



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

WILLKEN BRUNO SANTOS ALMEIDA

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS MESOPOROSAS DOPADAS COM  
ÓXIDO DE ZINCO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES**

BELÉM-PA  
2026

WILLKEN BRUNO SANTOS ALMEIDA

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS MESOPOROSAS DOPADAS COM  
ÓXIDO DE ZINCO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à Faculdade de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, da Universidade Federal do Pará, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Michelle Rossana Ferreira Vaz

Orientador: Eng. Químico Dr. Ossalin de Almeida

BELÉM-PA

2026

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a)  
autor(a)

---

A447d Almeida, Willken Bruno Santos.  
Desenvolvimento de Membranas Mesoporosas  
Dopadas com Óxido de Zinco para Tratamento de  
Efluentes / Willken Bruno Santos Almeida. — 2026.  
61 f. : il. color.

Orientador(a): Prof<sup>a</sup>. Dra. Michelle Rossana Ferreira  
Vaz Coorientador(a): Prof. Dr. Ossalin de Almeida  
Trabalho de Curso (Graduação) - Universidade  
Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Faculdade de  
Engenharia Química, Belém, 2026.

1. Polímeros. 2. Adsorção. 3. Cinética de Adsorção.  
4. Remediação Ambiental. 5. Síntese. I. Título.

CDD 660.2

---

WILLKEN BRUNO SANTOS ALMEIDA

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS MESOPOROSAS DOPADAS COM  
ÓXIDO DE ZINCO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à Faculdade de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, da Universidade Federal do Pará, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.


Orientadora: Profa. Dra. Michelle Rossana Ferreira Vaz

Orientador: Eng. Químico Dr. Ossalin de Almeida

**Data de aprovação:** 27/02/2026


**Conceito:** EXCELENTE

**Banca Examinadora**

Documento assinado digitalmente  
 MICHELLE ROSSANA FERREIRA VAZ  
Data: 12/03/2026 18:42:42-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Michelle Rossana Ferreira Vaz  
(Orientadora FEQ/ITEC/UFPA)

Documento assinado digitalmente  
 OSSALIN DE ALMEIDA  
Data: 10/03/2026 14:47:41-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Eng. Químico Dr. Ossalin de Almeida  
(Orientador FAQUI/ICEN/UFPA)

Documento assinado digitalmente  
 SHIRLEY CRISTINA CABRAL NASCIMENTO  
Data: 11/03/2026 13:39:34-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Shirley Cristina Cabral Nascimento  
(Membro FEQ/ITEC/UFPA)

Dedico este trabalho aos meus pais, pelo apoio constante, pela formação que me proporcionaram e pelos valores que sempre nortearam minha trajetória. Aos meus amigos, expresso minha gratidão pelo companheirismo, incentivo e suporte ao longo de toda a realização desta pesquisa. A presença e o apoio de vocês foram essenciais para que este trabalho fosse concluído.

## **AGRADECIMENTOS**

Dedico este trabalho em primeiro lugar a Deus, que me deu saúde e forças para passar por momentos difíceis durante a graduação, ao meu pai, Dorival Souza Almeida, a minha mãe, Marizeth Barreiros dos Santos, a minha irmã, Yngrid Bruna Santos Almeida por serem essenciais para esta realização.

Agradeço também ao Eng. Dr. Ossalin Almeida, por ter me acolhido, chamado atenção e por todo conhecimento que foi passado ao longo do tempo. Agradeço também a Prof<sup>a</sup>. Dra. Michelle Rossana Ferreira Vaz pela ajuda para a construção deste trabalho.

Agradeço também a todas as pessoas que conheci durante este tempo, e agradeço principalmente aos que ficaram, como: Yasmim Silva da Conceição, Renato Rodrigues Sena, Mateus Fabrico Reis da Silva e ao Mateus Pantoja Tavares pelos momentos de alegria, pelo companheirismo nos trabalhos acadêmicos e pela parceria nos laboratórios. Agradeço também aos que chegaram recentemente, como: Jhonatam, Yasmim, Ádria e Nadja por também serem pessoas importantes nessa jornada.

Agradecimentos à Faculdade de Engenharia Química, ao laboratório de hidrologia do Instituto de Geociências, ao instituto de física, à Faculdade de Química, ao Laboratório de Desenvolvimento e Aplicação de Novos Materiais pelo apoio e espaço para o desenvolvimento deste trabalho.

Os autores agradecem a utilização dos equipamentos do LABNANO-AMAZON/UFPA. A todos que contribuíram de forma direta e indireta para a realização deste trabalho, meus agradecimentos.

## RESUMO

O presente estudo tem como justificativa a proposição de uma alternativa aos meios convencionais de tratamento de efluentes, utilizando membranas poliméricas como tecnologia promissora. Este trabalho teve como objetivo desenvolver e otimizar membranas poliméricas mesoporosas à base de PS/PMMA, plastificadas com PEG400 e dopadas com ZnO, avaliando a relação entre composição, morfologia e eficiência na adsorção de azul de metileno em solução aquosa. As membranas foram preparadas por inversão de fases e caracterizadas quanto ao desempenho adsorptivo em diferentes condições de pH e temperatura. A eficiência diminuiu com o aumento do pH, com  $C_e$  variando de 0,83 a 2,09 mg·L<sup>-1</sup>,  $q_e$  de 8,20 a 7,99 mg·g<sup>-1</sup> e remoção de 98,34% a 95,82%, sendo a F1 (pH 6) a mais eficiente. O modelo de Langmuir indicou  $q_{max}$  constante (~51 mg·g<sup>-1</sup>) e ajuste moderado ( $R^2 = 0,51-0,63$ ), enquanto Freundlich apresentou menor representatividade ( $R^2 = 0,42-0,50$ ;  $n < 1$ ), sugerindo heterogeneidade superficial. A cinética foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2 = 0,98-0,99$ ), com contribuição de difusão intrapartícula sob controle misto ( $R^2 = 0,9476-0,9862$ ). Os parâmetros termodinâmicos ( $\Delta H^\circ = -18,59$  kJ·mol<sup>-1</sup>;  $E_a = 6,80-9,69$  kJ·mol<sup>-1</sup>) indicaram processo exotérmico e predominantemente físico, evidenciando o potencial das membranas desenvolvidas para aplicação no tratamento de efluentes contendo corantes.

**Palavras-chave:** Polímeros; Adsorção; Cinética de Adsorção, Remediação Ambiental; Síntese.

## ABSTRACT

The present study has as its justification the proposition of an alternative to conventional means of effluent treatment, using polymeric membranes as a promising technology. The objective of this study was to develop and optimize mesoporous polymeric membranes based on PS/PMMA, plasticized with PEG400 and doped with ZnO, evaluating the relationship between composition, morphology and efficiency in the adsorption of methylene blue in aqueous solution.

The membranes were prepared by phase inversion and characterized for adsorptive performance under different pH and temperature conditions. Efficiency decreased with increasing pH, with  $C_e$  ranging from 0.83 to 2.09 mg·L<sup>-1</sup>,  $q_e$  from 8.20 to 7.99 mg·g<sup>-1</sup> and removal from 98.34% to 95.82%, with F1 (pH 6) being the most efficient. Langmuir's model indicated *constant*  $q_{max}$  (~51 mg·g<sup>-1</sup>) and moderate adjustment ( $R^2 = 0.51-0.63$ ), while Freundlich showed lower representativeness ( $R^2 = 0.42-0.50$ ;  $n < 1$ ), suggesting superficial heterogeneity. Kinetics were best described by the pseudo-second-order model ( $R^2 = 0.98-0.99$ ), with intraparticle diffusion contribution under mixed control ( $R^2 = 0.9476-0.9862$ ). The thermodynamic parameters ( $\Delta H^\circ = -18.59$  kJ·mol<sup>-1</sup>;  $E_a = 6.80-9.69$  kJ·mol<sup>-1</sup>) indicated an exothermic and predominantly physical process, evidencing the potential of the membranes developed for application in the treatment of effluents containing dyes.

**Keywords:** Polymers; Adsorption; Environmental Remediation; Adsorption Kinetic; Synthesis.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Representação esquemática do processo de separação por membranas.<br>.....   | 20 |
| Figura 2 - Representação esquemática dos diferentes modelos estruturais de membranas.....   | 22 |
| Figura 3 - Estrutura química do poliestireno.....   | 25 |
| Figura 4 - Representação da estrutura do PMMA.....  | 26 |
| Figura 5 - Representação esquemática das estruturas cristalinas do óxido de zinco:<br>(1) sal de rocha, (2) blenda de zinco e (3) wurtzita..... | 27 |
| Figura 6 - Esquema geral ilustrando o processo de adsorção.....   | 28 |
| Figura 7 - Representação dos diferentes tipos de isotermas de adsorção.....   | 30 |
| Figura 8 - Membranas obtidas por diferentes formulações: (a) F1; (b) F2; (c) F3.....  | 41 |
| Figura 9 - Difratograma do ZnO obtido por coprecipitação.....   | 43 |
| Figura 10 - Micrografias do ZnO. Ampliação 2 kx, 18 kV.....   | 44 |
| Figura 11 - Espectros de EDS e mapeamento elementar obtidos por MEV para a amostra de ZnO nos pontos P1 (esquerda) e P2 (direita).....          | 44 |
| Figura 12 - Principais bandas observadas no espectro de FTIR do ZnO.....  | 45 |
| Figura 13 - Espectro Raman do ZnO obtido na faixa espectral de 200–800 cm <sup>-1</sup> .....   | 47 |
| Figura 14 - Isotermas de adsorção do azul de metileno na membrana F1 obtidas em diferentes temperaturas, sob pH 6.....                          | 51 |
| Figura 15 - Gráfico de Van't Hoff para $\Delta H$ e $\Delta S$ da adsorção do azul de metileno em membrana F1.....                              | 55 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Formulações das membranas PS/PMMA/PEG400/ZnO .....   | 33 |
| Tabela 2 - Balanço de massa e rendimento por etapa da síntese do ZnO. ....  | 40 |
| Tabela 3 - Correlação entre composição das formulações PS/PMMA/ZnO/PEG400.<br>.....   | 42 |
| Tabela 4 - Principais bandas de absorção observadas no espectro de FTIR do ZnO.<br>.....  | 46 |
| Tabela 5 - Modos vibracionais observados no espectro Raman do ZnO. ....   | 47 |
| Tabela 6 - Valores de porosidade e rejeição ao soluto das diferentes formulações de<br>membranas (PS/PMMA/PEG400/ZnO). ....                                       | 49 |
| Tabela 7 - Parâmetros experimentais e ajustados para as isotermas de adsorção do<br>azul de metileno pela membrana F1 em diferentes temperaturas (pH 6).<br>..... | 50 |
| Tabela 8 – Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-<br>segunda ordem para a adsorção de azul de metileno pela membrana F1.<br>.....    | 52 |
| Tabela 9 – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula. ....   | 53 |
| Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de azul de metileno pela<br>membrana F1. ....   | 55 |

## SUMÁRIO

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>1</b>   | <b>INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>15</b> |
| <b>2</b>   | <b>OBJETIVOS .....</b>   | <b>17</b> |
| <b>2.1</b> | <b>Objetivo geral.....</b>   | <b>17</b> |
| <b>2.2</b> | <b>Objetivos específicos.....</b>  | <b>17</b> |
| <b>3</b>   | <b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>  | <b>18</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Efluentes .....</b>   | <b>18</b> |
| <b>3.2</b> | <b>Implicações Ambientais da Presença de Azul de Metileno em Efluentes Industriais .....</b> | <b>18</b> |
| <b>3.3</b> | <b>Membranas .....</b>   | <b>20</b> |
| 3.3.1      | Membranas híbridas.....  | 22        |
| 3.3.2      | Membranas poliméricas à base de poliestireno e poli(metacrilato de metila)<br>23             |           |
| 3.3.2.1    | Poliestireno.....  | 24        |
| 3.3.2.2    | Poli(Metacrilato de metila) .....  | 25        |
| <b>3.4</b> | <b>Óxido de zinco .....</b>  | <b>26</b> |
| <b>3.5</b> | <b>Adsorção .....</b>  | <b>28</b> |
| 3.5.1      | Isotermas de adsorção .....  | 29        |
| <b>4</b>   | <b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>   | <b>32</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Materiais .....</b>   | <b>32</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Métodos.....</b>  | <b>32</b> |
| 4.2.1      | Síntese do óxido de zinco .....  | 32        |
| 4.2.2      | Formulação das membranas.....  | 33        |
| 4.2.3      | Preparação das membranas poliméricas híbridas.....   | 34        |
| 4.2.4      | Secagem e condicionamento das membranas.....   | 35        |
| 4.2.5      | Determinação da espessura das membranas .....  | 35        |
| 4.2.6      | Determinação da porosidade total (método gravimétrico) .....                                 | 35        |
| 4.2.7      | Avaliação da rejeição a soluto .....   | 36        |
| 4.2.8      | Preparação da solução estoque de azul de metileno (1000 mg.L <sup>-1</sup> ).....            | 37        |
| 4.2.8.1    | Construção da curva de azul de metileno .....  | 37        |
| 4.2.9      | Ensaio de adsorção .....   | 37        |
| 4.2.9.1    | Determinação da concentração de equilíbrio .....   | 37        |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| 4.2.9.2    | Determinação de isotermas de adsorção .....  | 38        |
| 4.2.9.3    | Ensaio cinéticos de adsorção .....   | 38        |
| 4.2.10     | Caracterização .....   | 38        |
| 4.2.10.1   | Difração de raios X (DRX) .....  | 38        |
| 4.2.10.2   | Microscopia eletrônica de varredura acoplada a sistema de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)..... | 39        |
| 4.2.10.3   | Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....                                | 39        |
| 4.2.10.4   | Espectroscopia de Raman .....  | 39        |
| <b>5</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>  | <b>40</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Óxido de Zinco.....</b>   | <b>40</b> |
| <b>5.2</b> | <b>Análise Comparativa das Formulações das Membranas.....</b>  | <b>41</b> |
| <b>5.3</b> | <b>Caracterização dos Materiais .....</b>  | <b>42</b> |
| 5.3.1      | Óxido de zinco.....  | 42        |
| 5.3.1.1    | DRX.....   | 42        |
| 5.3.1.2    | MEV/EDS .....  | 43        |
| 5.3.1.3    | FTIR .....   | 45        |
| 5.3.1.4    | Raman.....   | 46        |
| 5.3.2      | Membranas .....  | 48        |
| 5.3.2.1    | Análise da Porosidade e Rejeição a Solutos.....  | 48        |
| <b>5.4</b> | <b>Ensaio de Adsorção .....</b>  | <b>49</b> |
| 5.4.1      | Análise da adsorção de azul de metileno em membranas com variação de pH a 25°C.....                    | 49        |
| 5.4.2      | Isotermas de adsorção do azul de metileno pela formulação F1.....                                      | 49        |
| 5.4.3      | Cinética de adsorção.....  | 51        |
| 5.4.4      | Difusão intrapartícula.....  | 53        |
| 5.4.5      | Termodinâmica de adsorção .....  | 54        |
| 5.4.6      | Energia de ativação.....   | 55        |
| <b>6</b>   | <b>CONCLUSÃO .....</b>   | <b>57</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>59</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A cadeia produtiva têxtil figura entre as mais relevantes do Brasil, posicionando o país como um dos cinco maiores produtores mundiais do setor. Apesar de sua expressiva importância econômica e social, a indústria têxtil caracteriza-se pelo elevado consumo de recursos hídricos, especialmente na etapa de acabamento, na qual a água desempenha papel fundamental nos processos de aquecimento e tingimento dos tecidos (Silva, 2019). Esse uso intensivo de água estende-se por toda a cadeia, desde a irrigação das plantações de algodão até as fases de beneficiamento e acabamento têxtil (Berlin, 2014).

Entre os diversos corantes industriais, o azul de metileno destaca-se por sua ampla aplicação e comportamento representativo em estudos de adsorção. A presença de corantes em ambientes aquáticos, a exemplo do azul de metileno, impõe desafios significativos aos processos convencionais de tratamento, em razão de sua elevada resistência à degradação química e biológica. Durante a decomposição desses compostos, podem ser gerados subprodutos com toxicidade superior à do corante original, agravando o potencial poluidor do efluente (Neves et al., 2016).

O lançamento de efluentes têxteis sem tratamento adequado compromete a capacidade de autodepuração dos corpos hídricos, reduz os níveis de oxigênio dissolvido e prejudica a penetração da radiação solar, limitando a atividade fotossintética, além de em seres humanos provocar irritações, distúrbios respiratórios e alterações no sistema nervoso. Como resultado, observa-se a deterioração da qualidade da água e a manifestação de efeitos ecotoxicológicos sobre a biota aquática (Moraes, 2025).

O desenvolvimento de membranas poliméricas funcionalizadas tem se destacado como alternativa promissora para superar as limitações dos adsorventes em pó no tratamento de efluentes. Blendas de polimetilmetacrilato (PMMA) e poliestireno (PS) surgem como matrizes promissoras por combinarem estabilidade química, resistência mecânica e transparência, propriedades desejáveis para membranas mesoporosas (Hal tei export, 2026; Benazzouz; Mameri; Bali, 2019).

A incorporação de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) a essas blendas confere atividade antimicrobiana e aumenta a hidrofiliabilidade, favorecendo a interação com corantes catiônicos (AlZaidy, 2024). Adicionalmente, o polietilenoglicol (PEG) atua como agente plastificante e formador de poros, modulando a morfologia e

porosidade da membrana (Javiya et al., 2008), o que potencializa a remoção de poluentes.

Diante desse cenário, este trabalho justifica-se pela necessidade de desenvolver materiais adsorventes sustentáveis e de alta performance, capazes de tratar efluentes industriais com corantes catiônicos. A pesquisa proposta busca não apenas mitigar a poluição hídrica, mas também avançar no desenvolvimento de soluções tecnológicas integradas, que combinem eficiência, viabilidade operacional e responsabilidade ambiental. Tais esforços são fundamentais para preservar recursos hídricos e proteger a saúde ambiental e humana.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Formular membranas mesoporosas contendo ZnO, investigando a relação entre composição, morfologia e eficiência na adsorção de azul de metileno em soluções aquosas.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o óxido de zinco (ZnO);
- Preparar membranas mesoporosas com diferentes proporções de PS, PMMA, PEG400 e ZnO;
- Caracterizar os materiais produzidos;
- Determinar a capacidade de adsorção de azul de metileno em meio aquoso;
- Ajustar os dados de equilíbrio aos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich;
- Ajustar os dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem;
- Correlacionar composição da formulação com desempenho funcional e adsorção.

### **3 REFERENCIAL TEÓRICO**

#### **3.1 Efluentes**

A água é essencial para a manutenção da vida na Terra. Atividades humanas que utilizam recursos hídricos geram águas residuais, cujas descargas podem comprometer ecossistemas aquáticos e impactar economicamente os setores dependentes desses recursos. Atualmente, não há dados consolidados sobre o volume total de águas residuais produzidas e descartadas pela indústria. A carga poluente e a toxicidade desses efluentes exercem efeitos significativos sobre organismos vivos, evidenciando a necessidade urgente de tratamento adequado (UNESCO, 2017).

Segundo a Norma Internacional de Gestão da Água AWS (AWS International Water Stewardship Standard, versão 1.0, 2014), efluentes correspondem a quaisquer águas residuais, tratadas ou não, lançadas em corpos receptores. O manejo de efluentes industriais deve garantir a qualidade da água e atender à legislação vigente, sendo a Resolução CONAMA nº 430/2011 a norma federal aplicável no Brasil (Brasil, 2011).

A CONAMA 430/2011 estabelece limites máximos para substâncias presentes em efluentes, independentemente do setor industrial. A resolução inclui parâmetros inorgânicos como arsênio, bário, chumbo, cianeto total e livre, estanho, ferro dissolvido, fluoreto, manganês dissolvido, mercúrio, níquel, prata e selênio, entre outros (Ceron, 2012).

#### **3.2 Implicações Ambientais da Presença de Azul de Metileno em Efluentes Industriais**

Os corantes constituem uma das principais classes de contaminantes presentes em efluentes industriais, especialmente nos setores têxtil, farmacêutico, de papel e celulose e de curtumes. Estima-se que uma fração significativa dos corantes utilizados nos processos produtivos não se fixa completamente às fibras ou substratos, sendo posteriormente descartada em corpos hídricos por meio de efluentes industriais (Guaratini; Zanoni, 2000).

A presença de corantes em ambientes aquáticos provoca alterações físicas, químicas e biológicas. Do ponto de vista físico, a coloração da água reduz a penetração de luz, comprometendo a atividade fotossintética de organismos autotróficos e, conseqüentemente, afetando a produtividade primária dos ecossistemas aquáticos (Kunz et al., 2002). Essa redução interfere na dinâmica trófica e pode resultar em desequilíbrios ecológicos.

Quimicamente, muitos corantes apresentam estruturas moleculares complexas, frequentemente aromáticas e estáveis, que dificultam sua degradação natural. Essa recalcitrância favorece sua persistência ambiental e potencial bioacumulação (Guaratini; Zanoni, 2000). Além disso, alguns corantes e seus subprodutos de degradação podem apresentar caráter tóxico, mutagênico ou carcinogênico, representando risco à biota aquática e à saúde humana (Kunz et al., 2002).

Entre os corantes catiônicos, destaca-se o azul de metileno, amplamente utilizado em aplicações industriais e laboratoriais. Trata-se de um composto heterocíclico aromático com elevada solubilidade em água e forte afinidade por materiais orgânicos e superfícies carregadas negativamente. Em ambientes aquáticos, o azul de metileno pode causar toxicidade aguda e crônica em organismos, afetando processos fisiológicos e promovendo estresse oxidativo celular (Forgiarini; Silva; Zanoni, 2007).

Além dos efeitos diretos sobre organismos aquáticos, a presença de azul de metileno em corpos hídricos compromete a qualidade da água para abastecimento e usos múltiplos, exigindo tratamentos avançados para sua remoção. Sua estabilidade química e resistência à biodegradação tornam os processos convencionais de tratamento frequentemente insuficientes, reforçando a necessidade de tecnologias complementares, como processos oxidativos avançados, adsorção e tratamentos eletroquímicos (Kunz et al., 2002).

Dessa forma, os corantes catiônicos, particularmente o azul de metileno, configuram contaminantes de relevância ambiental, devido à sua persistência, potencial tóxico e capacidade de alterar significativamente as características físicas e ecológicas dos corpos hídricos, o que evidencia a importância de estratégias eficazes de tratamento e controle de lançamento de efluentes industriais.

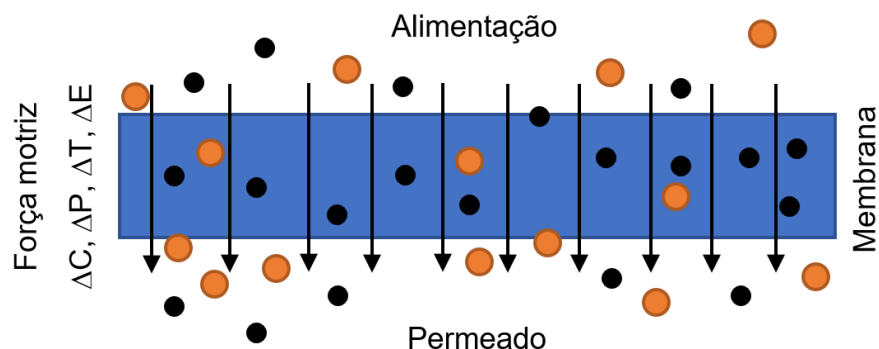
### 3.3 Membranas

Em processos industriais baseados em rotas químicas, cujo objetivo é a síntese de compostos com especificações previamente definidas, etapas de separação, concentração e purificação são fundamentais para a obtenção de produtos com elevado grau de pureza. Nesse contexto, as tecnologias de separação por membranas têm se destacado como alternativas eficientes aos métodos convencionais, em virtude de suas vantagens operacionais, tais como menor consumo energético, configuração compacta dos sistemas, elevada seletividade, facilidade de montagem e reaplicação, simplicidade operacional e custo competitivo (Ribeiro, 2013).

Os Processos de Separação por Membranas (PSM) apresentam ampla aplicabilidade em diversos segmentos industriais, incluindo as indústrias química, alimentícia, de separação de gases, médica, de dessalinização de água, biotecnológica, farmacêutica e no tratamento de efluentes (Habert et al., 2006; Vatanpour et al., 2022).

As membranas atuam como barreiras físicas semipermeáveis, promovendo a segregação de componentes presentes em uma mesma solução por meio da restrição seletiva ao transporte de determinadas espécies químicas. A seletividade do processo está diretamente relacionada às propriedades físico-químicas do sistema, especialmente ao tamanho das moléculas do soluto em comparação com a distribuição de poros da membrana, bem como à natureza da força motriz aplicada (por exemplo, gradiente de pressão, concentração ou potencial elétrico). Dessa forma, o desempenho da separação depende tanto das características estruturais da membrana quanto das condições operacionais do processo.

Figura 1 - Representação esquemática do processo de separação por membranas.



Fonte: Adaptado de Habert et al., (2006).

A seletividade nos processos de separação por membranas está associada à relação entre o tamanho das moléculas do soluto e a dimensão dos poros da membrana, variando conforme o tipo de processo empregado (Habert et al., 2006). O transporte de massa através da membrana ocorre mediante a aplicação de uma força motriz, que viabiliza a operação de filtração ou purificação. Essa força motriz pode estar relacionada ao gradiente de potencial químico entre as fases, à diferença de pressão ou à variação de temperatura. Tais mecanismos determinam a eficiência da separação, conforme ilustrado na Figura 1. Além disso, a seletividade também depende das propriedades físico-químicas das espécies envolvidas (Kucera, 2015).

Entre os principais processos baseados em membranas destacam-se a osmose reversa, a nanofiltração, a microfiltração e a ultrafiltração, amplamente utilizados como alternativas aos métodos convencionais. Esses processos apresentam vantagens como menor consumo energético e elevada eficiência no tratamento de correntes líquidas e gasosas. O desempenho do sistema está diretamente relacionado às propriedades dos materiais constituintes da membrana. Características como estabilidade química, durabilidade operacional, seletividade e resistência a altas pressões e temperaturas são determinantes para sua aplicação. Nesse contexto, a tecnologia de membranas é amplamente empregada no tratamento de efluentes e pode ser integrada a etapas complementares de processamento (Mukherjee et al., 2022).

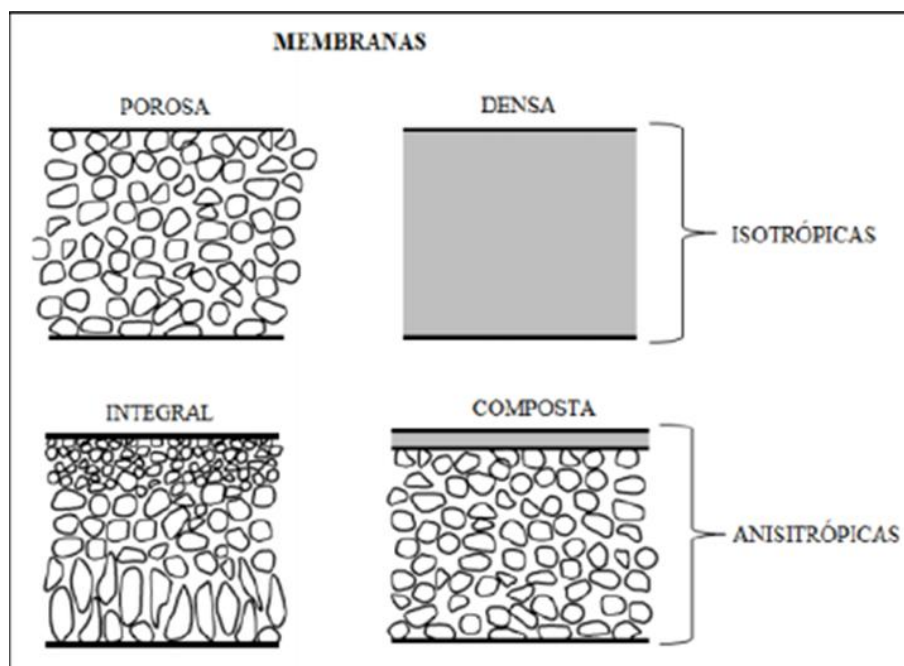
O desenvolvimento e a aplicação da tecnologia de Processos de Separação por Membranas (PSM) estão diretamente relacionados à sua eficiência nos mecanismos de separação. As membranas podem ser classificadas conforme a natureza do material base utilizado em sua fabricação. Entre os principais materiais destacam-se polímeros naturais, como a quitosana, derivados de carboidratos, como o acetato de celulose, e polímeros sintéticos, como polissulfona, polipropileno, polietileno e álcool polivinílico (Sutrisna et al., 2022). A escolha do material influencia propriedades como permeabilidade, seletividade e resistência química. Dessa forma, a seleção adequada do polímero é determinante para o desempenho do sistema.

Existem diversas técnicas empregadas na produção de membranas poliméricas microporosas, sendo as mais relevantes a sinterização, o estiramento de filme, o método de evaporação do solvente, a gravação e o método de inversão de fases (Habert et al., 2006). Cada técnica possibilita o controle da morfologia, da distribuição de poros e das propriedades estruturais da membrana. Esses parâmetros

afetam diretamente o desempenho no processo de separação. Assim, a escolha do método de fabricação deve considerar a aplicação pretendida e as condições operacionais do sistema. A otimização do processo produtivo é fundamental para garantir eficiência e estabilidade operacional.

Quanto à morfologia, as membranas são classificadas em simétricas (isotrópicas) e assimétricas (anisotrópicas). As membranas simétricas apresentam características estruturais e propriedades de transporte uniformes ao longo de toda a seção transversal. Em contraste, as membranas assimétricas possuem um gradiente de porosidade, geralmente constituído por uma fina camada seletiva suportada por uma estrutura porosa. Essas podem ser produzidas a partir de um único material ou por meio da combinação de materiais distintos. A Figura 2 ilustra os diferentes tipos estruturais de membranas.

Figura 2 – Representação esquemática dos diferentes modelos estruturais de membranas.



Fonte: Adaptado de Habert et al., (2006).

### 3.3.1 Membranas híbridas

Os materiais híbridos emergiram na década de 1990 como alternativa aos materiais convencionais, sendo constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos com o objetivo de potencializar propriedades específicas. A incorporação de novas espécies, como complexos metal-orgânicos e nanopartículas,

impulsionou o avanço dessa classe de materiais, ampliando suas possibilidades de aplicação (Das et al., 2021).

Esses materiais são formados por, no mínimo, duas fases que interagem em nível molecular ou iônico, distinguindo-se dos compósitos convencionais pela ausência de uma interface bem definida entre as fases constituintes (Zarour e Abu-Reziq, 2020). Sua organização estrutural pode abranger desde a escala nanométrica até a macroscópica, permitindo a integração sinérgica das propriedades individuais de cada fase. Como resultado, obtêm-se materiais com características ajustáveis, tais como maiores resistências mecânica, capacidade de armazenamento, condutividade e seletividade (Koopmann et al., 2020).

A síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos tem se mostrado promissora para o desenvolvimento de sistemas com desempenho aprimorado em diversas aplicações. A fase orgânica, em geral, contribui com flexibilidade estrutural e propriedades ópticas, enquanto a fase inorgânica confere estabilidade térmica e resistência mecânica (Isoppo, 2022). Essa combinação possibilita a obtenção de materiais com propriedades multifuncionais e desempenho otimizado.

### 3.3.2 Membranas poliméricas à base de poliestireno e poli(metacrilato de metila)

Membranas poliméricas à base de poliestireno (PS) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) têm sido amplamente investigadas em processos de separação e adsorção devido às suas propriedades físico-químicas e facilidade de modificação estrutural. O poliestireno destaca-se por sua estabilidade química, rigidez estrutural e possibilidade de funcionalização aromática, enquanto o PMMA apresenta elevada transparência, boa resistência mecânica e estabilidade térmica moderada. Essas características tornam ambos os polímeros adequados para a produção de membranas com morfologia controlada e desempenho ajustável em aplicações específicas (Habert et al., 2006; Das et al., 2021).

No contexto dos processos adsorptivos, a eficiência das membranas está diretamente relacionada à área superficial, à porosidade e à presença de grupos funcionais ativos. Membranas de PS podem ser funcionalizadas com grupos sulfônicos, aminas ou carboxilas, aumentando sua afinidade por íons metálicos, corantes e compostos orgânicos presentes em soluções aquosas. De forma semelhante, o PMMA pode ser modificado quimicamente para introdução de sítios

ativos capazes de promover interações eletrostáticas ou ligações de hidrogênio, ampliando sua capacidade de adsorção (Koopmann et al., 2020).

A incorporação desses polímeros em matrizes híbridas ou em membranas compósitas também tem sido explorada para otimizar propriedades mecânicas e desempenho adsorptivo. A combinação com nanopartículas metálicas, óxidos inorgânicos ou materiais carbonáceos, como grafeno e nanotubos de carbono, contribui para o aumento da estabilidade estrutural e da capacidade de retenção de contaminantes. Esses sistemas híbridos permitem maior seletividade e eficiência na remoção de espécies químicas de interesse (Zarour; Abu-Reziq, 2020).

Em aplicações ambientais, membranas de PS e PMMA têm sido empregadas no tratamento de efluentes industriais, especialmente na remoção de metais pesados, corantes têxteis e compostos orgânicos persistentes. A natureza hidrofóbica do poliestireno favorece a adsorção de contaminantes orgânicos apolares, enquanto a modificação superficial do PMMA possibilita sua utilização em meios aquosos com elevada eficiência. Esses materiais apresentam ainda a vantagem de regeneração relativamente simples, permitindo múltiplos ciclos de uso sem perda significativa de desempenho.

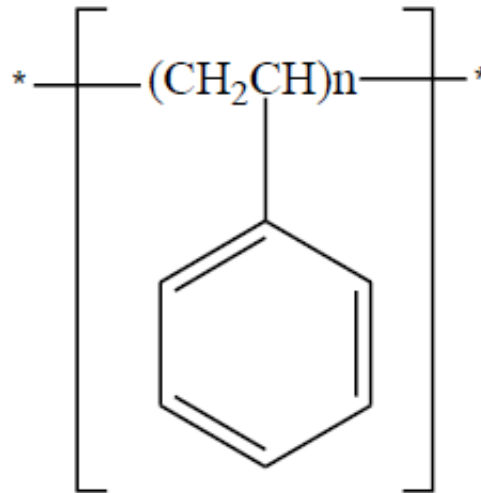
Do ponto de vista tecnológico, a produção dessas membranas pode ser realizada por técnicas como inversão de fases, eletrofiliação e moldagem por evaporação de solvente, possibilitando o controle da distribuição de poros e da espessura da camada seletiva. O ajuste desses parâmetros influencia diretamente a cinética de adsorção e a permeabilidade do sistema. Assim, o desenvolvimento de membranas à base de PS e PMMA envolve a integração entre síntese polimérica, engenharia de materiais e otimização de processos.

### 3.3.2.1 Poliestireno

É um polímero resistente a água, de fácil polimerização, não polar e quimicamente inerte (Martins, 2022). O poliestireno vem sendo desenvolvido comercialmente desde 1930. Sua produção foi observada em 1839, aquecendo o monômero de estireno observou-se um produto sólido formado. Entretanto, o químico alemão Hermann Staudinger que elaborou a teoria de polimerização como sendo uma reação em cadeia. A estrutura química do estireno é uma derivação do polietileno, de

acordo com a Figura 3, apresentando anéis benzênicos ligados a cadeia principal (Sarantópoulos et al., 2022).

Figura 3 – Estrutura química do poliestireno.



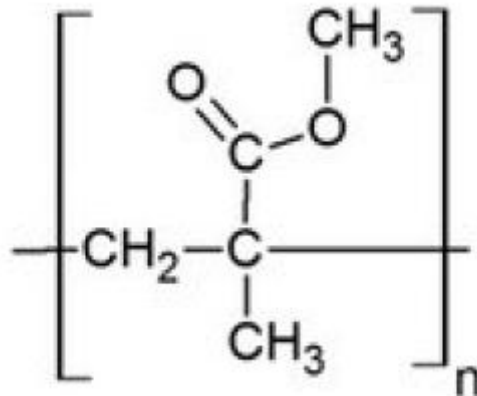
Fonte: Adaptado Vieira, (2014).

Apresenta característica de um líquido móbil e o pode ser polimerizado por meio de aquecimento. Como também por diversos outros métodos, como: via radicais livres, com iniciadores ou com catalizadores complexos. A que se destaca é via radicais livre para fins comerciais (Sarantópoulos et al., 2002).

### 3.3.2.2 Poli(Metacrilato de metila)

O poli (metilmetacrilato) (PMMA) é polímero formado pela repetição de um único tipo de monômero, formando cadeias moleculares longas e uniformes, possui também características de um termoplástico rígido, gerado a partir da polimerização do metacrilato de metila. Este material apresenta resistência mecânica moderada e ótima resistência à altas temperaturas, sendo bastante utilizado como matriz na fabricação de sensores devido a sua resistência mecânica e por conta da sua larga banda de transmissão óptica (Hong et al., 2015; Jia et al., 2016; Li; Wang; Yang, 2007; Tang et al., 2012). Sua estrutura é representada na Figura 4.

Figura 4 – Estrutura do PMMA.



Fonte: Terz et al., (2007).

### 3.4 Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) tem sido utilizado em diversas aplicações há longo tempo, sendo seu desenvolvimento tecnológico mais expressivo registrado na segunda metade do século XIX, especialmente no processo de vulcanização para redução do tempo de processamento (Nieuwenhuizen, 2001). Trata-se de um material cerâmico promissor devido às suas propriedades eletrônicas, que possibilitam aplicações em dispositivos optoeletrônicos, como LEDs, varistores, sensores, bem como na decomposição de corantes sintéticos (Vempati et al., 2012; Callister; Rethwisch, 2013; Prabhu et al., 2013; Sánchez et al., 2013). Além disso, o ZnO nanoestruturado apresenta características piezoelétricas e semicondutoras, sendo potencialmente aplicável em células solares, e possui propriedades químicas, acústicas e ópticas relevantes (Vempati et al., 2012; Riahi-Noori et al., 2008).

Diversas metodologias têm sido descritas para a síntese de ZnO nanoestruturado, incluindo síntese por chama, sol-gel, eletrodeposição e coprecipitação (Jain et al., 1981; Hwang; Wu, 2004; Riahi-Noori et al., 2008; Sousa, 2008; Toniolo, 2009; Prabhu et al., 2013). Dentre elas, a coprecipitação destaca-se pela simplicidade operacional e baixo custo, consistindo na mistura de soluções aquosas de precursores com adição de uma base, induzindo a precipitação do óxido (Souza, 2011).

No processo de coprecipitação, variáveis como temperatura da reação, intensidade da agitação e pH do meio influenciam significativamente as propriedades físico-químicas do ZnO obtido, incluindo o tamanho das partículas, morfologia e

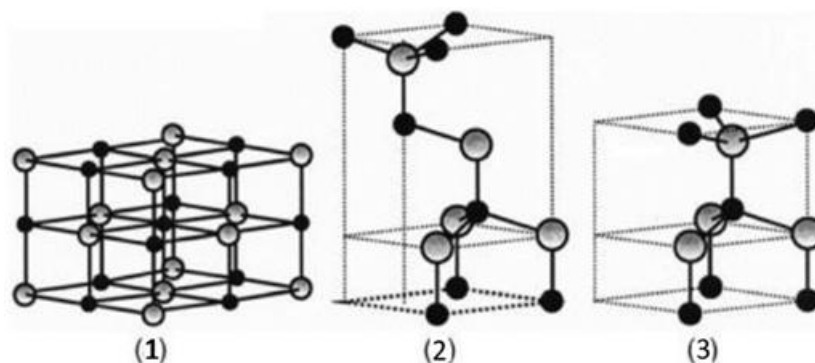
distribuição de poros (Souza, 2011). O controle adequado dessas condições é essencial para otimizar as características do material de acordo com a aplicação desejada.

O ZnO também apresenta propriedades antimicrobianas, antifúngicas, anticorrosivas e potencial de proteção contra radiação UV, o que justifica seu uso em cosméticos, revestimentos e, mais recentemente, em membranas poliméricas funcionais (Biron, 2020). A versatilidade do óxido de zinco permite seu emprego em sistemas de purificação, separação e catálise, ampliando seu espectro de aplicações industriais e ambientais.

Quimicamente, o ZnO ocorre naturalmente em sua forma mineral, apresentando diferentes arranjos cristalinos, incluindo as estruturas de sal-rocha, blenda e wurtzita (Biron, 2020). Essas formas cristalinas determinam propriedades físicas e químicas específicas, como densidade, dureza, polaridade superficial e atividade catalítica, influenciando diretamente seu desempenho em aplicações tecnológicas, como membranas e sensores.

A Figura 5 ilustra as diferentes estruturas cristalinas do ZnO, evidenciando a relação entre a morfologia cristalina e as propriedades funcionais do material. A compreensão dessas características é fundamental para o desenvolvimento de materiais avançados baseados em ZnO, especialmente em aplicações que exigem alto desempenho em termos de adsorção, separação e fotocatálise.

Figura 5 - Representação esquemática das estruturas cristalinas do óxido de zinco: (1) sal de rocha, (2) blenda de zinco e (3) wurtzita.

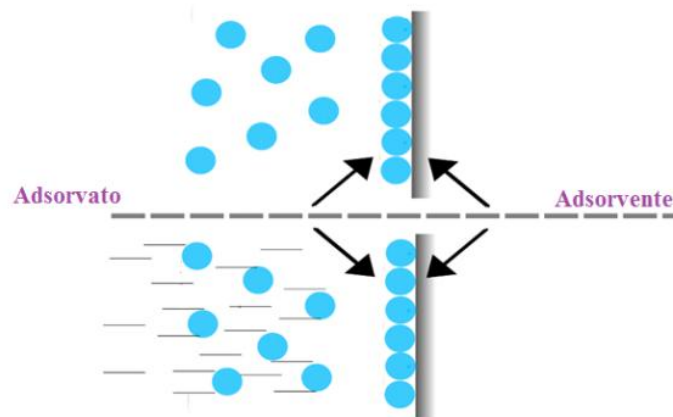


Fonte: Adaptado de Biron, (2020).

### 3.5 Adsorção

A adsorção constitui um processo de separação em que moléculas de uma fase fluida — líquida ou gasosa — ficam retidas na superfície de um material sólido. Esse fenômeno interfacial consiste no acúmulo de espécies químicas na interface entre as fases, resultado de interações físicas ou químicas entre o sólido e a substância adsorvida (Ruthven, 1984; Rouquerol et al., 2014). Fenomenologicamente, trata-se de um processo de transferência de massa que exige contato efetivo entre as fases fluida e sólida, como representado na Figura 6. Nesse âmbito, o sólido recebe a denominação de adsorvente, e a substância removida da fase fluida, de adsorvato (Ruthven, 1984; Foo; Hameed, 2010).

Figura 6 – Esquema geral ilustrando o processo de adsorção.



Fonte: Dávila, (2022).

A eficiência do processo de adsorção está diretamente relacionada às propriedades físico-químicas do adsorvente, tais como área superficial específica, distribuição de poros e natureza dos sítios ativos, que conferem seletividade na remoção de espécies dissolvidas ou dispersas em solução. Em razão disso, a adsorção consolida-se como uma técnica amplamente empregada em operações de purificação e no tratamento de efluentes, destacando-se por sua versatilidade e elevada eficácia (Silva, 2023).

Com base no tipo de interação estabelecida entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, a adsorção pode ser classificada em duas categorias principais: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Na

fisissorção, a maioria das espécies é adsorvida rapidamente (Ruthven, 2008), uma vez que a ligação entre adsorvato e adsorvente ocorre por meio de interações relativamente fracas, como as forças de van der Waals, tornando o processo reversível na maioria dos casos (Nascimento et al., 2014). Em contrapartida, a quimissorção demanda um tempo de contato mais prolongado para que o equilíbrio seja alcançado, pois envolve a formação de ligações químicas mais fortes entre o adsorvato e o adsorvente, o que torna esse tipo de adsorção geralmente irreversível (Yagub et al., 2014).

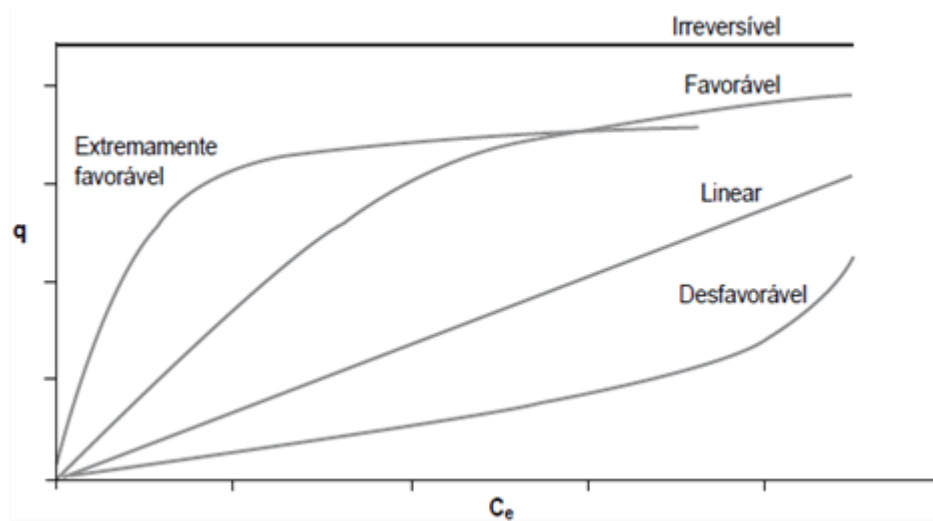
### 3.5.1 Isotermas de adsorção

O equilíbrio em um sistema envolvendo adsorvato e adsorvente ocorre quando, após um determinado tempo de contato, não há mais alteração perceptível na concentração do adsorvato na fase fluida, indicando que a quantidade adsorvida permanece estável. Esse equilíbrio é frequentemente representado por isotermas de adsorção, que, sob temperatura constante, descrevem a relação entre a quantidade de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente e a concentração da solução no equilíbrio (Araújo et al., 2017).

A determinação das isotermas é essencial, uma vez que o formato das curvas possibilita inferir o mecanismo de adsorção e a natureza das interações entre o adsorvato e o adsorvente. Nas representações gráficas mais usuais (Figura 7), a concentração de equilíbrio na solução ( $C_e$ , em  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) é relacionada à quantidade de soluto retida pelo adsorvente ( $q_e$ , em  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Silva, 2023).

A análise da geometria das curvas permite classificar as isotermas em lineares, côncavas ou convexas. As isotermas lineares refletem uma relação diretamente proporcional entre a quantidade adsorvida e a concentração no fluido; as côncavas são consideradas favoráveis, indicando elevada capacidade de adsorção mesmo em baixas concentrações de equilíbrio; já as convexas são tidas como desfavoráveis, pois apresentam baixa adsorção mesmo em altas concentrações do adsorvato (Nascimento et al., 2014).

Figura 7 – Representação dos diferentes tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Moreira, (2008).

Para interpretar ou prever o comportamento das isotermas experimentais, diversos modelos teóricos e semiempíricos foram desenvolvidos, com destaque para os modelos de Langmuir e Freundlich (Silva, 2023). O modelo proposto por Langmuir (1918) parte do princípio de que a adsorção ocorre em monocamada, considerando que todos os sítios disponíveis na superfície do adsorvente são energeticamente equivalentes e que não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios adjacentes. Nesse modelo, a quantidade retida de adsorvato é limitada pela saturação da superfície, sendo representado matematicamente pela Equação 1:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

onde  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida por unidade de massa,  $q_{max}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) representa a capacidade máxima do adsorvente,  $K_L$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) é a constante de afinidade e  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) é a concentração do adsorvato no equilíbrio.

Proposto por Freundlich (1906), o modelo descreve a adsorção em superfícies heterogêneas, admitindo a possibilidade de formação de múltiplas camadas do adsorvato. Trata-se de uma isoterma de caráter empírico, cuja expressão matemática corresponde à Equação 2.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

onde  $K_F$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )<sup>1/n</sup> é a constante indicativa da capacidade de adsorção,  $1/n$  é o parâmetro de heterogeneidade da superfície, e valores de  $n$  entre  $1 < n < 10$  indicam adsorção favorável.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

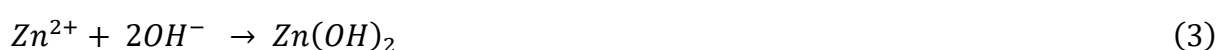
Foram utilizados poliestireno (PS,  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ ,  $M_w \approx 192.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Sigma-Aldrich Brasil), polimetilmetacrilato (PMMA,  $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_n$ ,  $M_w \approx 15.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Sigma-Aldrich Brasil), polietilenoglicol (PEG 400,  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , Sigma-Aldrich Brasil), tetrahidrofurano (THF,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , HPLC,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich Brasil), nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Synth, Brasil), hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, Brasil) e azul de metileno ( $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$ ,  $\geq 98\%$ , Dinâmica Química, Brasil), foi utilizado como adsorvato modelo. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional.

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Síntese do óxido de zinco

Neste estudo, optou-se por utilizar uma adaptação do método de precipitação, em virtude de sua operacionalidade simples, baixo custo e possibilidade de controle do tamanho das partículas por meio do ajuste de variáveis como pH, temperatura e concentração dos reagentes (Kołodziejczak-Radzimska; Jesionowski, 2004).

A síntese do óxido de zinco (ZnO) foi realizada utilizando nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) como fonte de íons  $\text{Zn}^{2+}$  e hidróxido de sódio (NaOH) como agente precipitante. Para a obtenção de 25 g de ZnO, foram empregados 89,7 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 24,4 g de NaOH, os quais foram separadamente dissolvidos em 250 mL de água destilada, resultando em soluções com concentrações de  $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente, em concordância com a estequiometria da reação de precipitação descrita a seguir:



As soluções foram preparadas em água deionizada, utilizando 250 mL para cada reagente.

A solução de NaOH foi incorporada lentamente à solução contendo íons  $Zn^{2+}$ , sob agitação contínua (120 rpm), mantendo-se uma taxa de adição de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Após a adição total do agente precipitante e a formação do precipitado branco de hidróxido de zinco ( $Zn(OH)_2$ ), a suspensão permaneceu sob agitação por mais 30 minutos, garantindo a completa precipitação do composto.

O sólido formado foi separado por filtração a vácuo e submetido a lavagens sucessivas com água destilada. Posteriormente, o material foi seco em estufa a  $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas. O  $Zn(OH)_2$  seco foi então calcinado em mufla a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por um período de 2 horas. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o produto foi armazenado em dessecador.

O rendimento de cada etapa do processo foi calculado a partir da razão entre a massa experimental obtida e a massa teórica previamente determinada.

#### 4.2.2 Formulação das membranas

As membranas foram preparadas a partir de três formulações distintas, variando-se as proporções de polietilenoglicol (PEG400) e óxido de zinco (ZnO), conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Formulações das membranas PS/PMMA/PEG400/ZnO.

| Membrana | PS (g) | PMMA (g) | PEG400 (g) | ZnO (g) | THF (mL) |
|----------|--------|----------|------------|---------|----------|
| F1       | 12     | 3        | 1,5        | 0,6     | 100      |
| F2       | 10     | 2        | 3,0        | 0,8     | 100      |
| F3       | 8      | 2        | 1,0        | 1,2     | 100      |

Fonte: Autor, (2026).

A preparação das membranas envolveu a dissolução dos polímeros poliestireno (PS) e polimetilmetacrilato (PMMA) em tetrahidrofurano (THF), seguido da adição de PEG-400 como agente plastificante e ZnO como carga inorgânica, conforme metodologias similares às descritas por Aryanti et al. (2022). Esses autores observaram que a incorporação de PEG 400 e nanopartículas de ZnO em soluções poliméricas de PSf influencia as propriedades físico-químicas e morfológicas das membranas ultrafiltrantes preparadas por inversão de fases, resultando em melhorias de desempenho em processos de separação.

### 4.2.3 Preparação das membranas poliméricas híbridas

#### ETAPA 1: Preparação da solução polimérica

Inicialmente, 100 mL de tetrahidrofurano (THF) foram adicionados a um Becker de vidro com tampa. Em seguida, as quantidades previamente pesadas de poliestireno (PS) e polimetilmetacrilato (PMMA) foram adicionadas simultaneamente ao solvente.

A mistura foi mantida sob agitação magnética contínua, à temperatura ambiente, por um período de 4 a 6 horas, até a completa dissolução dos polímeros e obtenção de uma solução homogênea, límpida e isenta de partículas visíveis.

Este procedimento baseia-se no método de *solution casting*, amplamente empregado para sistemas PS/PMMA utilizando THF como solvente comum, conforme descrito por Vysochinskaya et al., 2018.

#### ETAPA 2: Incorporação do plastificante

Após a completa dissolução dos polímeros, o PEG400 foi adicionado lentamente à solução polimérica sob agitação magnética contínua. A mistura permaneceu sob agitação por um período adicional de 30 a 45 minutos, assegurando a dispersão homogênea do plastificante na matriz polimérica.

A incorporação do PEG400 teve como objetivo aumentar a hidrofiliabilidade da membrana e melhorar a compatibilidade entre as fases poliméricas.

#### ETAPA 3: Dispersão e incorporação do ZnO

Paralelamente, a quantidade correspondente de ZnO foi previamente dispersa em 10 mL de THF, utilizando banho ultrassônico por um período de 15 a 20 minutos, visando minimizar a aglomeração das nanopartículas.

A suspensão de ZnO foi adicionada gradualmente, gota a gota, à solução polimérica (PS/PMMA/PEG400), mantendo-se a agitação magnética constante. Após a adição completa, o sistema permaneceu sob agitação por 2 horas, seguido de ultrassonicação adicional por 10 minutos, garantindo a distribuição homogênea das nanopartículas na matriz polimérica.

#### ETAPA 4: Moldagem das membranas - Solution Casting

Após a homogeneização completa da solução, o sistema foi submetido à degaseificação leve para remoção de bolhas de ar. Em seguida, a solução foi vertida lentamente sobre placas de vidro previamente limpas e niveladas.

A espessura das membranas foi controlada pelo volume de solução depositado, 35 mL em placas de Petri (9 cm de diâmetro). As placas foram mantidas em repouso em superfície plana à temperatura ambiente para permitir a evaporação controlada do solvente.

##### 4.2.4 Secagem e condicionamento das membranas

As membranas foram mantidas à temperatura ambiente por 24 h para evaporação inicial do THF, seguidas de secagem em estufa a 60 °C por 12 h. Posteriormente, foram acondicionadas em dessecador a vácuo por 24 h.

Antes da realização dos ensaios de adsorção, as membranas foram lavadas em água destilada por 24 h, com trocas periódicas da água, e novamente secas a 40 °C por 6 h.

##### 4.2.5 Determinação da espessura das membranas

A espessura das membranas foi determinada utilizando-se um paquímetro digital (EletronicDigital Caliper, 0-150 mm), com resolução de 1 µm. Para cada membrana, foram realizadas medições em pelo menos cinco pontos distintos, distribuídos aleatoriamente sobre a superfície, de forma a minimizar os efeitos decorrentes da heterogeneidade do material e assegurar a representatividade da amostragem. O valor final da espessura foi obtido pela média aritmética das medições, sendo o desvio padrão utilizado como indicativo da uniformidade das membranas, procedimento semelhante ao descrito por Teixeira et al., 2017.

##### 4.2.6 Determinação da porosidade total (método gravimétrico)

A porosidade total das membranas foi determinada pelo método gravimétrico, que consiste na mensuração da diferença entre as massas seca e úmida de amostras

de membranas de volume conhecido, procedimento amplamente utilizado para caracterizar a fração de volume vazio em membranas porosas (Al-Maas et al., 2021).

Inicialmente, as membranas foram secas em estufa a 70 °C por 24 h e, após resfriamento em dessecador, pesadas para obtenção da massa seca ( $m_s$ ). Em seguida, as amostras foram imersas em água destilada por 24 h, garantindo a completa impregnação dos poros. Após esse período, o excesso de água superficial foi removido cuidadosamente com papel absorvente, e a massa úmida ( $m_u$ ) foi determinada.

A porosidade total ( $\varepsilon$ ) foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\varepsilon = \frac{(m_u - m_s)}{\rho \cdot V} \quad (4)$$

onde  $\rho$  representa a densidade da água ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) e  $V$  o volume total da membrana, obtido a partir da área e da espessura média.

#### 4.2.7 Avaliação da rejeição a soluto

A seletividade das membranas foi determinada por meio de ensaios de rejeição utilizando solução aquosa de azul de metileno como soluto modelo, procedimento comumente empregado na literatura para avaliar o desempenho de membranas ultrafiltrantes e nanofiltrantes (Rahman et al., 2025).

A partir de uma solução de concentração conhecida ( $C_0$ ), a qual foi submetida ao processo de filtração sob pressão constante. As amostras de permeado foram coletadas e analisadas por espectrofotometria UV-Vis em espectrofotômetro digital Thermo Scientific Genesys 10S UV-Vis, utilizando o comprimento de onda de 665 nm. A concentração no permeado ( $C_p$ ) foi determinada a partir de curva de calibração previamente construída.

A rejeição do soluto ( $R$ ) foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_0}\right) \cdot 100 \quad (5)$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial da solução e  $C_p$  a concentração no permeado.

#### 4.2.8 Preparação da solução estoque de azul de metileno (1000 mg.L<sup>-1</sup>)

Para a preparação de 1000 mL de solução de azul de metileno a 1000 mg.L<sup>-1</sup>, pesou-se 1,0 g do corante puro, que foi cuidadosamente transferido para um balão volumétrico de 1 L. Em seguida, adicionou-se água destilada gradualmente até aproximadamente metade do volume, dissolvendo completamente. Após completa solubilização, o volume foi ajustado para 1000 mL com água destilada, homogeneizando a solução final. A solução foi armazenada em frasco âmbar, protegido da luz, até o momento do uso.

##### 4.2.8.1 Construção da curva de azul de metileno

Soluções padrão de azul de metileno com concentrações de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg.L<sup>-1</sup> foram preparadas a partir da solução mãe de 1000 ppm por diluição volumétrica em água destilada. A absorvância de cada solução foi medida em espectrofotômetro UV-Vis a 665 nm, usando cubetas de 1 cm de caminho óptico. Os valores de absorvância foram plotados em função da concentração, permitindo a construção da curva de calibração linear, utilizada para a determinação da concentração do corante nas soluções experimentais.

#### 4.2.9 Ensaios de adsorção

##### 4.2.9.1 Determinação da concentração de equilíbrio

Membranas poliméricas foram imersas em soluções de azul de metileno com concentrações variando de 5 a 50 mg.L<sup>-1</sup>. As amostras foram agitadas a 120 rpm por 120 minutos em banho termostático, nas temperaturas de 25, 40 e 50 °C, garantindo o equilíbrio. Após o contato, as soluções foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis no comprimento de onda de 665 nm. A quantidade adsorvida foi calculada com base na diferença entre as concentrações inicial e de equilíbrio da solução.

#### 4.2.9.2 Determinação de isotermas de adsorção

Membranas poliméricas foram imersas em soluções de azul de metileno com concentrações de 5 a 50 mg·L<sup>-1</sup> e agitação constante a 120 rpm, em temperaturas de 25, 40 e 50 °C, durante 120 minutos para atingir o equilíbrio. Após o contato, a concentração residual do corante foi determinada, permitindo calcular a quantidade adsorvida pelas membranas e construir as isotermas de adsorção.

#### 4.2.9.3 Ensaio cinéticos de adsorção

Membranas poliméricas foram imersas em soluções de azul de metileno (5–50 mg·L<sup>-1</sup>) e agitação constante a 120 rpm, em temperaturas de 25, 40 e 50 °C. A concentração do corante em solução foi monitorada nos tempos de 5, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos para avaliar a taxa de adsorção e o comportamento cinético. Os dados obtidos permitiram construir curvas de adsorção em função do tempo e modelar a cinética do processo.

#### 4.2.10 Caracterização

##### 4.2.10.1 Difração de raios X (DRX)

A caracterização do material foi realizada por Difração de Raios-X (DRX) pelo método do pó, empregando-se aproximadamente 0,5 g de amostras previamente secas e pulverizadas. As medidas foram realizadas em difratômetro PANalytical X'Pert PRO MPD (goniômetro, ânodo de Cu,  $K = 1,540598 \text{ \AA}$ ). A aquisição de dados ocorreu na faixa de 5° a 75° 2 $\theta$ , sob tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, empregando detector RTMS X'Celerator e filtro K de Ni. Os difratogramas foram tratados com o software X'Pert HighScore (v. 2.1b) e a identificação de fases foi realizada via comparação com o banco de dados PDF/ICDD.

#### 4.2.10.2 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a sistema de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

A caracterização morfológica foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss LEO-1430. As amostras foram fixadas com fita adesiva de carbono sobre suportes de alumínio (stubs) de 12 mm de diâmetro. Previamente à análise, procedeu-se à metalização com ouro em atmosfera de argônio utilizando o equipamento Emitech K550X (durante 1,5 min), equipado com detector de catodo luminescência Gatan MonoCL3. O MEV operou com tensão de aceleração de 20 kV, corrente de feixe de 90  $\mu$ A e distância de trabalho de 15 mm.

#### 4.2.10.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises espectroscópicas na região do infravermelho médio (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro Bruker, modelo Vertex 70v. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr, em uma proporção de 1:99 (amostra/KBr, m/m). As pastilhas, com diâmetro de 1 cm, foram confeccionadas sob vácuo com pressão de 1,8 kbar. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras (scans).

#### 4.2.10.4 Espectroscopia de Raman

As análises espectroscópicas Raman foram realizadas utilizando um espectrômetro Horiba, modelo LabRAM HR EVOLUTION. As amostras foram depositadas diretamente na plataforma do equipamento, sem necessidade de preparo químico adicional. Os espectros foram obtidos na faixa de 200 a 8000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando laser de 532 nm e potência ajustada para 10 mW, com 3 varreduras acumuladas por ponto.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Óxido de Zinco

A síntese de ZnO por coprecipitação resultou em 19,3 g de material após calcinação a 500 °C por 2 h, correspondendo a rendimento global de 77 % em relação aos 25 g teoricamente estimados. As perdas de massa são atribuídas principalmente às etapas de lavagem do precipitado, manipulação do sólido úmido e eliminação de água estrutural durante a desidroxilação térmica. Esse valor encontra-se dentro da faixa reportada para rotas coprecipitadas recentes ( $\approx 70\text{--}85\%$ ) (Tabela 2), indicando eficiência adequada do processo e conversão satisfatória do precursor ao óxido.

Tabela 2 - Balanço de massa e rendimento por etapa da síntese do ZnO.

| Etapa                        | ZnO <sub>teórica</sub> (g) | ZnO <sub>obtida</sub> (g) | Rend. (%) |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------|
| Produção teórica de ZnO      | 25                         | —                         | 100       |
| Após coprecipitação          | 25                         | 22,5                      | 90        |
| Após secagem (105 ± 5 °C)    | 22,5                       | 21,4                      | 95        |
| Após calcinação (500 °C/2 h) | 21,4                       | 19,3                      | 90        |
| Rendimento global (%)        | 25                         | 19,3                      | 77        |

Fonte: Autor, (2026).

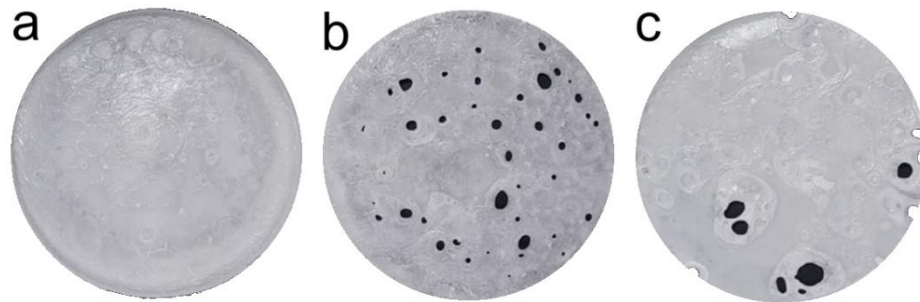
\*Valor teórico equivalente de ZnO esperado a partir da quantidade estequiométrica de precursor utilizada.

Estudos recentes descrevem a obtenção de ZnO com elevada pureza de fase e boa cristalinidade por coprecipitação seguida de calcinação entre 400–600 °C, corroborando a eficiência da rota sintética empregada. Cherif et al. (2025) reportaram a formação de ZnO cristalino por coprecipitação química com subsequente tratamento térmico, evidenciando alta qualidade estrutural do material. De modo semelhante, Potiliski et al. (2025) observaram que o método de coprecipitação produz óxidos de zinco com propriedades estruturais bem definidas, compatíveis com processos eficientes de conversão.

## 5.2 Análise Comparativa das Formulações das Membranas

As membranas obtidas a partir das formulações F1, F2 e F3 (Figura 8a, b e c) apresentaram diferenças morfológicas relevantes em função das proporções relativas de PS, PMMA, ZnO e PEG400. A análise visual da superfície indica que a variação na fração polimérica total, no teor de plastificante (PEG400) e na carga inorgânica (ZnO) influencia diretamente a formação de poros e a homogeneidade estrutural.

Figura 8 – Membranas obtidas por diferentes formulações: (a) F1; (b) F2; (c) F3.



Fonte: Autor, (2026).

A formulação F1 (12 g PS/3 g PMMA/0,6 g ZnO/1,5 g PEG400) apresentou superfície homogênea e poucos poros macroscópicos, indicando matriz contínua e boa dispersão do ZnO. O maior teor de PS favoreceu estrutura densa, enquanto a concentração moderada de PEG400 plastificou sem causar separação de fases, compatível com relatos de que frações elevadas de matriz polimérica geram filmes mais compactos e íntegros (Bulanda et al., 2022; Madbouly et al., 2001).

Na F2 (10 g PS/3 g PMMA/0,8 g ZnO/3 g PEG400) observou-se aumento da porosidade superficial, com cavidades circulares distribuídas na membrana. O maior teor de PEG400 favoreceu a separação de fases durante a evaporação do solvente, formando domínios que resultaram em vazios estruturais, efeito semelhante ao relatado para sistemas poliméricos plastificados, nos quais o aumento do agente hidrofílico intensifica a porosidade e a permeabilidade (Checcheto, 2025; Wang et al., 2023; Siti et al., 2014).

A membrana F3 (8 g PS/2 g PMMA/1 g ZnO/1 g PEG400) apresentou uma morfologia mais heterogênea, com defeitos atribuídos à maior carga inorgânica e à menor fração polimérica total. A redução da matriz prejudicou a dispersão do ZnO, favorecendo aglomerações e descontinuidades na estrutura. Altos teores de partículas

de ZnO, quando mal dispersos, podem causar heterogeneidade morfológica e comprometer as propriedades mecânicas (Kaouther et al., 2023; Kononova et al., 2018).

A Tabela 3 mostra as principais características morfológicas das membranas PS/PMMA/ZnO/PEG400, compatíveis com dados da literatura sobre sistemas obtidos por separação de fases. A composição da matriz e a presença de aditivos determinam a microestrutura, afetando porosidade, uniformidade e organização interna. A interação entre o polímero base (PVDF, PES, PA) e aditivos (sais, surfactantes, polímeros hidrofílicos) controla a cinética de mistura de fases durante a inversão de fases (Nazanin et al., 2022; Koromilas et al., 2019).

Tabela 3 - Correlação entre composição das formulações PS/PMMA/ZnO/PEG400.

| Formulação | Morfologia  | Mecanismo Dominante | Propriedade Mecânica Esperada |
|------------|-------------|---------------------|-------------------------------|
| F1         | Densa       | EIPS limitado       | Alta resistência              |
| F2         | Porosa      | EIPS pronunciado    | Resistência moderada          |
| F3         | Heterogênea | Aglomerção de ZnO   | Baixa resistência             |

Fonte: Autor, (2026).

### 5.3 Caracterização dos Materiais

#### 5.3.1 Óxido de zinco

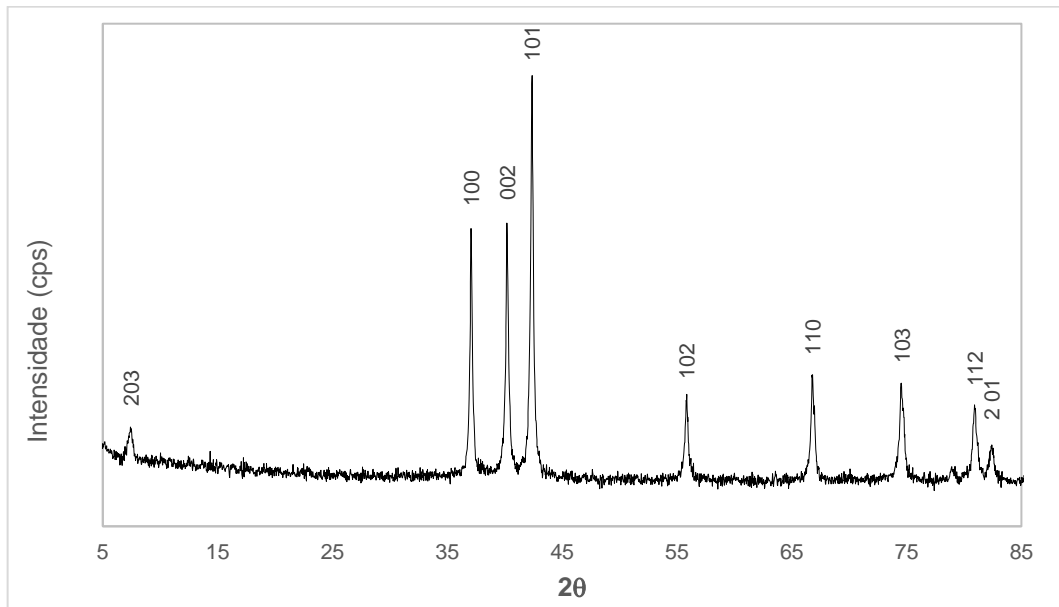
##### 5.3.1.1 DRX

O difratograma de Raios X (DRX) (Figura 9) apresenta os picos característicos do ZnO, confirmando sua estrutura cristalina e fase predominante. Os reflexos observados nos planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) e (201) são compatíveis com a estrutura hexagonal do tipo wurtzita (ICDD, 01-070-8072).

O pico mais intenso, localizado próximo a  $2\theta \approx 36,3^\circ$ , corresponde ao plano (101), que é típico e predominante na estrutura wurtzita do ZnO, indicando bom grau de cristalização. Os demais picos, como (100) e (002), confirmam a ordenação tridimensional regular do material.

A ausência de picos extras ou de fases secundárias sugere que a amostra está composta majoritariamente por ZnO puro, sem contaminações cristalinas detectáveis no limite de sensibilidade da técnica. A intensidade e nitidez dos picos indicam cristalinidade adequada, importante para propriedades físicas e químicas do material.

Figura 9 – Difratoograma do ZnO obtido por coprecipitação.

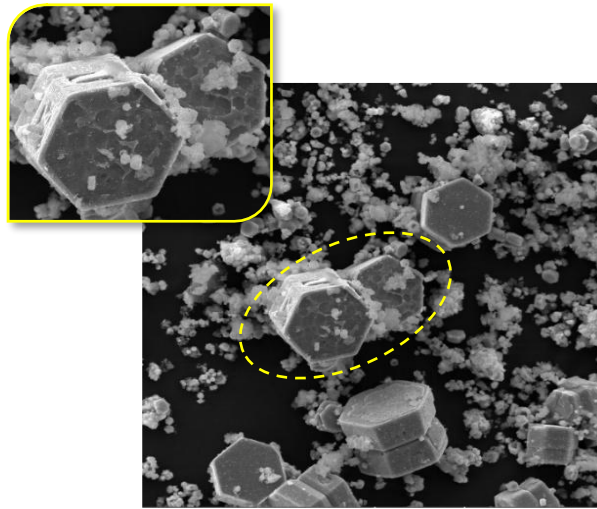


Fonte: Autor, (2026).

### 5.3.1.2 MEV/EDS

As micrografias (Figura 10) apresentam partículas com morfologia predominantemente hexagonal bem definida, associada ao crescimento anisotrópico ao longo do eixo c da estrutura wurtzita. Observam-se grãos com faces planas e arestas regulares, configurando prismas e placas hexagonais característicos do ZnO cristalino. A distribuição granulométrica mostra-se relativamente homogênea, com tamanho médio variando entre 10 e 20  $\mu\text{m}$ .

Figura 10 – Micrografias do ZnO. Ampliação 2 kx, 18 kV.

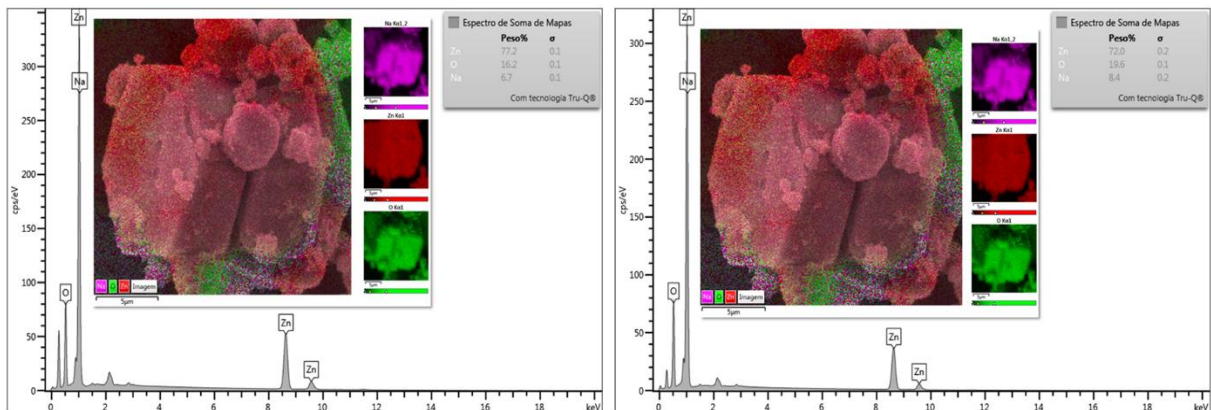


Fonte: Autor, (2026).

A superfície apresenta aspecto denso, com baixa porosidade aparente e adequada coalescência entre os grãos. Foram identificadas fases secundárias, sugerindo a presença de contaminação residual (Na), possivelmente, decorrente de etapas insuficientes de lavagem do material.

A análise elementar por EDS (Figura 11), realizada nos pontos P1 e P2, identificou a presença de zinco (Zn), oxigênio (O) e sódio (Na). O espectro apresentou picos característicos atribuídos às transições Zn ( $K\alpha$ ) em aproximadamente 8,63 keV, Zn (La) em torno de 1,0 keV e O ( $K\alpha$ ) próximo a 0,52 keV, confirmando a formação predominante de ZnO. A detecção de sódio indica a presença de espécies adicionais na amostra.

Figura 11 - Espectros de EDS e mapeamento elementar obtidos por MEV para a amostra de ZnO nos pontos P1 (esquerda) e P2 (direita).



Fonte: Autor, (2026).

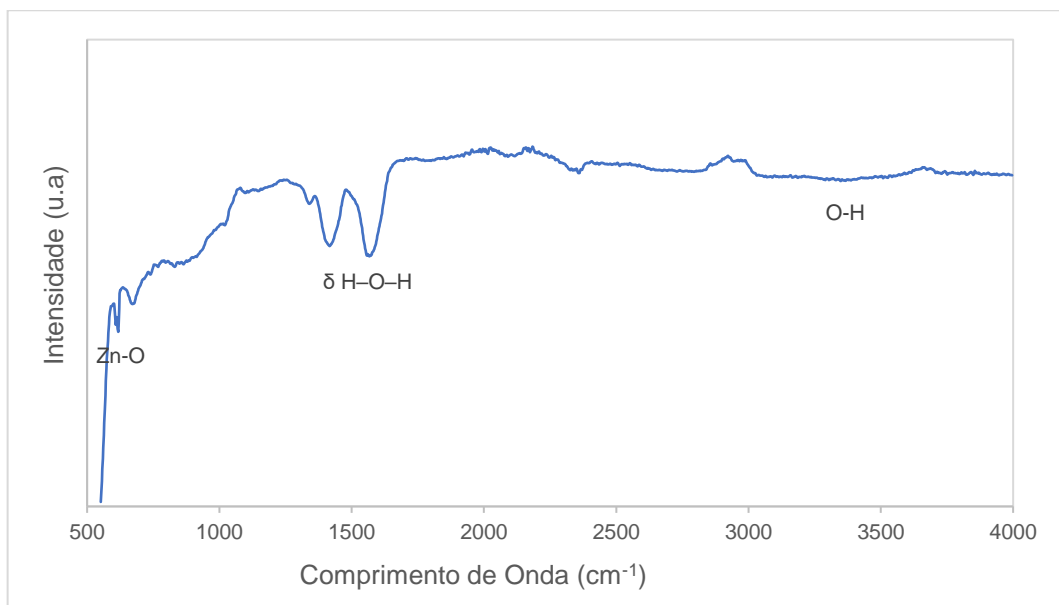
Do ponto de vista teórico, o ZnO apresenta razão atômica Zn:O de 1:1, o que equivale a aproximadamente 80,34% de Zn e 19,66% de O em termos de porcentagem em massa. Os resultados experimentais evidenciam desvios em relação à estequiometria ideal. No ponto P1 foram obtidos 77,2% de Zn, 16,2% de O e 6,7% de Na, enquanto no ponto P2 foram determinados 72% de Zn, 19,6% de O e 8,4% de Na. A média das análises resultou em 74,6% de Zn, 17,9% de O e 7,55% de Na.

A diminuição nos teores médios de Zn e O em relação aos valores teóricos está associada à incorporação de Na, que contribui para a redistribuição percentual dos elementos detectados. A presença desse elemento pode estar relacionada a resíduos de precursores empregados na síntese, como hidróxido de sódio ou outros sais de sódio, bem como a procedimentos de lavagem insuficientes, indicando possível contaminação residual do material.

### 5.3.1.3 FTIR

O espectro de FTIR do ZnO (Figura 12), exibe bandas na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , evidencia as principais vibrações características do material. Observa-se uma banda na região de 600  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação Zn–O, típica da estrutura cristalina do ZnO. Essa banda confirma a formação da fase óxido de zinco, sendo considerada a principal assinatura espectroscópica do material.

Figura 12 - Principais bandas observadas no espectro de FTIR do ZnO.



Fonte: Autor, (2026).

Na região em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  verifica-se uma banda associada à vibração de deformação angular ( $\delta\text{ H-O-H}$ ), indicando a presença de moléculas de água adsorvidas na superfície das partículas. A banda de absorção entre  $3200$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento das ligações O-H, relacionada tanto à água fisicamente adsorvida quanto a grupos hidroxila superficiais. A presença dessas bandas é comum em materiais à base de ZnO devido à sua elevada área superficial e caráter higroscópico. As absorções entre  $1000$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  podem indicar resíduos provenientes do processo de síntese.

A Tabela 4 apresenta as principais bandas observadas atribuições no espectro de FTIR do ZnO.

Tabela 4 - Principais bandas de absorção observadas no espectro de FTIR do ZnO.

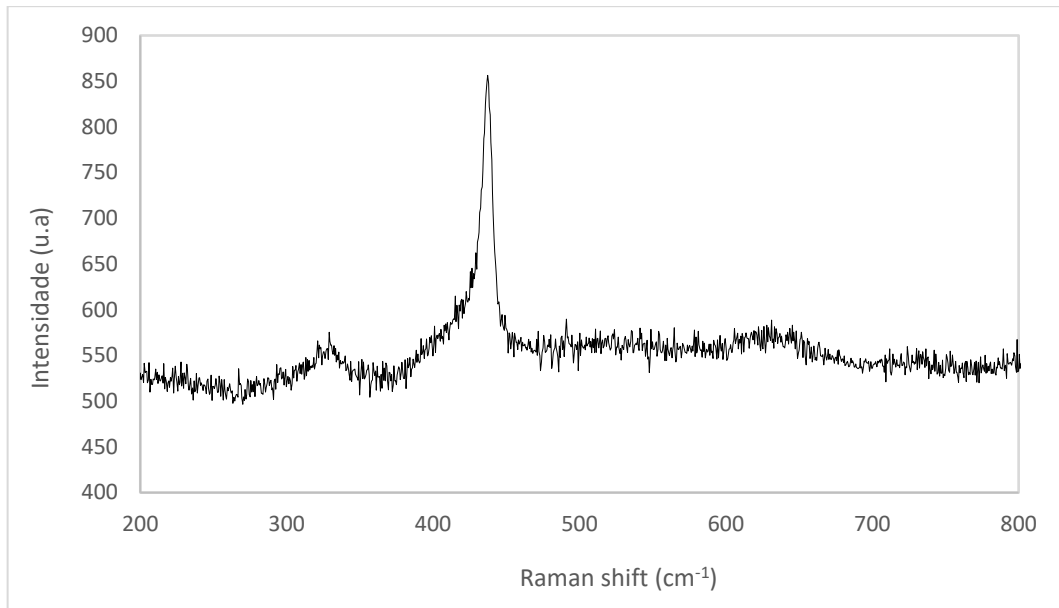
| Faixa ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Tipo de Vibração                          | Interpretação  |
|----------------------------|---|--|
| 400–550                    | Estiramento Zn–O                          | Vibração característica da rede cristalina do ZnO (estrutura wurtzita) |
| ~1600                      | Deformação angular $\delta(\text{H-O-H})$ | Presença de água adsorvida na superfície                               |
| 3200–3600                  | Estiramento O–H                           | Grupos hidroxila superficiais e água fisicamente adsorvida             |
| 1000–1500                  | Vibrações C–O ou $\text{CO}_3^{2-}$       | Possíveis resíduos de precursores ou carbonatos superficiais           |

Fonte: Autor, (2026).

#### 5.3.1.4 Raman

O espectro Raman do ZnO (Figura 13) foi obtido na faixa espectral de  $200$  a  $800\text{ cm}^{-1}$  e apresenta características típicas da estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita (grupo espacial  $P6_3mc$ ). O pico mais intenso em cerca de  $435\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao ramo de alta frequência do modo  $E_2$  do ZnO, que é o modo mais intenso na estrutura cristalina wurtzita.

Figura 13 – Espectro Raman do ZnO obtido na faixa espectral de 200–800  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Autor, (2026).

O pico em cerca de  $574 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao modo óptico longitudinal (LO)  $A_1$  do ZnO. O pico em  $326 \text{ cm}^{-1}$  origina-se dos fônons de limite de zona de  $2-E_2(M)$  para o ZnO. Além disso, existem modos em  $374$  e  $535 \text{ cm}^{-1}$ . A Tabela 5 apresenta os principais picos observados atribuições por espectroscopia de Raman do ZnO.

Tabela 5 - Modos vibracionais observados no espectro Raman do ZnO.

| Faixa ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Modo vibracional                                  | Tipo                | Significado Estrutural                                  |
|----------------------------|---|---------------------|---|
| ~330–350                   | Combinação ( $E_2(\text{high})-E_2(\text{low})$ ) | 2ª ordem            | Confirma fase wurtzita                                  |
| ~437                       | $E_2(\text{high})$                                | Não polar           | Assinatura estrutural do ZnO; indica boa cristalinidade |
| ~585–590                   | $A_1(\text{LO}) / E_1(\text{LO})$                 | Longitudinal óptico | Relacionado a defeitos estruturais                      |

Fonte: Autor, (2026).

O espectro de FTIR do ZnO apresenta bandas entre  $400$  e  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , destacando a banda em  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento Zn–O, confirmando a formação da fase óxido de zinco. As bandas em  $1600 \text{ cm}^{-1}$  e  $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$  indicam deformação  $\delta$  H–O–H e estiramento O–H, associadas à água adsorvida e grupos hidroxila superficiais, enquanto absorções entre  $1000$  e  $1500 \text{ cm}^{-1}$  sugerem resíduos do processo de síntese. O espectro Raman, na faixa de  $200$  a  $800 \text{ cm}^{-1}$ , evidencia modos vibracionais da estrutura wurtzita, com destaque para  $435 \text{ cm}^{-1}$

(modo  $E_2$ ) e  $574\text{ cm}^{-1}$  (modo  $A_1(\text{LO})$ ), além de modos em  $326$ ,  $374$  e  $535\text{ cm}^{-1}$ . Assim, a combinação de FTIR e Raman permite caracterização complementar do ZnO, abrangendo química superficial e estrutura cristalina.

### 5.3.2 Membranas

#### 5.3.2.1 Análise da Porosidade e Rejeição a Solutos

A caracterização das membranas poliméricas em relação à porosidade e à rejeição a solutos é essencial para compreender seu desempenho em processos de filtração. A porosidade, que pode ser calculada pela diferença de massa da membrana saturada em água e seca, dividida pelo volume da membrana, fornece uma indicação do espaço disponível para passagem de fluido (Baker, 2012). Neste estudo, as amostras F1, F2 e F3 apresentaram porosidades de 8,64%, 9,48% e 9,65%, respectivamente.

Observa-se que a amostra F3 apresentou a maior porosidade e, simultaneamente, a maior eficiência de rejeição do soluto, com 98,34%, conforme os dados experimentais apresentados (Tabela 6). Este resultado sugere que a porosidade, embora relacionada ao volume total de espaços vazios na membrana, não é o único fator determinante da capacidade de rejeição. De acordo com Mulder (1996), a estrutura dos poros, seu tamanho e a química superficial da membrana são fundamentais para a seletividade do material, influenciando diretamente a passagem ou retenção dos solutos.

As amostras F1 e F2, com porosidades ligeiramente menores, apresentaram rejeições inferiores, 96,42% e 95,82%, respectivamente. Tal comportamento indica que outros mecanismos, como interação química e distribuição do tamanho dos poros, podem compensar o efeito da porosidade total na rejeição ao soluto. Segundo Li e Elimelech (2004), membranas com maior afinidade química ou menor heterogeneidade estrutural tendem a favorecer a retenção, mesmo quando a porosidade é relativamente elevada. Portanto, a correlação entre porosidade e rejeição ao soluto não é linear e deve ser analisada dentro do contexto das propriedades físico-químicas das membranas.

Tabela 6 - Valores de porosidade e rejeição ao soluto das diferentes formulações de membranas (PS/PMMA/PEG400/ZnO).

| Formulação | Porosidade (%) | Rejeição (R) (%) |
|------------|----------------|------------------|
| F1         | 8,64           | 96,42            |
| F2         | 9,48           | 95,82            |
| F3         | 9,65           | 98,34            |

Fonte: Autor, (2026).

## 5.4 Ensaios de Adsorção

### 5.4.1 Análise da adsorção de azul de metileno em membranas com variação de pH a 25°C

A adsorção de azul de metileno foi investigada em três formulações de membranas (F1, F2 e F3) a pH 6, 7 e 8, a 25 °C, utilizando 0,3 g de adsorvente em 50 mL de solução com concentração inicial de 50 mg·L<sup>-1</sup>. Os resultados mostraram aumento da concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) de 0,83 mg·L<sup>-1</sup> (F1) para 2,09 mg·L<sup>-1</sup> (F3), indicando maior quantidade residual do corante em pH mais elevado.

A capacidade adsorvida ( $q_e$ ) apresentou ligeira redução de 8,20 para 7,99 mg·g<sup>-1</sup>, acompanhando a tendência observada para  $C_e$ , enquanto a remoção percentual decresceu de 98,34% para 95,82%. Esses dados evidenciam que a eficiência do processo de adsorção diminui com o aumento do pH, refletindo alterações na interação eletrostática entre a superfície da membrana e as moléculas do corante, conforme relatado por Silva et al. (2017) e Santos & Pereira (2019).

A formulação F1 (pH 6) apresentou desempenho superior, sendo a mais eficiente na remoção do azul de metileno. Essa condição foi selecionada para estudos subsequentes de isotermas de adsorção, com o objetivo de compreender os mecanismos envolvidos no processo.

### 5.4.2 Isotermas de adsorção do azul de metileno pela formulação F1

Foram realizados estudos de isotermas de adsorção do azul de metileno utilizando a membrana F1, com o objetivo de avaliar a capacidade adsorvente em diferentes temperaturas e compreender a influência do efeito térmico no comportamento do sistema. A Tabela 7 apresenta os parâmetros obtidos a partir dos

ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich, enquanto a Figura 10 ilustra a representação gráfica das isotermas experimentais e suas respectivas curvas ajustadas.

Tabela 7 - Parâmetros experimentais e ajustados para as isotermas de adsorção do azul de metileno pela membrana F1 em diferentes temperaturas (pH 6).

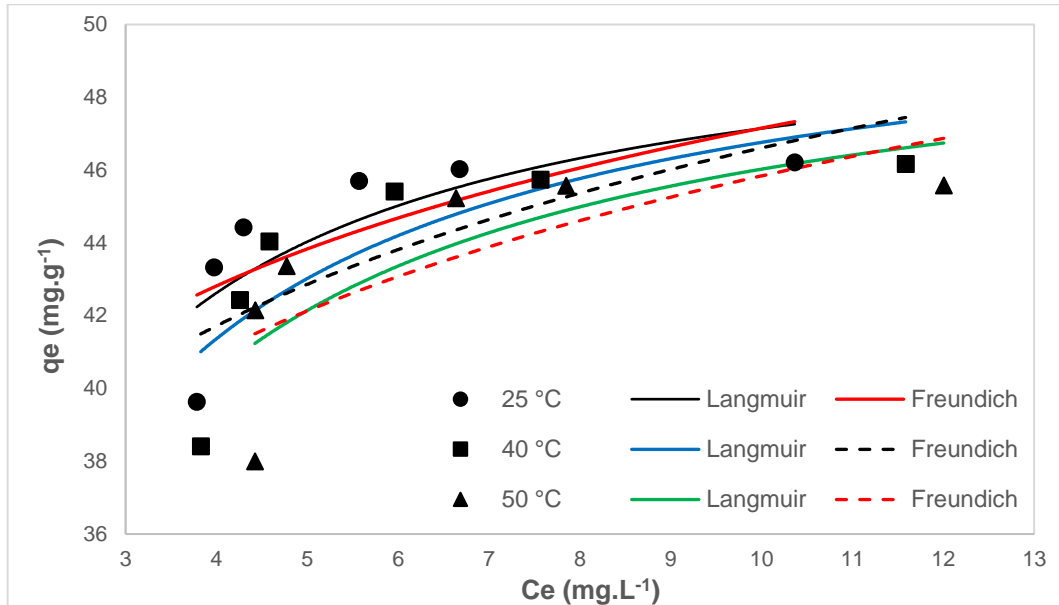
| Isotermas  | Parâmetros   | 25 °C                             | 40 °C  | 50 °C  |
|------------|--|-----------------------------------|--------|--------|
|            |  | $q_{e,exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) | 39,63  | 46,17  |
| Langmuir   | $q_{maxCalc}$ (mg.g <sup>-1</sup> )                            | 50,73                             | 51,22  | 50,69  |
|            | $K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )                                    | 1,315                             | 1,050  | 0,986  |
|            | $R^2$  | 0,5373                            | 0,6292 | 0,5079 |
|            | $ERRSQ$  | 0,079                             | 0,012  | 0,013  |
| Freundlich | $K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> )(L.g <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> | 37,00                             | 35,28  | 34,63  |
|            | $n$  | 0,11                              | 0,12   | 0,12   |
|            | $R^2$  | 0,4260                            | 0,5025 | 0,4163 |

Fonte: Autor, (2026).

O modelo de Langmuir apresentou valores de capacidade máxima teórica ( $q_{max}$ ) praticamente constantes, aproximadamente, 51 mg.g<sup>-1</sup> nas três temperaturas avaliadas, indicando que o número de sítios ativos disponíveis na membrana permanece estável no intervalo térmico estudado. Por outro lado, a constante de Langmuir ( $K_L$ ), relacionada à afinidade entre adsorvente e adsorvato, diminuiu com o aumento da temperatura de 1,315 para 0,986 L.mg<sup>-1</sup>, sugerindo redução da energia média de interação superficial, possivelmente em função do aumento da agitação molecular do sistema (Ruthven, 1984).

Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) entre 0,51 e 0,63) indicam ajuste apenas moderado, com melhor correlação a 40 °C. Embora o modelo estime  $q_{max}$  de forma consistente, os valores de  $R^2$  mostram que o sistema não atende plenamente às premissas de superfície homogênea e formação de monocamada ideal (Langmuir, 1918). Considerando a natureza híbrida da membrana PS/PMMA/PEG400/ZnO, é plausível a existência de heterogeneidade energética e diferentes tipos de interação, o que limita a aderência completa ao modelo.

Figura 14 - Isotermas de adsorção do azul de metileno na membrana F1 obtidas em diferentes temperaturas, sob pH 6.



Fonte: Autor, (2026).

Para o modelo de Freundlich, os coeficientes de determinação foram ainda menores ( $R^2$ ) (entre 0,42 e 0,50), evidenciando menor representatividade dos dados experimentais. O parâmetro  $K_F$  apresentou leve redução com o aumento da temperatura, enquanto o expoente  $n$  assumiu valores inferiores à unidade (0,11–0,12). De acordo com Foo e Hameed (2010), valores de  $n > 1$  indicam adsorção favorável, ao passo que  $n < 1$  pode refletir menor favorabilidade ou inadequação do modelo ao sistema analisado. Assim, os baixos valores de  $n$  observados reforçam a hipótese de elevada heterogeneidade superficial e indicam que o comportamento de adsorção não segue integralmente o padrão empírico descrito pelo modelo de Freundlich.

#### 5.4.3 Cinética de adsorção

Os dados experimentais da adsorção do azul de metileno na membrana F1 (PS/PMMA/PEG400/ZnO) foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) (Lagergren, 1898) e pseudo-segunda ordem (PSO) (Ho; Mckay, 1999), conforme as Equações 4 e 5:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_1 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

Os ajustes cinéticos obtidos (Tabela 8) indicaram que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou coeficientes de determinação ( $R^2$ ) entre 0,98 a 0,99 em todas as temperaturas avaliadas (25, 40 e 50 °C), enquanto o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou ajustes inferiores ( $R^2 < 0,92$ ).

Tabela 8 – Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção de azul de metileno pela membrana F1.

| Modelos Cinéticos                 | Parâmetros                                     | 25 °C                             | 40 °C      | 50 °C      |
|-----------------------------------|--|-----------------------------------|------------|------------|
|                                   | Pseudo-primeira ordem                          | $q_{e,exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) | 5,56       | 5,63       |
| $q_{e,cal}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) |  | 4,53                              | 4,46       | 4,21       |
| $k_1$ (min <sup>-1</sup> )        |  | 0,030                             | 0,028      | 0,024      |
| $t^{1/2}$ (min)                   |  | 23,1                              | 24,8       | 28,9       |
| $R^2$                             |  | 0,9165                            | 0,8958     | 0,8677     |
| ERRSQ                             |  | 0,034                             | 0,043      | 0,103      |
| Pseudo-segunda ordem              | $q_{e,cal}$ (mg.g <sup>-1</sup> )              | 5,57                              | 5,62       | 6,23       |
|                                   | $k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) | 0,015                             | 0,013      | 0,011      |
|                                   | $t^{1/2}$ (min)                                | 14,7                              | 17,3       | 21,6       |
|                                   | $R^2$  | 0,9997                            | 0,9995     | 0,9893     |
|                                   | ERRSQ  | 1,1695E-05                        | 1,1618E-07 | 2,5835E-05 |

Fonte: Autor, (2026).

A melhor concordância do modelo PSO sugere que o mecanismo predominante envolve interações químicas ou compartilhamento/transferência de elétrons entre o adsorvato e os sítios ativos da membrana (Ho; McKay, 1999). Resultados semelhantes foram observados por Ho e McKay (1999) em sistemas de adsorção de corantes, Bulut e Aydin (2006), que reportaram melhor ajuste ao modelo PSO na adsorção de azul de metileno e Foo e Hameed (2010), que verificaram predominância do modelo PSO em sistemas contendo óxidos metálicos.

Observou-se ainda uma leve redução da constante cinética  $k_2$  com o aumento da temperatura, indicando diminuição da afinidade adsortiva, comportamento típico de processos exotérmicos.

#### 5.4.4 Difusão intrapartícula

O modelo de Weber–Morris (1963) foi aplicado para investigar o mecanismo de transporte do corante até os sítios ativos da membrana (Equação 6):

$$q_t = k_{id}t^{0,5} + C \quad (8)$$

A análise do mecanismo de difusão intrapartícula foi realizada utilizando o modelo de Weber–Morris, ajustando os dados experimentais de  $q_t$  em função da raiz quadrada do tempo ( $t^{0,5}$ ). Os parâmetros obtidos para as diferentes temperaturas estão apresentados na Tabela 9, sendo  $K_d$  a constante de difusão intrapartícula,  $C$  o intercepto relacionado à resistência da camada líquida e  $R^2$  o coeficiente de determinação do ajuste.

Tabela 9 - Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula.

| Parâmetros                                       | 25 °C  | 40 °C  | 50 °C  |
|--|--------|--------|--------|
| $K_d$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> ) | 0,4879 | 0,5126 | 0,5151 |
| $C$  | 0,7775 | 0,1042 | 1,3986 |
| $R^2$  | 0,9476 | 0,9531 | 0,9862 |

Fonte: Autor, (2026).

A constante de difusão intrapartícula ( $K_d$ ) aumentou levemente com a temperatura, de 0,4879 mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-0.5</sup> (25 °C) para 0,5151 mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-0.5</sup> (50 °C), indicando maior mobilidade do azul de metileno na matriz polimérica, possivelmente devido à menor viscosidade da solução e à maior energia cinética molecular (Crini, 2006).

O intercepto  $C$  apresentou variação não linear entre 0,7775 a 1,3986, indicando que a difusão intrapartícula não é o único passo limitante e caracterizando um controle misto (difusão de filme + intrapartícula) (Weber; Morris, 1963). A redução de  $C$  a 40 °C sugere predominância da difusão intrapartícula, enquanto o aumento a 50 °C evidencia maior influência da difusão externa, possivelmente associada à reorganização da matriz polimérica.

O modelo de Weber–Morris apresentou excelente ajuste ( $R^2$ ) entre 0,9476–0,9862), confirmando a relevância da difusão intrapartícula, embora não exclusiva. O aumento de  $R^2$  com a temperatura sugere maior linearidade e estabilidade cinética.

No sistema estudado, a adsorção de azul de metileno é controlada por um mecanismo misto dependente da temperatura. Membranas híbridas exibem comportamento similar, com PEG e ZnO favorecendo a difusão interna, enquanto a reorganização estrutural e a resistência externa podem alterar o passo limitante (Crini, 2006; Tran et al., 2017). Adsorventes sólidos rígidos, por outro lado, tendem a apresentar  $K_d$  decrescente em processos exotérmicos, evidenciando a influência da flexibilidade da matriz polimérica no transporte difusivo (Bulut; Aydin, 2006).

#### 5.4.5 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados a partir da constante de equilíbrio (Equação 7):

$$k_e = \frac{q_e}{C_e} \quad (9)$$

A variação da energia livre de Gibbs foi obtida pela Equação 8:

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_e \quad (10)$$

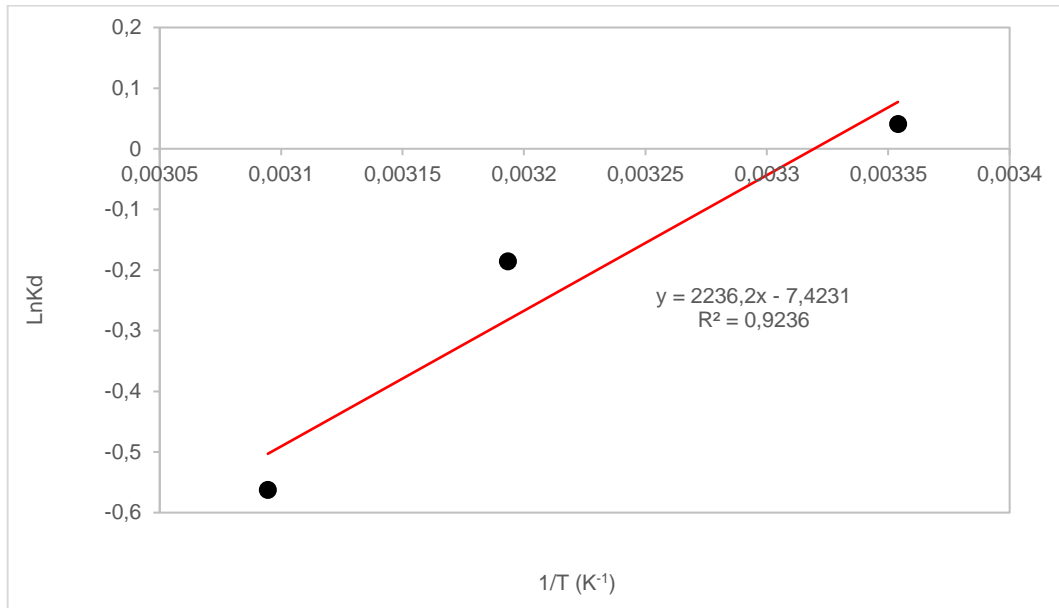
Os valores de  $\Delta G^0$  foram ligeiramente negativos a 25 °C e tornaram-se positivos com o aumento da temperatura, indicando que a adsorção é espontânea apenas em temperaturas mais baixas.

$$\ln k_e = \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (11)$$

O valor negativo de  $\Delta H^0$  confirma que o processo é exotérmico. Além disso, o módulo inferior a 40 kJ·mol<sup>-1</sup> sugere predominância de interações físicas (fisissorção), como forças eletrostáticas e interações  $\pi$ - $\pi$ , conforme discutido por Ruthven (1984).

Valores semelhantes de entalpia para adsorção de azul de metileno foram relatados por Hameed (2008), que observaram  $\Delta H^0$  entre -10 e -25 kJ·mol<sup>-1</sup> para materiais poliméricos modificados. O valor negativo de  $\Delta S^0$  indica diminuição do grau de liberdade do sistema na interface sólido-solução, fenômeno também reportado por Kopinke et al. (2017) em estudos de adsorção de corantes.

Figura 15 - Gráfico de Van't Hoff para  $\Delta H$  e  $\Delta S$  da adsorção do azul de metileno em membrana F1.



Fonte: Autor, (2026).

Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de azul de metileno pela membrana F1.

| T (K)  | $\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|--------|--|--|--|----------------|
| 298,15 | -0,10                                    |  |  |                |
| 313,15 | 0,48                                     | -61,72                                   | -18,59                                   | 0,9236         |
| 323,15 | 1,51                                     |  |  |                |

Fonte: Autor, (2026).

#### 5.4.6 Energia de ativação

A energia de ativação ( $E_a$ ) foi calculada pela equação de Arrhenius utilizando as constantes cinéticas dos modelos de PPO e PSO.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (12)$$

As energias de ativação determinadas para os modelos PPO e PSO ( $E_{a1} = 6,80 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $E_{a2} = 9,69 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) situam-se na faixa típica de processos de adsorção física de corantes, caracterizados por barreiras energéticas reduzidas ( $\leq 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Wu et al., 2007). Valores semelhantes foram reportados na literatura, como  $E_a \approx 5,64 \text{ kJ mol}^{-1}$  para biossorção de azul de metileno em substrato de cogumelo residual, e  $E_a \approx 18,54 \text{ kJ mol}^{-1}$  em adsorção sobre nanotubos de carbono,

indicando mecanismos físicos, embora com maior sensibilidade à superfície adsorvente (Zhao et al., 2009).

Os resultados deste estudo estão na extremidade inferior dessas faixas, sugerindo que o processo cinético avaliado é energeticamente mais acessível. Além disso, a diferença entre  $Ea_1$  e  $Ea_2$  indica que o modelo de primeira ordem é mais favorável energeticamente e menos sensível à temperatura, enquanto o modelo de segunda ordem apresenta maior dependência térmica, em concordância com relatos que associam  $Ea < 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a interações predominantemente físicas (Wu et al., 2007).

## 6 CONCLUSÃO

O presente estudo teve como objetivo formular e otimizar membranas mesoporosas contendo ZnO, investigando a relação entre sua composição, morfologia e eficiência no processo de adsorção do corante azul de metileno em solução aquosa. A análise dos resultados permitiu compreender o comportamento do material adsorvente sob diferentes condições experimentais.

Observou-se que a adsorção do azul de metileno foi influenciada pelo pH do meio, sendo mais favorecida em condições menos alcalinas. O aumento do pH resultou em uma redução na capacidade de adsorção e na porcentagem de remoção do corante, indicando que a eficiência do processo é sensível a essa variável, com melhor desempenho em pH mais baixo.

A avaliação dos modelos de isoterma mostrou que o modelo de Langmuir apresentou um ajuste moderado aos dados experimentais, sugerindo uma superfície relativamente homogênea e uma capacidade máxima de adsorção que se manteve estável. Por outro lado, o modelo de Freundlich demonstrou um ajuste inferior, corroborando a indicação de homogeneidade na superfície do material adsorvente.

Em relação à cinética de adsorção, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados, com coeficientes de determinação elevados. Observou-se que a constante de velocidade diminuiu com o aumento da temperatura, sugerindo que o processo é exotérmico. Além disso, a difusão intrapartícula mostrou-se relevante no mecanismo de adsorção, embora o processo como um todo tenha sido controlado por uma combinação de fatores, indicando uma natureza mista no transporte do adsorbato.

A análise termodinâmica revelou que a adsorção foi espontânea apenas em temperaturas mais baixas, tornando-se não espontânea com o aumento da temperatura. O valor negativo da variação de entalpia confirmou a natureza exotérmica do processo, enquanto as baixas energias de ativação envolvidas apontaram para a predominância de interações físicas (fisissorção) entre o corante e a superfície das membranas.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a regeneração e reutilização das membranas.
- Ajustar os dados de adsorção em mais modelos de isothermas.
- Testar outros contaminantes orgânicos (corantes aniônicos e fármacos emergentes).
- Realizar ensaios em efluentes reais industriais.
- Investigar estabilidade mecânica e vida útil operacional.
- Realizar análise de custo-benefício e escalonamento.

## REFERÊNCIAS

AHMED, M. J.; THEYDAN, S. K. Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution onto mesoporous activated carbon prepared from agricultural waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 211–212, p. 200–207, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.09.003.

ALLIANCE FOR WATER STEWARDSHIP. **AWS International Water Stewardship Standard**: version 1.0. [S. l.]: AWS, 2014. Disponível em: <https://a4ws.org/the-aws-standard-2-0/>. Acesso em: 01 jan. 2026.

AL-MAAS, M.; HUSSAIN, A.; MATAR, J. M.; PONNAMMA, D.; HASSAN, M. K.; ALI AL-MADEED, M. A. A.; ALAMGIR, K.; ADHAM, S. Validation and application of a membrane filtration evaluation protocol for oil-water separation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102-185, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102185>

ALZAIDY, G. A. Boosting of the Optical Properties, and Electrical Conductivity of Polymethyl Methacrylate (PMMA)/Polystyrene (PS) Blend with Zinc Oxide Nanoparticles for High-Performance Energy Storage Devices. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 34, p. 5301-5312, 2024. DOI: 10.1007/s10904-024-03157-6.

ARAÚJO, D. A.; CURBELO, F. D. S.; BRAGA, R. M.; GARNICA, A. I. C. **Remoção do óleo da água produzida utilizando carvão ativado comercial**. *Holos*, v. 8, p. 12–31, 2017. <https://doi.org/10.15628/holos.2017.5891>

ARYANTI, P. T. P.; NUGROHO, F. A.; LUGITO, G.; KHOIRUDDIN, K. **Tight ultrafiltration membranes: advancing separation technologies for water and wastewater treatment**. *Separation and Purification Technology*, v. 367, p. 132892, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132892>

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 3. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2012.

BENAZZOUZ, M. K.; MAMERI, N. BALI, F. **Elaboration d'une membrane poreuse: caractéristiques et performances**. 2019. 79. f. Trabalho de Conclusão de Curso (Département de génie de l'environnement) - École Nationale Polytechnique, Alger, 2019.

BERLIN, L. G. A Indústria têxtil brasileira e suas adequações na implementação do desenvolvimento sustentável. **ModaPalavra**, n. 13, p. 15-45, 2014.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater – A short review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, n. 1–2, p. 26–38, 2009. DOI: 10.1016/j.cis.2009.09.003.

BRASIL. **Resolução CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução

nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União. República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 mai. 2011.

BULANDA, K.; OLEKSY, M.; OLIWA, R. Hybrid polymer composites based on polystyrene (PS) used in fusion and extrusion manufacturing technology. **Polymers**, v. 14, n. 22, p. 5000, 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14225000>

BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, n. 1-3, p. 259-267, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.032>.

CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CERON, L. P. Efluentes: resolução CONAMA 430/2011, o que mudou. **Revista TAE** (on-line), v. 5, 2012.

CHECCHETO, R. Polyethylene Glycol (PEG) Additive in Polymer Membranes for Carbon Dioxide Separation: A Critical Review on Performances and Correlation with Membrane Structure. **Separations**, v. 12, n. 3, p. 71, 2025. <https://doi.org/10.3390/separations12030071>

CHERIF, S.; REZZAZ-YAZID, H.; HEMIDOUCHE, S.; FARSI, A.; MOSTEFAOUI, S.; BELMEDNI, M.; DJELAL, H.; SADAOU, Z. Comparative study on the photocatalytic efficiency of ZnO nanoparticles synthesized via chemical and eco-friendly coprecipitation methods. **Ceramics International**, v. 51, n. 4, p. 4737–4749, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.11.448>

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FORGIARINI, E.; SILVA, L. G.; ZANONI, M. V. B. Degradação de corantes por processos eletroquímicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 382–388, 2007.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

FREUNDLICH, H. Over the adsorção in solutions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 57, p. 385-470, 1906.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

HAL TEI export of hal-04097981. **Université de Montpellier**. Disponível em: <https://hal.umontpellier.fr/hal-04097981v1/tei>. Acesso em: 2 mar. 2026.

HAMEED, B. H. Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 204-212, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.010>.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

JAVIYA, S.; Yogesh.; Singh, K.; Bhattacharya. B. Porometry Studies of the Polysulfone Membranes on Addition of Poly(ethylene Glycol) in Gelation Bath During Preparation. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 52, n. 2, p. 140-144, 2008. <https://doi.org/10.29356/jmcs.v52i2.1061>

JIA, X.; TANG, C.; YAN, X.; YU, G-F.; LIANG, J.; ZHANG, H-D.; LI, J.; GU, C.; LONG, Y-Z. Flexible Polyaniline/Poly(methyl methacrylate) Composite Fibers via Electrospinning and In Situ Polymerization for Ammonia Gas Sensing and Strain Sensing. **Journal of Nanomaterials**, [S. l.], v. 2016, p. 1-8, 2016.

J. Hong, S. Lee, J. Seo, S. Pyo, J. Kim, e T. Lee. A Highly Sensitive Hydrogen Sensor with Gas Selectivity Using a PMMA Membrane-Coated Pd Nanoparticle/Single-Layer Graphene Hybrid, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, vol. 7, n. 6, p. 3554–3561, fev. 2015.

KAOUTHER, K.; MOHAMED SALAH, A.; ICHRAF, C.; INES, K.; NAJOUA, B.; SAMEH, A. E. Synthesis of ZnO nanoparticles and study of their influence on the mechanical properties and antibacterial activity of PMMA/ZnO composite for orthotic devices, **Surfaces and Interfaces**, v. 41, p. 103-279, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103279>

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide - From Synthesis to Application: A Review. **Materials**. v. 7, n 4, p. 2833-2881. 2014. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>

KONONOVA, S. V.; GUBANOVA, G. N. KORYTKOV, E. N.; SAPEGIN, D. A.; SETNICKOVA, K.; PETRYCHKOVYCH, R.; UCHYTIL, P. Polymer nanocomposite membranes. **Applied Sciences**. v.8, n.7, p. 1181. 2018. <https://doi.org/10.3390/app8071181>

KOROMILLAS, N. D.; ANASTASOPOULOS, C.; OIKONOMOU, E. K.; KALLITSIS, J. K. Preparation of Porous Polymeric Membranes Based on a Pyridine Containing Aromatic Polyether Sulfone. **Polymers**. v. 11, n. 1, p. 59, 2019. <https://doi.org/10.3390/polym11010059>

KOPINKE, F-D.; GEORGI, A.; GOSS, K-U. Comment on “Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solution: A critical review, published by Tran et al. [Water Research 120, 2017, 88–116]”. **Water Research**, v. 129, p. 520-521, fev. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.055>.

KUNZ, A.; Zamora-Peralta. P.; de Moraes, S. G.; Durán. N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LAGERGREN, S. Zur. Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39. 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

MADBOULY, S. A.; CHIBA, T.; OUGIZAWA, T.; INOUE, T. Shear effect on the phase behaviour and morphology in oligomer blend of polystyrene/poly(methyl methacrylate), **Polymer**, v. 42, n. 4, p. 1743-1750, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00427-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00427-4)

MARTINS, C. R. **Blendas de Polianilina e Poliestireno Obtidas por Processamento Reativo: Preparação e Caracterização**. 2022. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2022.

MORAES, J. F. R. **Integração de tecnologias para a descoloração de efluentes têxteis por fotocatalise: uma análise teórica**. 2025. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Têxtil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2025.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.

NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, Universidade Federal do Ceará, 2014.

NASROLLAHI, N.; GHALAMCHI, L.; VATANPOUR, V.; KHATAEE, A.; YOUSEFPOOR, M. Novel polymeric additives in the preparation and modification of polymeric membranes: A comprehensive review, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 109, p. 100-124, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.02.036>

NEVES, C. V. **Avaliação da influência do eletrólito NaCl e surfactante Profiber na adsorção do corante reativo azul 5G pelas escamas de peixe**. 2016. 119 f. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2016.

POTILISKI, C. Y.; KRAMER, G. R.; BRUERA, F. A.; ZAPATA, P. D.; ARES, A. E. Síntese por sol-gel e coprecipitação de nanopartículas de  $Zn_{1-x}Fe_xO$  para a adsorção do corante vermelho Congo. **Processes**, v. 13, n. 12, p. 3954, 2025. <https://doi.org/10.3390/pr13123954>

QILIN, L.; MENACHEM, E. Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 17, p. 4683-4693, 2004. <https://doi.org/10.1021/es0354162>

RAHMAN, M. R.; SUERAYA, A. Z.; SAID, K. A. B. M.; NAMAKKA, M.; JAMES, A.; RAHMAN, I. M. M.; AL-SALEEM, M. S. M.; AL-HUMAIDI, J. Y.; RAHMAN, M. M. Impact of graphene/nanocellulose on nanocomposite membrane for methylene blue dye removal and antifouling performance. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 142, n. 43, p. 1-21, 2025. <https://doi.org/10.1002/app.57648>

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. 2. ed. Oxford: Academic Press, 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; DE OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; C., E. E. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: Cebrap, 2002. 267 p.

SITI, H. M.D.; HASAN, Z. A.; MAIZLINDA, I. I.; ZAWATI, H.; AHMAD, F. I.; MUHAMAD, Z. Y.; SULAIMAN, H. Influência do aditivo de polietilenoglicol no desempenho da membrana de polissulfona e polietersulfona. **Journal of Mechanical Engineering and Sciences**, v. 1, p. 746–752, 2014. <https://doi.org/10.15282/jmes.6.2014.2.0072>

SILVA, B. B. G. **Indústria têxtil no Nordeste: a experiência de Alagoas e Sergipe**. 2019. 184 f. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Instituto de Geografia, Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2019.

SILVA, D. **Estudo de isotermas de adsorção para remoção de poluentes em solução aquosa**. 2023. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química e Biotecnologia Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2023.

TANG, C. C.; HUANG, R.; LONG, Y. Z.; SUN, B.; ZHANG, H. D.; GU, C. Z.; WANG, W. X.; LI, J. J. Synthesis, Structural and Gas Sensing Properties of Nano-Branched Coaxial Polyaniline Fibers by Electrospinning, **Advanced Materials Research**, v. 562–564, p. 308–311, 2012.

TEIXEIRA, C. E. F.; ALMEIDA REBECHI, I.; FONTANELI, R. S. Digital micrometer used in thickness measurement of plastic film compared to standardized instrument. **Materials Sciences and Applications**, v. 8, p. 577-583, 2017. <https://doi.org/10.4236/msa.2017.87040>

UNESCO. **The United Nations World Water Development Report 2017: wastewater, the untapped resource**. Paris: UNESCO, 2017. Disponível em: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247153>. Acesso em: 13 jan. 2026.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2014.

WANG, X.; ZHAO, Y.; WEN, X. Effect of Polyethylene Glycol Additive on the Structure and Performance of Fabric-Reinforced Thin Film Composite. **Molecules**. v. 28, n. 5, p. 2318, 2023. <https://doi.org/10.3390/molecules28052318>

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n.2, p. 31-59, 1963.

YAGUB, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>

YAN, T.; WANG, L. Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution by spent mushroom substrate: equilibrium, kinetics, and thermodynamics. **BioResources**, v. 8, n. 3, p. 4722–4734, 2013. <https://doi.org/10.15376/biores.8.3.4722-4734>

YAO, Y.; XU, F.; CHEN, M.; XU, Z.; ZHU, Z. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 3040–3046, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.042>

Y. Li, H. Wang, e M. Yang. n-Type gas sensing characteristics of chemically modified multi-walled carbon nanotubes and PMMA composite. **Sensors Actuators B: Chemical.**, v. 121, n. 2, p. 496–500, fev. 2007.