando na performance das membranas híbridas.

#### 4.4.6 Rejeição a albumina (BSA)

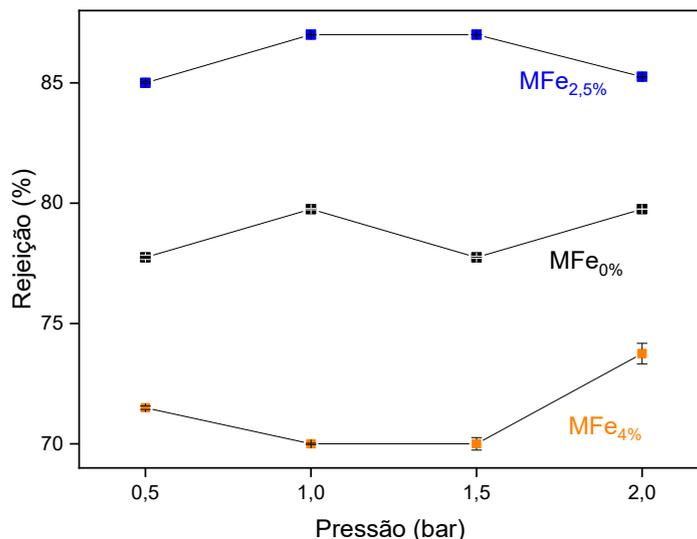
Primeiramente, elaborou-se uma curva de calibração para a solução de albumina bovina (BSA) em diferentes concentrações (Figura 35), com a finalidade de utilizá-la para o cálculo das concentrações de permeado durante o ensaio. A albumina bovina (BSA) tem massa molecular aproximada de 66 kDa.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

O teste foi feito no sistema de permeabilidade hidráulica, a partir de uma solução de alimentação de BSA na concentração de 500 ppm, variando as pressões de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 bar durante 10 minutos para cada pressão e analisando a absorbância do permeado em UV-Vis. Com esse ensaio, obteve-se a curva de rejeição (Figura 36) para as membranas em função da pressão aplicada. A rejeição encontrada para MFe<sub>0%</sub> foi de 78%, para MFe<sub>2,5%</sub> foi de 86% e para MFe<sub>4%</sub> foi de 74%.

Figura 36. Rejeição (%) de BSA em função da pressão para MFe<sub>0%</sub>, MFe<sub>2,5%</sub> e MFe<sub>4%</sub>.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

A rejeição a albumina bovina ou rejeição nominal é um método de caracterização de membranas em que a massa molar nominal de uma substância em solução influencia na retenção dessa substância por uma membrana em certa porcentagem (Pertile, 2013). Esse ensaio diz respeito não somente a permeabilidade, mas também a seletividade da membrana em relação a um soluto, geralmente macromolecular como as proteínas.

Dentre os resultados obtidos, a rejeição mais alta foi a de MFe<sub>2,5%</sub>, a membrana com concentração intermediária de óxido, seguindo a mesma tendência dos resultados de permeabilidade hidráulica. De modo geral, a rejeição a BSA para as membranas preparadas foi alta e para as três membranas permaneceu entre 70% e 86%. A retenção de proteína acima de 80% sugere que a membrana pode ser utilizada em processos de ultrafiltração usando solutos com massa molar superior a 66 kDa (Poletto et al., 2012).

Como observado na Figura 36, a retenção diminuiu com o aumento da pressão em MFe<sub>2,5%</sub> e aumentou com o aumento da pressão em MFe<sub>0%</sub> e MFe<sub>4%</sub>. O comportamento de MFe<sub>2,5%</sub> pode ser explicado pela característica da proteína BSA, que é uma macromolécula flexível e frente ao aumento do diferencial de pressão aplicado, a estrutura da molécula pode se modificar, sendo quebrada em pedaços menores e sendo permeada pela membrana com mais facilidade (Muslera; Wada; Tessaro, 2000).

A rejeição de MFe<sub>4%</sub> foi menor que em MFe<sub>0%</sub>, e nesse caso há que se considerar características do material como área de superfície da membrana, o tamanho das

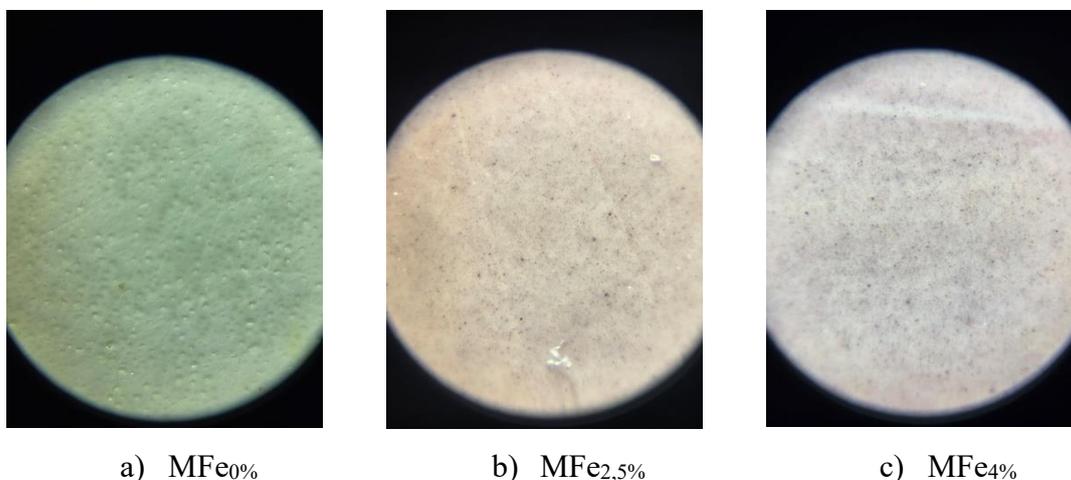
partículas inorgânicas e a dispersão das partículas de óxido de ferro (Souza et al., 2021), além de questões envolvidas com os Processos de Separação por Membranas (PSM) como a incrustação. A incrustação pode surgir como um problema pois em geral os PSM que fazem uso do gradiente de pressão como força motriz, são mais suscetíveis a incrustações, tais como micro e ultrafiltração com membranas porosas (Mulder, 1996). Nesse caso, há que se falar em incrustação pois uma das consequências desse fenômeno é justamente a diminuição de fluxo permeado que irá provocar um aumento na rejeição do soluto.

#### 4.4.7 Análise superficial com microscópio de bolso

A análise superficial foi realizada com aumento de 60x e 120x observando os dois lados da membrana, inativo e inativo, como é possível observar nas Figuras 37, 38, 39 e 40.

A princípio na Figura 37 é possível ver regiões vazias em MFe0% que podem ser associadas aos poros da membrana vazios, já que nesse caso a matriz polimérica se encontra pura. Em MFe<sub>2,5%</sub> e MFe<sub>4%</sub> é possível observar a presença das partículas de óxido de ferro como os pontos amarronzados visíveis na superfície, sendo que em MFe<sub>4%</sub> vê-se uma quantidade maior dessas partículas em relação a MFe<sub>2,5%</sub>, conforme o esperado para a membrana de maior carga.

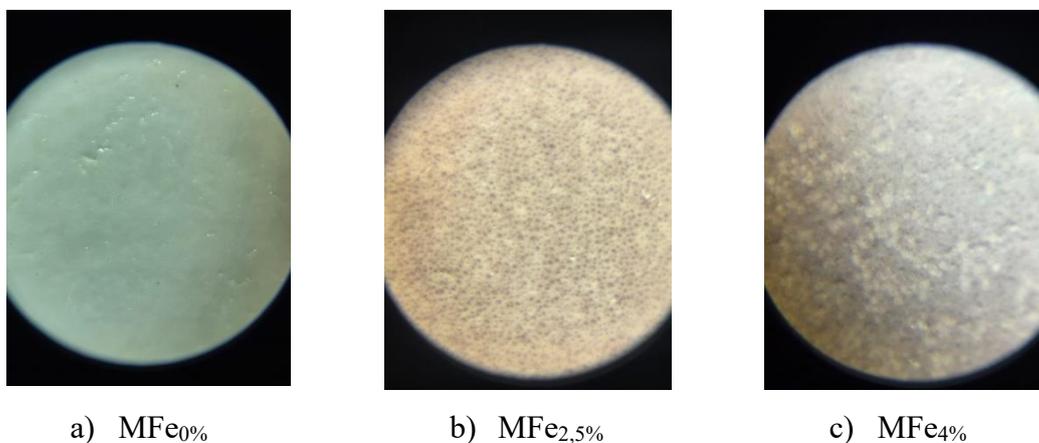
Figura 37. Superfície ativa MFe<sub>0%</sub>(a) MFe<sub>2,5%</sub>(b) e MFe<sub>4%</sub>(c) com aumento de 60x.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Na Figura 38, vê-se a superfície inativa das membranas (verso da membrana), na qual a membrana pura exibe uma superfície bem diferente das membranas híbridas, apresentando menos rugosidades. Para MFe<sub>2,5%</sub> e MFe<sub>4%</sub> observa-se a presença de pontos amarronzados, aparentemente mais aglomerados em MFe<sub>4%</sub> do que em MFe<sub>2,5%</sub>.

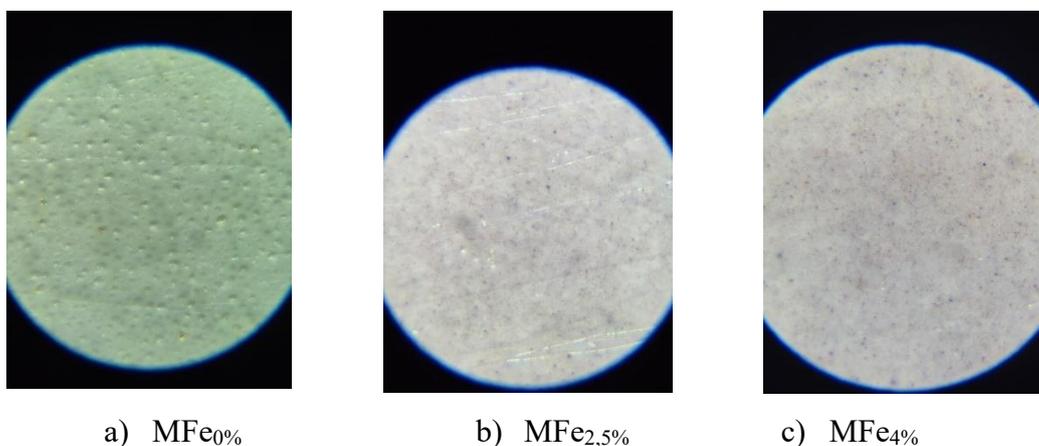
Figura 38. Superfície inativa MFe<sub>0%</sub>(a) MFe<sub>2,5%</sub>(b) e MFe<sub>4%</sub>(c) com aumento de 60x.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Com o aumento de 120x (Figura 39) é possível observar com mais detalhes os espaços vazios em MFe<sub>0%</sub>. Nesse ponto, é possível observar a distribuição das partículas de óxido de ferro nas MFe<sub>2,5%</sub> e MFe<sub>4%</sub> e, nota-se que visualmente não há diferença significativa nessa distribuição mesmo com a variação de concentração entre uma membrana e outra.

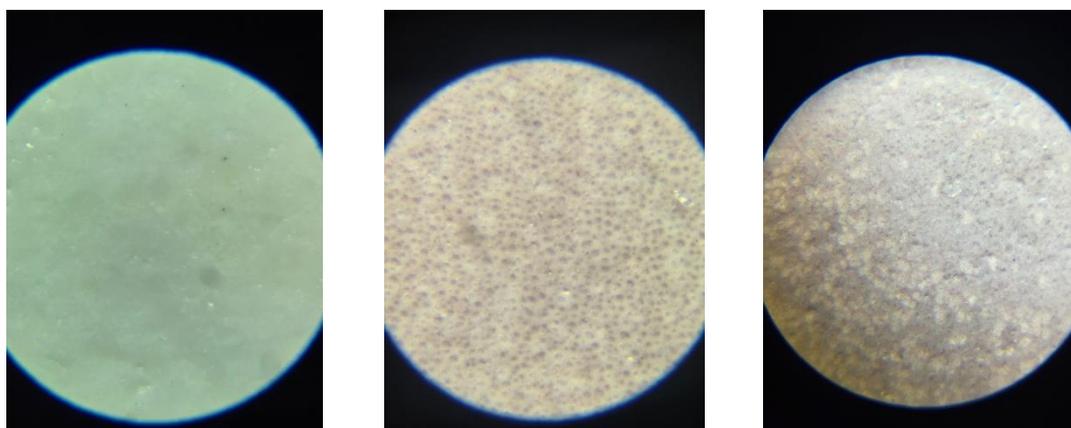
Figura 39. Superfície ativa MFe<sub>0%</sub>(a) MFe<sub>2,5%</sub>(b) e MFe<sub>4%</sub>(c) com aumento de 120x.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Com aumento de 120x para a superfície inativa (Figura 40), observa-se que a superfície de MFe<sub>0%</sub> tem aspecto uniforme e não apresenta protusões e ou protuberâncias, enquanto para MFe<sub>2,5%</sub> e MFe<sub>4%</sub> vê-se protuberâncias associadas a presença do óxido de ferro na matriz polimérica.

Figura 40. Superfície inativa MFe<sub>0%</sub>(a) MFe<sub>2,5%</sub>(b) e MFe<sub>4%</sub>(c) com aumento de 120x.



a) MFe<sub>0%</sub>

b) MFe<sub>2,5%</sub>

c) MFe<sub>4%</sub>

Fonte: Elaborado pela própria autora.

Com a observação microscópica da superfície da membrana, percebeu-se que em MFe<sub>0%</sub> há vacâncias e espaços vazios, enquanto nas membranas híbridas há um padrão semelhante de distribuição das partículas inorgânicas, mesmo com a diferença de concentração.

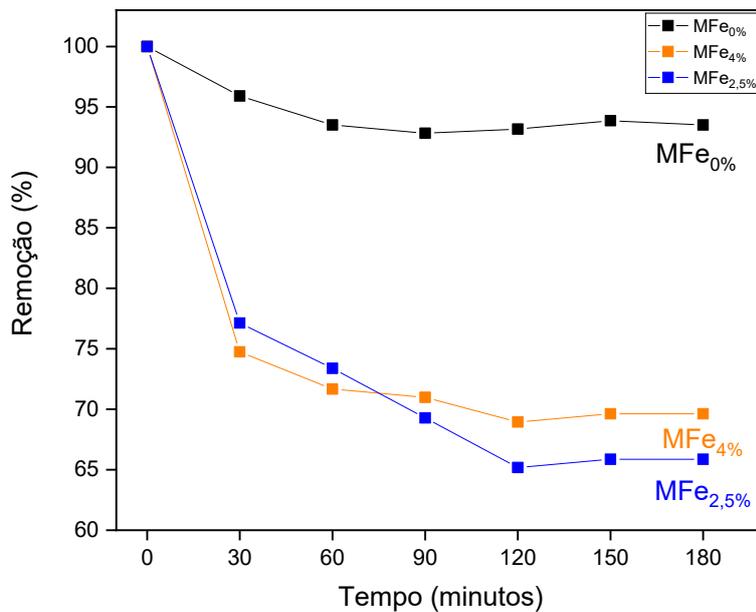
## 4.5 Aplicação

### 4.5.1 Testes de adsorção para remoção do contaminante emergente diclofenaco

Inicialmente as membranas foram testadas quanto a sua capacidade adsortiva do contaminante emergente diclofenaco. A cinética de adsorção das membranas está indicada na Figura 41. A cinética para as membranas apresentou uma remoção de 7% desempenhada por MFe<sub>0%</sub>, enquanto as membranas híbridas exibiram uma remoção de 35% para MFe<sub>2,5%</sub> e 31% para MFe<sub>4%</sub>.

A adsorção para as duas membranas híbridas foi próxima, mas a membrana de concentração intermediária desempenhou maior adsorção do contaminante.

Figura 41. Cinética de adsorção de DCF para as membranas.



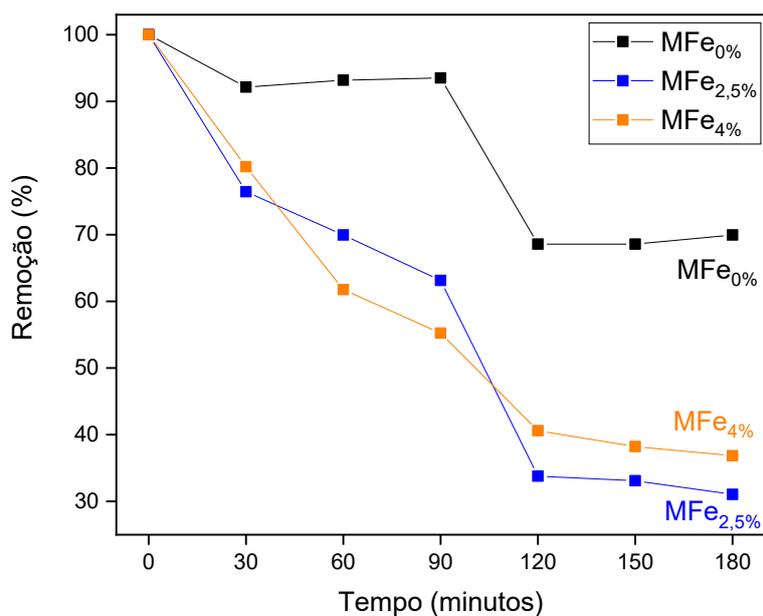
Fonte: Elaborado pela própria autora.

#### 4.5.2 Teste de oxidação para remoção do contaminante emergente diclofenaco

A cinética de oxidação, mediante adição do reagente PMS para as membranas apresentou, uma baixa remoção para a membrana pura e remoções mais expressivas do contaminante por meio das membranas híbridas. Assim, para MFe<sub>0</sub>% taxa de remoção foi de 30% enquanto em MFe<sub>2,5</sub>% remoção foi 69% e em MFe<sub>4</sub>% correspondeu a 64%.

Os valores de remoção do diclofenaco na cinética oxidação para as membranas híbridas, foi bastante aproximado, sendo essa diferença de 5%. Essa baixa diferença entre a remoção de duas membranas de cargas diferentes pode ser atribuída ao comportamento e distribuição do óxido de ferro na matriz polimérica.

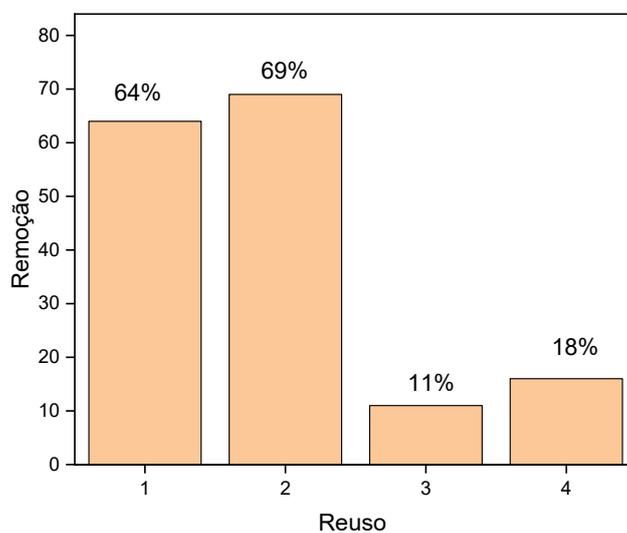
Figura 42. Cinética de oxidação de diclofenaco para as membranas.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Além disso, realizou-se quatro ciclos de reuso repetindo as condições de operação para a membrana MFe<sub>4</sub>% (Figura 43). Para os dois primeiros reciclos, a remoção do contaminante se manteve bastante aproximada entre 64% e 69% porém para a mesma porção de membrana nos reciclos 3 e 4 houve uma queda brusca na atividade catalítica das membranas. Essa queda na atividade catalítica é um indício da lixiviação dos óxidos na superfície da membrana.

Figura 43. Relação de remoção para MFe<sub>4</sub>% em quatro reciclos.

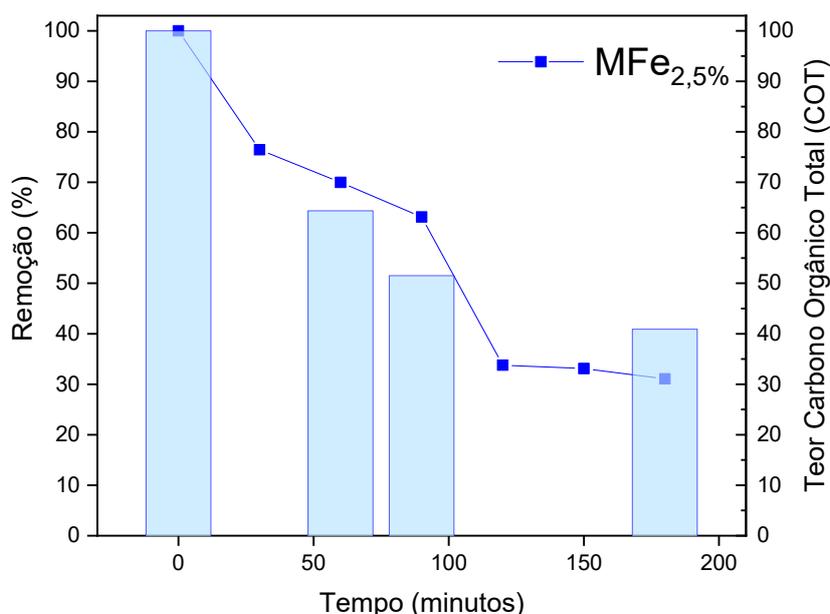


Fonte: Elaborado pela própria autora.

#### 4.5.3 Teor de Carbono Orgânico Total - COT

A Figura 44 apresenta os resultados da eficiência de remoção de diclofenaco por medidas de Teor de Carbono Orgânico Total, na qual as barras ilustram a medida de COT, e foi utilizada a membrana MFe<sub>2,5%</sub>. Após o teste cinético, a remoção de diclofenaco mediante adição de PMS desempenhada por MFe<sub>2,5%</sub> correspondeu a 69%, e a taxa de remoção de COT foi de 58%.

Figura 44. Cinética de Remoção de diclofenaco acompanhada pela remoção do carbono orgânico total.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

O estudo da taxa de remoção por COT é de suma importância para avaliar a eficiência do processo de oxidação. Reações de oxidação catalítica podem formar intermediários de longa duração e até mais tóxicos do que os compostos originais.

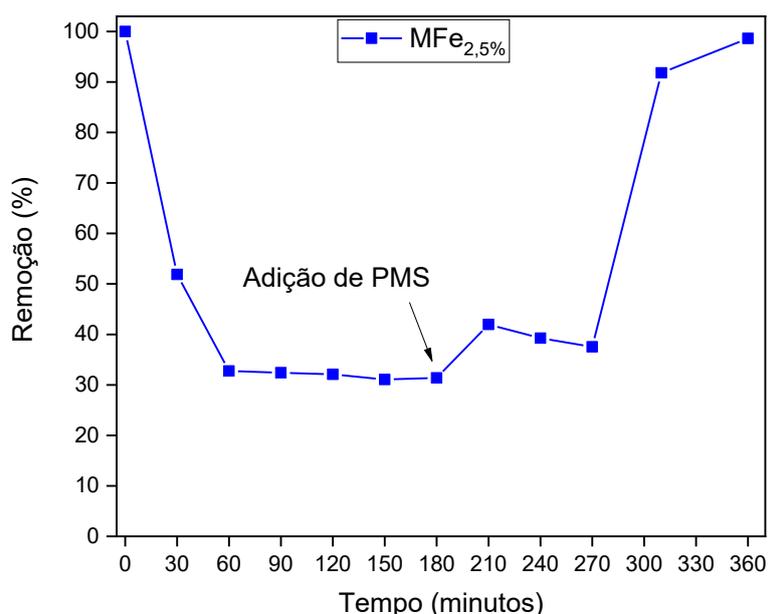
O estudo de Huacalco-Aguilar e colaboradores (2021) relata a remoção de diclofenaco e outro fármaco por meio de COT. A degradação observada nesse estudo em amostras de efluentes domésticos e hospitalares indicaram uma remoção do diclofenaco de 54% e 74%, um resultado aproximado com o obtido nesse trabalho experimental.

Levando isso em conta, a remoção de 58% obtida sugere que a degradação do contaminante está muito próxima de sua remoção, confirmando que o sistema possui excelente atividade catalítica.

#### 4.5.5 Teste dinâmico para remoção do contaminante emergente diclofenaco

O teste dinâmico da remoção de diclofenaco foi realizado com a membrana MFe<sub>2,5%</sub> pois esta apresentou a maior taxa no ensaio de rejeição a albumina bovina (BSA). Por se tratar de um teste dinâmico, foi realizado diretamente no módulo de permeação de membranas, e a Figura 45 mostra a curva completa com 180 minutos de adsorção, a adição de PMS no minuto 180 e a análise do tempo restante da cinética de oxidação (Figura 45).

Figura 45. Cinética de adsorção e oxidação para MFe<sub>2,5%</sub>.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Observa-se que houve uma adsorção considerável até o tempo 180 min e após a adsorção do PMS na corrente de alimentação, a concentração de DCF na solução aumentou consideravelmente, chegando ao valor de concentração no tempo 0. Esse comportamento pode ser explicado pela saturação dos poros da membrana, que ocasionou uma drástica diminuição no fluxo permeado da membrana impedindo a remoção de contaminante. Pensando nisso, foi realizada a limpeza da membrana em aparelho de ultrassom, mas a replicata sequente não exibiu resultados diferentes do exposto. Isso indica a necessidade de outros procedimentos para a limpeza da membrana, bem como a necessidade de repetição do ensaio com outra membrana de igual concentração.

## 5. Conclusão

Tendo em vista todas as informações apresentadas, por meio da metodologia apresentada é possível sintetizar óxidos de ferro nanoparticulados e combiná-los com uma matriz polimérica de interesse para obter membranas híbridas com a finalidade de aplicá-las em processos de remoção de contaminantes emergentes, como o farmoquímico diclofenaco.

A análise superficial com microscópio de bolso permitiu a observação e avaliação da superfície das membranas em relação a presença de poros e a agregação das partículas inorgânicas nas membranas. A determinação do ângulo de contato permitiu afirmar que a presença do óxido na matriz polimérica influenciou na hidrofiliabilidade das membranas, com ângulos de contato menores na mesma medida em que a concentração de óxido de ferro aumentou.

Além disso, os métodos de caracterização utilizados para os materiais como FTIR, Análise TGA e DRX permitiram a identificação da presença do óxido de ferro do tipo maghemita na matriz polimérica das membranas.

O desempenho e performance das membranas avaliado por meio do ensaio de permeabilidade hidráulica e rejeição a albumina (BSA) exibiram resultados numéricos maiores para a membrana de carga intermediária de óxido de ferro, a MFe<sub>2,5%</sub> em relação a MFe<sub>4%</sub> que é mais concentrada em óxido, sugerindo que há particularidades na dispersão de partículas de ferro nesses dois materiais. O ângulo de contato e a análise superficial permitiram observar o comportamento do óxido de ferro na superfície da matriz polimérica, e como este influenciou na afinidade das membranas por água.

Os testes de aplicação para remoção do contaminante emergente diclofenaco, registraram taxas de adsorção com as membranas inteiras foi de 7% para MFe<sub>0%</sub> e de 35% para MFe<sub>2,5%</sub> e 31% para MFe<sub>4%</sub>. Já os ensaios de oxidação para MFe<sub>0%</sub> taxa de remoção foi de 30% enquanto para MFe<sub>2,5%</sub> foi de 69% e de MFe<sub>4%</sub> correspondeu a 64%. O teste dinâmico de remoção demonstrou expressiva remoção seguida de um ganho de massa do contaminante, que pode ser justificada pela saturação da superfície da membrana, métrica importante para avaliar sua performance em sistemas de remoção mais complexos. Além disso, a análise de COT exibiu resultados que confirmam a remoção do contaminante emergente diclofenaco por parte das membranas preparadas,

Por meio dos resultados obtidos, vê-se que os materiais sintetizados possuem potencial de aplicação em processos de remoção de contaminantes nocivos aos recursos hídricos e a saúde humana.

## 6. Referências Bibliográficas

ADAIR, J. H.; SUVACI, E. Submicron Electroceramic Powders by Hydrothermal Synthesis. *In: Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. [S.l.]: Elsevier, 2001. p. 8933–8937.

AGUIAR, Kelen R. *et al.* Produção de membranas híbridas zirconizadas de SPEEK/Copolissilsesquioxano para aplicação em células a combustível do tipo PEM. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 453–459, 11 out. 2012.

ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835–841, set. 2002.

ARMOA, Marcelo Henrique; JUNIOR, Miguel Jafelicci. PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS INORGÂNICAS. **Ciência & Tecnologia**, v. 2, n. 1, 20 dez. 2011.

BAKER, Richard William. **Membrane Technology and Applications**. 3. ed. Newark: John Wiley & Sons, 2012. v. 1

BALI OGHOLBEYG, Alireza *et al.* Cytotoxicity characteristics of green assisted-synthesized superparamagnetic maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 14, p. 12135–12143, 25 jul. 2018.

BAPAT, G. *et al.* Silica nanoparticle based techniques for extraction, detection, and degradation of pesticides. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 237, p. 1–14, nov. 2016.

BEZERRA, Elieber Barros *et al.* Obtenção e Caracterização de Membranas Obtidas a Partir de Blendas Poliméricas de Poliamida 6. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 3, p. 381–387, 2014.

BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651–666, jun. 2007.

BRANDÃO, E. C. V.; FIGUEIREDO, K. C. DE S. Mecanismos de queda do fluxo em membranas de microfiltração de poliéterimida aplicadas à clarificação de água produzida sintética. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 4, 2019.

BRIÃO, Vandrê Barbosa; TAVARES, Célia Regina Granhen. Ultrafiltração como processo de tratamento para o reúso de efluentes de laticínios. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 134–138, jun. 2007.

BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, n. 2, p. 117–166, jun. 2007.

CAI, M. F.; SMART, R. B. Quantitative Analysis of JV-Methyl-2-pyrrolidinone in Coal Extracts by TGA-FTIR. **Energy & Fuels**, v. 7, p. 52–56, 1993.

CAMPOS, Viviane de Oliveira. **Síntese e caracterização de redes metalorgânicas baseadas em zinco e ácidos benzenodicarboxílicos**. Natal: Unisidade Federal do Rio Grande do Norte, jan. 2014.

CARRASCO, Julieta del Carmen Reinoso; DELGADO, Clara Yamilet Serrano; COBOS, Danilo Fernando Orellana. Contaminantes emergentes y su impacto en la salud. **Revista de la facultad de ciencias medicas Unisidad de Cuenca**, v. 35, n. 2, p. 55–59, dez. 2017.

CARREÑO, N. L. V. et al. Nanocompósitos cerâmicos a partir do processo de moagem mecânica de alta energia. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 962–968, 2008.

CARREÑO, Neftalí L. V. *et al.* Nanocompósitos cerâmicos a partir do processo de moagem mecânica de alta energia. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 962–968, 2008.

CHEN, Y. H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 194–198, mar. 2013.

CHIQUITO, Adenilson J. Pontos quânticos: átomos artificiais e transistores atômicos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [S.L.], v. 23, n. 2, p. 159-167, jun. 2001. FapUNIFESP (SciELO).

CORRÊA, Carolina Araújo Távora. **INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DE ÓXIDOS SÓLIDOS NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUA**. Belo Horizonte: 2023.

COSTA, Dilma A. *et al.* Membranas Poliméricas de PE-g-MA-Al/AlPO<sub>4</sub> Impregnado com Fe, Al Utilização na Recuperação de Efluentes de Galvanoplastia. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 1, p. 101–109, 2014.

COSTA, R. *et al.* Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe<sup>3+</sup>-xMxO<sub>4</sub> (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M<sup>2+</sup> species on the reactivity towards H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1–3, p. 171–178, 28 fev. 2006.

COSTA, Renata Cerruti da; SOUZA, Fernando Gomes de. Preparo de nanocompósitos maghemita e polianilina assistido por ultrassom. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 2, p. 243–249, 2014.

CRUZ, Renata Hiraga de Vasconcellos. GOMES, Otávio da Fonseca Martins. NEUMANN, Reiner. **VALIDANDO A IDENTIFICAÇÃO DE MAGHEMITA EM MINÉRIOS DE FERRO BRASILEIROS**. Associação Brasileira de Mineração, 74., 2019, São Paulo. Disponível em: <<https://www.cetem.gov.br/antigo/images/congressos/2019/CAC0028.pdf>>. Acesso em: 20 jul. 2025.

DA COSTA, P. R. *et al.* **AVALIAÇÃO DO IMPACTO DE LIMPEZA QUÍMICA NA VIDA ÚTIL DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS UTILIZADAS EM BIORRETORES COM MEMBRANAS**. Florianópolis: 2015.

DAMIÃO LEITE, Amanda M. *et al.* Obtenção de Membranas Microporosas a partir de Nanocompósitos de Polimida 6/Argila Nacional. Parte 2: Avaliação Microestrutural e de Permeabilidade das Membranas Obtidas. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 1, p. 72–79, 2014.

DEUS, Wenilson Francisco de *et al.* Nanocomposites used in the treatment of skin lesions: a scoping review. **Revista da Escola de Enfermagem da USP**, v. 58, 2024.

ERCULANO, Mariana *et al.* **SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOPARTÍCULAS BASEADAS EM CÉRIO E NIÓBIO: CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA.** Belo Horizonte, 2020. Disponível em: <<https://conferenciaweb.rnp.br>>.

ESTEVES, Ana Catarina C.; BARROS-TIMMONS, Ana; TRINDADE, Tito. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798–806, out. 2004.

FAITÃO, Julio Americo *et al.* Development of a Model with Critical Factors of Success, Predominant in Implementation of a Membrane System in the Wastewater Treatment—Review of the Case Study of a Dairy Industry. **Technology and Investment**, v. 09, n. 02, p. 117–135, 2018.

FARIA, Marcia Cristina da Silva. **Avaliação ambiental, biomonitoramento humano e remediação química de arsênio com utilização de nanomaterial magnético em uma região de mineração em Paracatu, MG.** Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, 6 maio 2016.

FARIAS, Lanna Karolline Alves de *et al.* O uso de nanotecnologia na formulação de cosméticos. **REVISTA SAÚDE MULTIDISCIPLINAR**, v. 14, n. 1, 5 abr. 2023.

FECHINE, Pierre Basílio Almeida. **Avanços no desenvolvimento de nanomateriais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020

FELIZARDO, Eiel; BIANCHI ZATTERA, Gabriele; MARTINS, José Arthur. Dessalinização da água do mar: um caminho interdisciplinar para suprir a escassez da água. **Scientia cum Industria**, v. 13, n. 2, p. e 241319, 24 dez. 2024.

FENT, K.; WESTON, A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122–159, 10 fev. 2006.

FERNANDES, Maria Fernanda Marques; FILGUEIRAS, Carlos A. L. Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macro-desafios). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2205–2213, 2008.

FERRARI, Tatiane Caroline *et al.* Microscopia eletrônica aplicada em nanomateriais: catalisador sol-gel CUO/ZNO/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Brazilian Applied Science Review**, v. 3, n. 6, p. 2718–2738, 2019.

FERREIRA, Hadma Sousa; RANGEL, Maria do Carmo. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009.

GAN, Q. Beer clarification by cross-flow microfiltration — effect of surface hydrodynamics and reversed membrane morphology. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 40, n. 5, p. 413–419, set. 2001.

GARCÍA-GOMEZ, P.; GORTÁRES-MOROYOQUI, P.; DROGUI, P. Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. **Química Viva**, v. 10, n. 2, p. 96–105, ago. 2011.

GELLER, Mauro *et al.* Uso do diclofenaco na prática clínica: revisão das evidências terapêuticas e ações farmacológicas. **Revista da Sociedade Brasileira de Clínica Médica**, fev. 2012.

GOH, P. S.; WONG, K. C.; ISMAIL, A. F. Membrane technology: A versatile tool for saline wastewater treatment and resource recovery. **Desalination**, v. 521, p. 115377, jan. 2022.

GOMES, Ana Catarina de Oliveira *et al.* Membranas híbridas com potencial uso em células a combustível - parte 1: nanocompósitos de poli(eterimida) sulfonada. **Polímeros**, v. 24, n. 4, p. 464–473, ago. 2014.

GOMES, Fernando *et al.* DETERMINAÇÃO DA FORÇA MAGNÉTICA E SUAS CORRELAÇÕES COM A SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DE NANOCOMPÓSITOS DE PLA/MAGHEMITA. *In*: Florianópolis: 22 set. 2013.

GRAZIELA FARIAS, Débora *et al.* **NANOTECNOLOGIA APLICADA AOS COSMÉTICOS DE FOTOPROTEÇÃO**. Novo Hamburgo, 2016.

GUIMARÃES, João Roberto Penna de Freitas. **Disruptores endócrinos no meio ambiente: um problema de saúde pública e ocupacional**. Biblioteca Virtual em Saúde: Ministério da Saúde do Brasil, 2025.

HABERT, Alberto Cláudio; BORGES, Cristiano Piacsek; NOBREGA, Ronaldo. **Processos de Separação por Membranas**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. v. 1

HAYASHI, Hiromichi; HAKUTA, Yukiya. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water. **Materials**, v. 3, n. 7, p. 3794–3817, 25 jun. 2010.

HIRATSUKA, Renato Satoshi; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 1–10, 24 ago. 1994.

HOLMBERG, Kenneth; MATTHEWS, Allan. **Coatings Tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 1994.

HUACCALLO-AGUILAR, Y.; TUESTA, J.L. Diaz de; ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; GOMES, H.T.; LARRIBA, M.; OVEJERO, G.; GARCÍA, J.. New insights on the removal of diclofenac and ibuprofen by CWPO using a magnetite-based catalyst in an up-flow fixed-bed reactor. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 281, p. 111913, mar. 2021.

HULLA, JE; SAHU, SC; HAYES, AW. Nanotechnology. **Human & Experimental Toxicology**, v. 34, n. 12, p. 1318–1321, 26 dez. 2015.

JARLBRING, Mathias *et al.* Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, n. 1, p. 212–217, maio 2005.

JAYANTHI, S. Amala *et al.* A novel hydrothermal approach for synthesizing  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mesoporous magnetic nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, p. 316–325, 15 jul. 2015.

JEEVANANDAM, Jaison *et al.* Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 9, p. 1050–1074, 3 abr. 2018.

KAWATA, Rafaela Mayumi. **Sistema piloto de filtração em membranas para remoção de diuron e diclofenaco em águas para abastecimento**. Londrina: Unisidade Estadual de Londrina, 3 jul. 2019.

KESHAVARZ, Mozghan *et al.* Multi-leveled Nanosilicate Implants Can Facilitate Near-Perfect Bone Healing. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 15, n. 17, p. 21476–21495, 3 maio 2023.

KOROS, W. J.; MA., Y. H.; SHIMIDZU, T. TERMINOLOGY FOR MEMBRANES AND MEMBRANE PROCESSES . **Journal of Membrane Science**, v. 68, n. 7, p. 1479–1489, 1996.

LENZA, Rúbia Francisca Silva; VASCONCELOS, Wander Luiz. Síntese de membranas cerâmicas via método sol-gel utilizando TEOS e N,N-dimetilformamida. **Química Nova**, v. 25, n. 6a, p. 893–896, nov. 2002.

LIMA, Fabiana da Silva; DRAGUNSKI, Joseane Caetano. **Membranas poliméricas incorporadas com dióxido de titânio e óxido de ferro para fotocatalise de corante.** Toledo: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 6 mar. 2020.

LINHARES, Linhares, Horacio M. da S. M. D. **Síntese de nanocristais de KY3F10 pelo método de co-precipitação visando aplicações ópticas.** São Paulo: Unisidade de São Paulo, 5 fev. 2014.

LOPES, Sônia; ROSSO, Sérgio. **Bio.** 3. ed. São Paulo. Saraiva Didáticos, 2013. v. 1

LU, D. et al. Synthesis and Application of Iron Oxide Nanoparticles in Bone Tissue Repair. **Journal of Nanomaterials**, v. 2021, p. 1–14, 15 set. 2021a.

MAGDALENA, A. G. *et al.* EDTA-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 113, p. 5–10, fev. 2018.

MARTA, Ursescu Cristina et al. **Iron gall inks influence on papers' thermal degradation FTIR spectroscopy applications Sorin Ciovisa IRON GALL INKS INFLUENCE ON PAPERS' THERMAL DEGRADATION FTIR SPECTROSCOPY APPLICATIONS.** European Journal of Science and Theology, September 2009, Vol.5, No.3, 71-84

MARTINS, Manuel A.; TRINDADE, Tito. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434–1446, 2012.

MARTINS, Poliana Vicente. **Síntese e caracterização de membranas híbridas contendo MOF de cobre com potencial uso no tratamento de efluentes.** Belo Horizonte, 2022.

MATOS, Hannah Larissa Siqueira. **Síntese de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas para remoção de Pb<sup>2+</sup>.** Goiânia, 2016.

MCELHINNY, Michael W.; MCFADDEN, Phillip L. Rock Magnetism. *In: Paleomagnetism: Continents and Oceans*. Eos, Transactions American Geophysical Union Vol. 83, No. 20 , 14 May 2002. Page 225.

MEDEIROS, Keila Machado de *et al.* Membranas microporosas híbridas assimétricas: influência da argila na morfologia das membranas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 2, 2017.

MELO, Rafael Leandro Fernandes *et al.* As nanopartículas como ferramentas biológicas: uma revisão exploratória. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 7, p. e363974155, 17 maio 2020.

MÉNDEZ-ARES, Roxana *et al.* Membranas poliméricas cargadas con zeolita para su futuro empleo en la adsorción de gases contaminantes. **Revista Cubana de Química**, v. 33, 26 abr. 2021.

MINILLO, Alessandro *et al.* Avaliação da biodegradação dos fármacos paracetamol, cefalexina, diclofenaco de sódio por bactérias presentes em filtros biológicos de carvão. *In: Recife: set. 2009.*

MOISSANT. Hydrothermal Method. *In: Hydrothermal Method*. 1893. p. 18–35.

MULDER, Marcel. **Basic Principles of Membrane Technology** . 2. ed. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996. v. 1

MUSLERA, Jacqueline K.; WADA, Keiko; TESSARO, Isabel C. **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS OPERACIONAIS EM MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO COM SOLUTOS MACRO MOLECULARES**. Águas de São Pedro, 24 set. 2000.

NAVARRO, Maria Isabel Ramos. **Síntese e caracterização de ligas Cobre-Níquel contendo nanopartículas de Alumina**. Rio de Janeiro: 2013.

NECTOUX, Aline da Silveira. **Membranas poliméricas para remoção de desreguladores endócrinos em amostras aquosas**. Porto Alegre: Unisidade Federal do Rio Grande do Sul, jul. 2019.

OHRING, Milton. **The materials science of thing filmes**. 1. ed. Hoboken: Academic Press, 1992. v. 1

OLIVEIRA, Liliam Gleicy de Souza; GARG, Vijayendra; SANTANA, Genilson Pereira. As nanopartículas de óxidos de ferro magnéticos na terapia do câncer. **Scientia Amazonia**, v. 4, n. 2, p. 70–84, 25 ago. 2015.

OLIVEIRA, Luiz C. A.; FABRIS, José D.; PEREIRA, Márcio C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

PAGNO, Vanessa. **Obtenção e Caracterização de membranas poliméricas produzidas a do fármaco cloridrato**. Toledo: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2018.

PANG, Tao *et al.* Design and achieving mechanism of upconversion white emission based on Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> tri-doped KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> nanocrystals. **Optical Materials**, v. 33, n. 3, p. 485–489, jan. 2011.

PARESQUE, Mara Carolina do Carmo. **Desenvolvimento e caracterização de nanopartículas de maghemita (γFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aplicadas ao tratamento de hipertermia magnética**. Thesis—Volta Redonda: Universidade Federal Fluminense, 2019.

PERTILE, Carine. **Avaliação de processos de separação por membrana como alternativas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. Porto Alegre:2013.

PESCARA, Igor Cardoso. **Ocorrência e remoção de contaminação emergente por tratamentos convencionais de água e esgoto**. Campinas: Unisidade Estadual de Campinas, 2015.

PFAFF, Gerhard. The world of inorganic pigments. **ChemTexts**, v. 8, n. 3, p. 15, 30 ago. 2022.

POLETTO, Patrícia *et al.* Avaliação das características de transporte em membranas de poliamida 66 preparadas com diferentes solventes. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 273–277, 21 jun. 2012.

ROMERO, Analía I. *et al.* **Membranas híbridas de polieterimida-sílice. Caracterización por espectroscopia de IR y MEB.**, 2009.

RUMBLE, John. **Handbook of Chemistry and Physics**. 104. ed. 2023.

SANFELICE, Rafaela Cristina; PAVINATTO, Adriana; CORRÊA, Daniel Souza. **Nanotecnologia aplicada a polímeros**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA., 2022.

SANTANA, Fabiane de Oliveira. **Preparo e caracterização de membranas híbridas para microfiltração**. Feira de Santana, 2022.

SANTOS, Cassio Eraclito Alves dos. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E SUAS APLICAÇÕES EM BIOLOGIA**. Maceió: 2015.

SCAPIM, Leonardo Carreira Moren *et al.* SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMAGNETITA PELO PROCESSO DE COPRECIPITAÇÃO. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1182–1191, 28 set. 2017.

SHOKROLLAHI, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, p. 74–81, mar. 2017.

SILVA LIMA, Rosa *et al.* Uso indiscriminado de diclofenaco de potássio pela população idosa na cidade de Anápolis, no estado de Goiás, Brasil em 2014. **Revista Colombiana de Ciências Químico Farmacéuticas**, v. 44, n. 2, p. 179–188, 20 ago. 2015.

SILVA, Carmen Lúcia T. da *et al.* Preparo de óxido de nióbio suportado em alumina por deposição química em fase vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria. **Química Nova**, v. 21, n. 2, abr. 1998.

SILVA, Marcela Fernandes; PINEDA, Edgardo Alfonso Gómez; BERGAMASCO, Rosangela. APPLICATION OF NANOSTRUCTURED IRON OXIDES AS ADSORBENTS AND PHOTOCATALYSTS FOR WASTEWATER POLLUTANT REMOVAL. **Química Nova**, 2014.

SINGH, Seema; LO, Shang-Lien. Single-phase cerium oxide nanospheres: An efficient photocatalyst for the abatement of rhodamine B dye. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 7, p. 6532–6544, 18 mar. 2018.

SOUZA, José Everton Soares de *et al.* Membranas de nanocompósitos poliméricos com óxido de zinco para o tratamento de efluentes: Revisão de literatura. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 8, p. e46510817402, 16 jul. 2021.

SOUZA, Michel *et al.* ÓXIDO DE ÍTRIO E ALUMÍNIO DOPADO COM Yb<sup>3+</sup> E Er<sup>3+</sup> INCORPORADO EM MEMBRANA DE POLIAMIDA. **Química Nova**, 2018.

SPACIARI, Ana Carolina. **Tratamento de efluentes contendo ibuprofeno utilizando membranas funcionalizadas**. Apucarana: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 19 dez. 2022.

TUUTIJÄRVI, T. *et al.* As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2–3, p. 1415–1420, 30 jul. 2009.

YAN Y. XI; YAN F. HSU; WAI K. CHAN. Hydrothermal Synthesis of Nanostructures. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 1, n. 2, p. 121–128, 1 jun. 2007.

ZHANG, Zhien *et al.* Zeolites Nanocomposite Membrane Applications in CO<sub>2</sub> Capture. *In: Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 916–921.

ZULFIQAR *et al.* Variation of structural, dielectric and magnetic properties of PVP coated  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 12, p. 12490–12498, 29 dez. 2016.