



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

ÉRICA JANAINA DE MORAES DANTAS

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS FOTOCATALÍTICAS PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTES E REUSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Recife

2025

ÉRICA JANAINA DE MORAES DANTAS

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS FOTOCATALÍTICAS PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTES E REUSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA
TÊXTIL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito final à obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Mês/ano de ingresso: 03/2021

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Orientador (es): Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho e Prof. Dr. Gilson Lima da Silva.

Coorientador (a): Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.

Recife

2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Dantas, Érica Janaina de Moraes.

Desenvolvimento de membranas fotocatalíticas para o tratamento de efluentes e reuso de água na indústria têxtil / Érica Janaina de Moraes Dantas. - Recife, 2025.

108f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2025.

Orientação: José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

Coorientação: Gilson Lima da Silva.

Coorientação: Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.

Inclui referências.

1. Corante têxtil; 2. Filtração; 3. Foto-Fenton; 4. Tratamento de efluentes têxteis. I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade. II. Silva, Gilson Lima da. III. Barbosa, Celmy Maria Bezerra de Menezes. IV. Título.

UFPE-Biblioteca Central

ÉRICA JANAINA DE MORAES DANTAS

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS FOTOCATALÍTICAS PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTES E REUSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA
TÊXTIL**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 25 / 02 / 2025.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi (Examinadora Externa)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profa. Dra. Glória Maria Vinhas (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Profa. Dra. Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Santa Catarina

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Rodrigo Brackmann (Examinador Externo)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por me dar forças para cursar o doutorado, por desenvolver este trabalho e preparar esse documento.

Aos orientadores que confiaram esse projeto desafiador a mim e sempre foram presentes e prestativos ao longo do desenvolvimento dessa pesquisa. À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE) pelo financiamento da bolsa de doutorado pelo processo IBPG-0694–3.06/21. Aos colegas do grupo de pesquisa Labrefino-Lateclim que me acolheram tão bem e sempre me ajudaram diante das dificuldades e das necessidades da minha pesquisa.

Ao Laboratório de Cromatografia Instrumental localizado no DEQ/UFPE, ao Laboratório de Petroquímica (LPC) e ao Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural (CompoLab) localizados no i-Litpeg, ao Laboratório Associado de Nanodispositivos Fotônicos François Auzel (LandFoton) lotado no Departamento de Química Fundamental, à central de multiusuário do Departamento de Física e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pela colaboração com análises realizadas que enriqueceram esse trabalho.

Aos amigos verdadeiros que na hora do aperto, se mostraram leais e seguraram minha mão diante das dificuldades da vida. Um agradecimento especial à minha família que acreditou no meu sonho de crescer através da dedicação aos estudos, de me apoiar a fazer uma pós-graduação, sendo eu hoje a primeira doutora da família. Dedico essa tese à minha tia, Sirlene Moraes (*in memoriam*), que sempre me incentivou e vibrou com cada conquista em direção a obtenção desse título.

RESUMO

A indústria têxtil é uma das maiores consumidoras de água, dado o intenso uso de produtos químicos dentre eles corantes têxteis, que geram efluentes com alta carga poluidora. Seu descarte irregular causa contaminação ambiental de corpos hídricos. Tratamentos convencionais, sejam físico-químicos e biológicos, não removem completamente os corantes presentes nos efluentes têxteis. Membranas funcionalizadas com fotocatalisadores apresentam como uma possível solução por separar corantes da água, possibilitando reuso e por degradar *in situ* esse contaminante por oxidação avançada. Foram preparadas membranas fotocatalíticas à base de celulose e do polímero PVDF, com o fotocatalisador MOF do tipo MIL-88A à base de ferro. A MOF foi sintetizada via hidrotermal e caracterizada pelas técnicas de DRX, FTIR, TGA-DTG, fotoluminescência, MEV, DRS e por análise textural. Em condições otimizadas a membrana celulose-MIL88A promoveu um fluxo de permeação de $4755 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ e rejeição de corante *Reactive Black Five* (RB5) $> 90\%$. Foi possível fazer 30 ciclos de separação e regeneração, mantendo 98% de rejeição e 74% do fluxo de permeação inicial. Também foi realizada com esta membrana a filtração de efluente têxtil apresentando fluxo de permeação de $5378 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ e uma taxa de rejeição ao corante de 60,2%. Já a membrana PVDF-MIL88A otimizada foi preparada com a dosagem de 40 mg de MIL-88A e teve máxima eficiência de filtração sob 100 mL solução de RB5 com concentração inicial de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em meio ácido (pH 3). O processo para regeneração dessa membrana foi com reação foto-Fenton (25 min e $\text{H}_2\text{O}_2 = 13 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). A caracterização superficial mostrou que a regeneração por reação foto-Fenton foi eficaz para a membrana retornar às condições originais e que não houve modificações morfológicas nos bastões de MIL-88A mesmo após cinco reusos e regenerações. Foi proposto que o mecanismo de separação das membranas durante a filtração é por adsorção, simultaneamente com o mecanismo de restrição da difusão das moléculas de corante através do leito de bastões de MOFs, favorecendo a interação eletrostática entre o corante e a MOF MIL-88A. As membranas fotocatalíticas preparadas se mostraram eficazes na remoção e mineralização do RB5, e essa tecnologia pode ser usada como um tratamento terciário pelas lavanderias do agreste pernambucano após uma etapa de filtração simples.

Palavras-chave: corante têxtil; filtração; foto-Fenton; tratamento de efluentes têxteis.

ABSTRACT

The textile industry is one of the largest consumers of water, due to the intense use of chemicals, including textile dyes, which generate effluents with high pollutant loads. Improper disposal of these effluents causes environmental contamination of water bodies. Conventional physicochemical and biological treatments do not completely remove the dyes present in textile effluents. Membranes functionalized with photocatalysts have emerged as a potential solution by separating dyes from water, enabling reuse, and degrading this contaminant in situ through advanced oxidation. Photocatalytic membranes based on cellulose and the polymer PVDF were prepared, using the iron-based MIL-88A MOF as a photocatalyst. The MOF was synthesized via hydrothermal methods and characterized by XRD, FTIR, TGA-DTG, photoluminescence, SEM, DRS, and textural analysis techniques. Under optimized conditions, the cellulose-MIL88A membrane exhibited a permeation flux of $4755 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ and a dye rejection rate of Reactive Black Five (RB5) $> 90\%$. It was possible to perform 30 cycles of separation and regeneration, maintaining 98% rejection and 74% of the initial permeation flux. The filtration of textile effluent using this membrane resulted in a permeation flux of $5378 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ and a dye rejection rate of 60.2%. The optimized PVDF-MIL88A membrane was prepared with a dosage of 40 mg of MIL-88A and achieved maximum filtration efficiency with a 100 mL RB5 solution at an initial concentration of $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in an acidic medium (pH 3). The regeneration process for this membrane was carried out via a photo-Fenton reaction (25 min and $\text{H}_2\text{O}_2 = 13 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). Surface characterization showed that regeneration by the photo-Fenton reaction was effective in returning the membrane to its original conditions, and no morphological changes were observed in the MIL-88A rods even after five cycles of reuse and regeneration. It was proposed that the separation mechanism of the membranes occurs by adsorption, simultaneously with a mechanism that restricts the diffusion of dye molecules through the MOF rods, favoring the electrostatic interaction between the dye and the MIL-88A MOF. The prepared photocatalytic membranes proved effective in removing and mineralizing RB5, and this technology could be used as a tertiary treatment by laundries in the Pernambuco agreste region after a simple filtration step.

Keywords: Filtration; photo-Fenton; textile dye; textile effluent treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura molecular do corante têxtil RB5.	21
Figura 2 –	Fluxograma de tratamento tradicional de efluentes industriais.	23
Figura 3 –	Classificação dos POAs.	25
Figura 4 –	Esquema de fotoativação de semicondutores.	28
Figura 5 –	Formação e arranjo espacial do MOF MIL-88A.	29
Figura 6 –	Separação de mistura pelo processo de filtração perpendicular.	32
Figura 7 –	Módulos de filtração: a) Tipo placa, b) Espiral, c) Tubular e d) Fibra Oca.	33
Figura 8 –	Comparação dos processos de filtração por membranas.	34
Figura 9 –	Número de publicações de artigos nos últimos 30 anos.	38
Figura 10 –	Autores que mais publicaram sobre membranas fotocatalíticas.	39
Figura 11 –	Publicação dos artigos por países.	39
Figura 12 –	Coautoria entre os países que publicam sobre membranas.	40
Figura 13 –	Revistas que mais publicaram sobre membranas.	41
Figura 14 –	Palavras-chaves mais usadas nas publicações.	41
Figura 15 –	Palavras-chave mais usadas ao longo dos anos 2016-2025.	42
Figura 16 –	Metodologia geral da tese.	44
Figura 17 –	a) Sistema de filtração e b) Sistema reacional.	48
Figura 18 –	Beneficiamento de roupas jeans em uma lavanderia industrial.	49
Figura 19 –	Amostras de membranas: a) PVDF, b) PVDF-MIL88A, c) PVDF-MIL88A-RB5 e d) PVDF-MIL88A-1CICLO.	50
Figura 20 –	Difratograma de raios X para o MIL-88A.	52
Figura 21 –	Espectros de absorção no infravermelho do MIL-88A.	53
Figura 22 –	Termograma para o MIL-88A.	54
Figura 23 –	Espectro de fotoluminescência do MIL-88A.	55
Figura 24 –	Imagens de MEV do MIL-88A, a) escala de 2 μm e b) escala de 1 μm .	56
Figura 25 –	a) Espectro de reflectância difusa e b) Energia de band gap para o MIL-88A.	56
Figura 26 –	Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para a MOF MIL-88A.	57
Figura 27 –	Imagens obtidas por microscopia confocal para as membranas sob diferentes dosagens de MIL-88A: a) 0 (controle), b) 15 mg, c) 20 mg, d) 25 mg e e) 30 mg.	58
Figura 28 –	Ângulo de contato da água sobre as membranas de celulose-MIL-88A.	60
Figura 29 –	a) Taxa de rejeição de corante RB5 e b) Fluxo de permeação da membrana celulose-MIL88A sob dosagens de 0 a 30 mg de deposição de MIL-88A.	61
Figura 30 –	Degradação de corante RB5 a 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ utilizando diferentes processos oxidativos avançados.	62
Figura 31 –	a) Mineralização do RB5 por reação foto-Fenton e b) Regeneração da membrana e alíquotas de RB5 ao longo da reação.	63
Figura 32 –	a) Rejeição e b) Fluxo de permeação em até 35 ciclos de filtração/regeneração da membrana celulose-MIL88A.	64

Figura 33 –	Efeito da dosagem de MIL-88A na fabricação de membranas fotocatalíticas, a) Rejeição ao RB5 e b) Fluxo de permeação das membranas sob dosagens de 0 a 40 mg de MIL-88A.	67
Figura 34 –	Efeito do volume de solução de RB5 na concentração de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ na filtração por membranas PVDF-MIL88A, a) Rejeição ao RB5 e b) Fluxo de permeação sob volumes de 50 a 200 mL.	68
Figura 35 –	Efeito do pH da solução de RB5 na filtração por membranas PVDF-MIL88A, a) Rejeição ao RB5 e b) Fluxo de permeação sob pH 3, 7 e 10.	69
Figura 36 –	Efeito da concentração da solução de RB5 na filtração por membranas PVDF-MIL88A, a) Rejeição ao RB5 e b) Fluxo de permeação sob concentrações de 5 a $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.	70
Figura 37 –	Efeito de diferentes processos oxidativos avançados na degradação de RB5.	71
Figura 38 –	Efeito da concentração inicial de H_2O_2 .	72
Figura 39 –	Reciclabilidade da membrana avaliada por a) Rejeição e b) Fluxo de permeação ao longo de 12 ciclos.	73
Figura 40 –	Comparação dos espectros de FTIR do corante RB5, MIL-88A e das membranas PVDF, PVDF-MIL88A, PVDF-MIL88A-RB5, PVDF-MIL88A-1CICLO e PVDF-MIL88A-5CICLOS.	74
Figura 41 –	Imagens das membranas por microscopia confocal: a) PVDF, b) PVDF-MIL88A, c) PVDF-MIL88A-RB5, d) PVDF-MIL88A-1CICLO e e) PVDF-MIL88A-5CICLOS.	76
Figura 42 –	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das membranas: a) PVDF e histograma de diâmetro de poros, b) PVDF-MIL88A, c) PVDF-MIL88A-RB5, d) PVDF-MIL88A-1CICLO e e) PVDF-MIL88A-5CICLOS.	78
Figura 43 –	Histograma de a) comprimento e b) de espessura dos bastões de MIL-88A da membrana PVDF-MIL88A.	78
Figura 44 –	Imagens de AFM: a) bidimensionais e b) tridimensionais da membrana PVDF.	80
Figura 45 –	Imagens de AFM a) bidimensionais e b) tridimensionais da membrana PVDF-MIL88A.	80
Figura 46 –	Imagens de AFM a) bidimensionais e b) tridimensionais da membrana PVDF-MIL88A-RB5.	81
Figura 47 –	Imagens de AFM a) bidimensionais e b) tridimensionais da membrana PVDF-MIL88A-1CICLO.	81
Figura 48 –	Imagens de AFM a) bidimensionais e b) tridimensionais da membrana PVDF-MIL88A-5CICLOS.	82
Figura 49 –	Imagens de WCA das membranas: a) PVDF, b) PVDF-MIL88A, c) PVDF-MIL88A-RB5, d) PVDF-MIL88A-1CICLO e e) PVDF-MIL88A-5CICLOS.	82
Figura 50 –	Adsorção de RB5 utilizando MIL-88A disperso em solução.	84
Figura 51 –	Adsorção de RB5 utilizando a membrana PVDF-MIL88A.	84
Figura 52 –	Mecanismo de separação da membrana fotocatalítica ao longo da filtração de RB5.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de corantes pela estrutura química e pela aplicação industrial.	21
Tabela 2 – Propriedades do corante reactive black 5.	22
Tabela 3 – Compilado de dados dos artigos de membranas publicados em 2025.	43
Tabela 4 – Rugosidade média superficial das membranas (RSa) em função da dosagem de MIL-88A depositada.	59
Tabela 5 – Comparação de reciclabilidade do trabalho atual com trabalhos semelhantes.	65
Tabela 6 – Parâmetros de rugosidade em micrômetros das membranas avaliadas por microscopia confocal.	76

LISTA DE SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
AFM	Microscopia de Força Atômica
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CPRH	Companhia Pernambucana do Meio Ambiente
C ₀	Concentração inicial
C _f	Concentração final
DRX	Difratometria de Raio X
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E _g	Energia de <i>Band Gap</i>
FTIR	Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOF	Metal-Organic Frameworks
NF	Nanofiltração
•OH	Radical hidroxila
OR	Osmose-reversa
PAN	Poliacrilonitrila
PES	Polietersulfona
PFTE	Politetrafluoretileno
pH	Potencial Hidrogeniônico
PL	Espectrômetro de Fotoluminescência
POA	Processos Oxidativos Avançados
PS	Poliestireno
PSU	Polisulfona
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
PVP	Polivinilpirrolidona
RSA	Rugosidade Média Superficial
RST	Amplitude
RSZ	Amplitude para 5 picos/vales
Sa	Rugosidade Média Superficial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1	CONCEITOS BÁSICOS SOBRE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUA.....	17
2.1.1	Recursos hídricos.....	17
2.1.2	Setor têxtil no agreste pernambucano.....	19
2.1.3	Corantes têxteis.....	20
2.1.4	Tratamento tradicional de efluentes têxteis.....	22
2.1.5	Processos oxidativos avançados.....	24
2.1.6	Catalisadores tradicionais para reação foto-Fenton.....	26
2.1.7	<i>Metal organic framework.....</i>	<i>27</i>
2.1.8	Metodologias de síntese da MOF MIL-88A a base de ferro.....	30
2.1.9	Processos de separação com membranas.....	31
2.1.10	Metodologias de síntese de membranas fotocatalíticas.....	35
2.2	ESTADO DA ARTE.....	37
2.2.1	Pesquisa em base de dados.....	37
2.2.2	Análise bibliométrica.....	37
2.2.3	Análise sistemática.....	42
3	METODOLOGIA.....	44
3.1	SÍNTESE DO MIL-88A.....	45
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO MIL-88A.....	45
3.3	PREPARO DAS MEMBRANAS FOTOCATALÍTICAS.....	45
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS FOTOCATALÍTICAS.....	46
3.5	DESEMPENHO DAS MEMBRANAS FOTOCATALÍTICAS.....	47
3.6	EFEITO DE DIFERENTES PROCESSOS PARA DEGRADAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DO RB5.....	47
3.7	FILTRAÇÃO COM EFLUENTE TÊXTIL.....	49
3.8	AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE FILTRAÇÃO USANDO MEMBRANA PVDF-MIL88A.....	50
3.9	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DAS MEMBRANAS PVDF-MIL88A E MECANISMO DE SEPARAÇÃO.....	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52

4.1	CARACTERIZAÇÃO DA MOF MIL-88A.....	52
4.1.1	Difratometria de raios X.....	52
4.1.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	53
4.1.3	Análise termogravimétrica.....	54
4.1.4	Espectroscopia de fotoluminescência.....	55
4.1.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	55
4.1.6	Espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS.....	56
4.1.7	Caracterização textural.....	57
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE CELULOSE-MIL88A.....	58
4.2.1	Microscopia confocal.....	58
4.2.2	Análise de ângulo de contato com a água.....	59
4.3	DESEMPENHO DA MEMBRANA FOTOCATALÍTICA CELULOSE-MIL88A.....	60
4.3.1	Efeito da dosagem de MIL-88A na filtração de RB5.....	61
4.3.2	Aplicação de diferentes processos na degradação do RB5.....	62
4.3.3	Mineralização do RB5 e regeneração da membrana celulose-MIL88A.....	63
4.3.4	Aplicação membrana celulose-MIL88A com efluente da indústria têxtil.....	65
4.4	DESEMPENHO DA MEMBRANA FOTOCATALÍTICA PVDF-MIL88A.....	66
4.4.1	Efeito da dosagem de MIL-88A na filtração de RB5.....	66
4.4.2	Efeito do volume de solução na filtração de RB5.....	67
4.4.3	Efeito do pH inicial da solução na filtração de RB5.....	68
4.4.4	Efeito da concentração inicial de solução na filtração de RB5.....	69
4.4.5	Estudo de degradação do RB5 por diferentes processos.....	70
4.4.6	Estudo da concentração inicial de H ₂ O ₂ na reação foto-Fenton.....	71
4.4.7	Reciclabilidade da membrana otimizada de PVDF-MIL88A.....	72
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS PVDF-MIL88A.....	73
4.5.1	Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier.....	73
4.5.2	Microscopia confocal.....	75
4.5.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	77
4.5.4	Microscopia de força atômica.....	79
4.5.5	Análise de ângulo de contato com a água.....	82
4.6	MECANISMO DE SEPARAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	83

5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	87
5.1	CONCLUSÕES.....	87
5.2	PERSPECTIVAS.....	88
	REFERÊNCIAS.....	89

1 INTRODUÇÃO

A escassez de água é uma realidade em vários países do mundo e tem se tornado um problema crítico com a crescente demanda de produtos e serviços causado pelo aumento populacional global (Biswal; Tortajada, 2019; Haarstrick; Bahadir, 2022). Políticas públicas e novo perfil dos consumidores têm pressionado empresas a adotarem práticas mais sustentáveis de forma a reduzir o consumo de água por meio do tratamento e reutilização da água em suas unidades produtivas (Yuan *et al.* 2019; Zhang *et al.* 2021).

A indústria têxtil é uma das maiores consumidoras e poluidoras de água devido ao despejo irregular de efluentes contendo principalmente corantes que não são facilmente biodegradáveis (Kishor *et al.* 2021; Tomar *et al.* 2023), e podem ser bioacumulativos (Premaratne *et al.* 2021), carcinogênicos (Ibrahim *et al.* 2020) e mutagênicos (Alderete *et al.* 2021). A contaminação afeta o ecossistema que compõe rios e mananciais de água que abastecem os centros urbanos. Em particular, na região semiárida do Nordeste do Brasil, há um polo têxtil que contamina recursos de água escassos que abastece a população mais vulnerável.

Esses contaminantes são removidos da água por métodos convencionais físico-químicos e biológicos, mas, muitas vezes, sem alcançar alta eficiência e com a desvantagem de gerar lodos residuais. Outras técnicas ainda não completamente desenvolvidas tecnologicamente são processos oxidativos avançados (POA) como a fotocatalise heterogênea (Dindas *et al.* 2022; Li *et al.* 2025), reações de Fenton (Çalik *et al.* 2022; Zhou *et al.* 2025) e foto-Fenton (Figueiredo *et al.* 2022; Bi *et al.* 2025). Contudo, técnicas de tratamento à base de processos Fenton são pouco usadas industrialmente porque requerem a acidificação do efluente com posterior neutralização (Yang *et al.* 2022). Além disso, os processos POA perdem eficiência na presença de contaminantes inorgânicos salinos, como ocorre nos efluentes têxteis industriais (Zelinski *et al.* 2022). Uma alternativa para superar essas dificuldades é a separação por filtração com membranas com retenção dos contaminantes. Porém, o tratamento de efluentes brutos causa o rápido entupimento das membranas que precisam ser substituídas, já que a limpeza por retrolavagem não é eficiente para membranas que retêm contaminantes solúveis (Nguyen *et al.* 2022).

Recentemente, tem sido reportado o desenvolvimento de membranas fotocatalíticas capazes de serem regeneradas após incrustação. Este processo combina uma etapa de filtração seguida de reação de oxidação para degradar o contaminante e regenerar a membrana. Elas possuem em sua composição materiais catalíticos com capacidade de degradar *in situ* os contaminantes retidos nos seus poros, via processo eletroquímico (Anis *et al.* 2021), reação de

Fenton (Yan *et al.* 2022) ou foto-Fenton (Zhang *et al.* 2022). Membranas com propriedades fotocatalíticas têm menos incrustação persistente, maior reciclabilidade e menor gasto energético comparada à filtração convencional com membranas comerciais (Zheng *et al.* 2021; Mruthunjayappa *et al.* 2022; Coelho *et al.* 2024).

Vários materiais, como óxido de grafeno (Gao *et al.* 2021; Cui *et al.* 2025), TiO₂ (Doltshah *et al.* 2022; Coelho *et al.* 2024; Hasi *et al.* 2025), ZnO (Li *et al.* 2021; Li *et al.* 2025), g-C₃N₄ (Zeng *et al.* 2022; Qi *et al.* 2025) veem sendo utilizados na fabricação de membranas fotocatalíticas para tratamento de água, mas uma classe de materiais que veem se destacando nessa aplicação é o *metal organic framework* (MOF) que é um material formado por um complexo entre íons metálicos de natureza inorgânica conectados por moléculas orgânicos (Shamin *et al.* 2022; Duan *et al.* 2025; Song *et al.* 2025). Esses materiais têm como propriedades alta porosidade e área superficial (Gautam *et al.* 2020) e estabilidade estrutural (Yang *et al.* 2021). O MOF do tipo MIL-88A absorve luz funcionando semelhante a um semicondutor com propriedades fotocatalíticas (Tan *et al.* 2022; Mi *et al.* 2025; Xia *et al.* 2025).

Alguns trabalhos obtiveram êxito na fabricação de membranas com múltiplos materiais para tratamento de água como Zheng *et al.* (2021) que produziram uma membrana fotocatalítica ternária composta de MIL-88A, g-C₃N₄ e MoS₂ para tratamento do corante azul de metileno e Sb (III) de águas residuais. Porém, essa membrana requer o uso de três materiais com múltiplas etapas de imobilização. Também foi observado extenso uso de membranas poliméricas do tipo fluoreto de polivinilideno (PVDF) como base para a fabricação de membranas fotocatalíticas devido à sua resistência mecânica e térmica (Ma *et al.* 2022; Cui *et al.* 2022; Kusworo *et al.* 2023). Contudo, outras membranas podem ser usadas como base, tais como a celulose que é mais adequada para garantir a proteção do meio ambiente em comparação com polímeros não degradáveis.

Durante a elaboração desse trabalho ainda não tinha sido relatado na literatura a fabricação de membrana fotocatalítica a base de celulose e MIL-88A para a filtração e degradação do corante têxtil RB5. Trabalhos usando a membrana de PVDF e MIL-88A já tinham sido feitos, porém nunca foi mencionado anteriormente em um mesmo estudo a avaliação de desempenho das membranas preparadas, juntamente com a caracterização das mesmas após cada etapa de uso: imobilização, filtração e regenerações. Dessa forma as abordagens conduzidas nessa tese são inéditas.

Este trabalho teve como objetivo principal desenvolver membranas fotocatalíticas à base de celulose como um material verde e à base do polímero PVDF, usando um único composto ativo, o MOF do tipo MIL-88A, com propriedades de filtração para a retenção de

contaminantes da fase aquosa e propriedades fotocatalíticas para a degradação do composto retido na membrana, visando aplicações de tratamento de efluentes reais da indústria têxtil.

Os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- Sintetizar o catalisador MOF tipo MIL-88A por metodologia hidrotermal;
- Caracterizar o MIL-88A pelas técnicas: difração de raios X (DRX); espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); análise termogravimétrica (TGA/DTG); espectroscopia de fotoluminescência (PL); microscopia eletrônica de varredura (MEV); espectroscopia de reflectância difusa (DRS UV-VIS) e análise de adsorção-dessorção de nitrogênio;
- Imobilizar o MIL-88A em membrana comercial de celulose e de PVDF para produzir membranas fotocatalíticas;
- Caracterizar as membranas fotocatalíticas à base de celulose por microscopia confocal e por ângulo de contato (WCA);
- Avaliar o desempenho das membranas fotocatalíticas produzidas com celulose, em ensaio de filtração, analisando o efeito de dosagem de catalisador, regeneração por diferentes processos, efeito de mineralização do RB5 e reciclabilidade;
- Avaliar de forma preliminar o desempenho das membranas fotocatalíticas com efluente modelo da indústria têxtil;
- Estudar o efeito da dosagem de MIL-88A, do volume de solução de RB5, pH inicial, concentração inicial de RB5, concentração inicial de H_2O_2 , reciclabilidade no preparo de membranas poliméricas;
- Caracterizar a superfície das membranas fotocatalíticas à base de PVDF por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia confocal, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e análise de ângulo de contato com a água (WCA);
- Propor mecanismos que contribuam com o processo de separação do contaminante da fase aquosa nessas membranas fotocatalíticas durante o processo de filtração.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fundamentação teórica desse trabalho é dividida em duas seções principais, a primeira contém conceitos teóricos básicos sobre a temática da tese e a segunda parte é constituída do estado da arte sobre membranas fotocatalíticas.

2.1 CONCEITOS BÁSICOS SOBRE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUA

O embasamento teórico sobre recursos hídricos, o setor têxtil em Pernambuco, métodos de tratamento de efluentes têxteis, processos oxidativos avançados e filtração por membranas são essenciais para compreender a temática dessa tese. Os subtópicos a seguir detalham cada tema.

2.1.1 Recursos hídricos

A disponibilidade de água no mundo sempre foi desigual, 97% da água é salgada e provém dos oceanos, dos 3% de água doce, 2,2% estão armazenadas nas geleiras, 0,6% estão no subsolo, 0,1% na atmosfera e apenas 0,1% está disponível na superfície. O Brasil armazena 12% da água doce do mundo e 80% está localizada na bacia amazônica (Embrapa, 2024). O termo recurso hídrico traz um novo significado para a água, ela deixa de ser vista como um elemento fundamental para a manutenção da vida e passa a ser vista como bem econômico para atividades ligadas a movimentação financeira (Rocha *et al.* 2014).

Os eventos de mudanças climáticas vêm alterando a distribuição de recursos hídricos no planeta. Esses eventos são causados principalmente pela ação antropogênica, como desmatamento, queima de combustíveis fósseis, práticas de agricultura, pecuária e setor industrial, que têm aumentado a concentração de gases de efeito estufa na atmosfera e consequentemente ocasionando a intensificação do aquecimento global (WWF Brasil, 2024). O aumento de temperatura está modificando os padrões de precipitação, provocando secas mais severas em algumas regiões e chuvas torrenciais em outras (Bolan *et al.* 2024). Além disso os últimos anos foram os mais quentes da história. O ano de 2024 apresentou uma média de 1,5°C acima da temperatura da era pré-industrial (Ajit Niranjan, 2024).

O derretimento das geleiras e de neve acumulada nas montanhas está diminuindo o fluxo de água nos rios que dependem dessas fontes. A água doce descongelada vem aumentando o nível do mar causando a salinização dos aquíferos costeiros, comprometendo a qualidade da

água subterrânea que já é bastante disputada, além da destruição de cidades no atual nível do mar (Richardson *et al.* 2024; Guimond *et al.* 2022). A escassez de água vem trazendo riscos para a sobrevivência de populações e serviços e pode levar ao surgimento de conflitos sociais e econômicos (Dabrowska *et al.* 2023; Santos *et al.* 2023). Essas mudanças afetam a disponibilidade de água doce colocando em risco a segurança hídrica de milhões de pessoas.

Os recursos hídricos são essenciais para a manutenção da vida de forma geral e são utilizados pelo homem para consumo e para as atividades de agricultura, indústria e geração de energia. O setor industrial é responsável pelo uso de 20% de água, dentre elas, a indústria química se destaca como uma das maiores consumidoras de água, pois o uso desse recurso é fundamental para processos de geração de vapor, resfriamento, assim como para viabilizar reações químicas, para limpeza e demais aplicações (Miller *et al.* 2018). Os recursos hídricos estão cada vez mais escassos devido ao estresse hídrico, pela contaminação das fontes disponíveis e pela exploração descontrolada das águas subterrâneas (Parvin *et al.* 2024), que tem levado a indústria a implementar gestão de recursos hídricos para evitar colapso nos processos produtivos.

Os conceitos fundamentais na gestão de recursos hídricos tratam da racionalização do uso de água, com implantação de reúso de água sempre que possível nos processos industriais, com rígida identificação e eliminação de perdas (Ulosoy *et al.* 2024). Essas práticas reduzem custos operacionais, impacto ambiental, custo de multas e sanções ambientais e aumentam a competitividade da empresa no mercado por se mostrar sustentável (Esty e Winston, 2009).

A indústria têxtil não é apenas uma grande consumidora de recursos hídricos, mas também é uma grande responsável pela contaminação ambiental devido ao descarte de seus efluentes. Um exemplo desse caso são as lavanderias industriais do agreste pernambucano, que produzem roupas para o 2º maior polo de confecções do Brasil – região que abrange as cidades de Caruaru, Toritama, Santa Cruz do Capibaribe – e na sua maioria descartam efluentes sem atender os parâmetros específicos exigidos pela legislação estadual CPRH e contaminam fontes de água já escassas da região (Santos, 2023).

Os principais contaminantes desses efluentes são os corantes têxteis que são poluentes não biodegradáveis com alta toxicidade capazes de provocar a formação de tumores cancerígenos, alergias e até mesmo causar a morte de algumas espécies (Dutta *et al.* 2024). Ao serem despejados em fontes de água natural, os corantes causam o turvamento da água, impedindo a luminosidade de penetrar no leito, prejudicando processos de fotossíntese e reduzem o oxigênio disponível no ambiente aquático, afetando a sobrevivência de diversas espécies (Mujtaba *et al.* 2023).

O rio Ipojuca e o rio Capibaribe cruzam o polo têxtil pernambucano e estão contaminados pelo despejo constante de efluentes, de muitas lavanderias que funcionam clandestinamente. As águas contaminadas prejudicam populações locais que necessitam da água para consumo e de comunidades que sobreviviam exclusivamente da prática pesqueira (Jácome, 2022). O ramo têxtil da indústria química pernambucana tem como grande desafio produzir em uma região semiárida, atendendo a legislação ambiental e sem degradar o meio ambiente.

2.1.2 Setor têxtil no agreste pernambucano

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) o Brasil é o quarto maior produtor de malhas do mundo e o quinto maior produtor/consumidor de *denim*. Em 2022, o faturamento da cadeia têxtil e de confecções foi de R\$ 193,2 bilhões de reais, a produção de confecção foi de 2,1 milhões de toneladas e o investimento no setor foi de R\$ 4,6 bilhões. Em relação a empregos, o setor de confecções é o 2º maior empregador da indústria de transformação do país, perdendo apenas para a indústria alimentícia (ABIT, 2024).

O setor têxtil em Pernambuco começou a crescer na década de 1960 nas chamadas feiras de sulanca, que tratavam do comércio de peças de roupas populares produzidas com sobras de tecido que vinham de fábricas da capital (Burnett, 2014). Os produtos eram pendurados em bancas de madeira improvisadas nas vias públicas, principalmente na cidade de Caruaru. O comércio dessa cidade foi imortalizado pela música ‘A Feira de Caruaru’ (1957) de composição de Onildo Almeida cantada na voz de Luís Gonzaga. As feiras de comércio de roupas expandiram os limites de Caruaru e atualmente abrangem 15 cidades localizadas no chamado polo têxtil pernambucano (Range e Corteletti, 2022). As principais cidades do polo têxtil são Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe. Essa região está localizada a 150 km de distância da capital Recife.

O polo de confecções do agreste pernambucano é o segundo maior do Brasil e o maior a nível Norte/Nordeste. A região produz mais de 200 milhões de peças por ano. Estima-se a arrecadação de R\$ 6 bilhões de reais na economia e que 400 mil pessoas trabalham em toda a cadeia, sendo 25 mil apenas nas principais feiras das cidades de Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe. Analisando apenas a feira de Caruaru, o faturamento semanal é de 30 milhões e na alta temporada chega a 70 milhões de reais. Das pessoas que comercializam nas feiras 90% são pequenos empreendedores que geram empregos formais e informais na região (Freitas, 2023).

A estrutura do comércio de confecções tem crescido com a abertura de centros comerciais como o Polo Caruaru, que possui espaço coberto de 64 mil m², com 200 lojas, praça de alimentação e estacionamento para 6 mil vagas (Polo Caruaru, 2024) e com o Moda Center em Santa Cruz do Capibaribe, que se intitula o maior centro atacadista de confecções do Brasil, com 10 mil pontos comerciais concentrados em um só lugar (Moda Center, 2024). Mesmo com uma estrutura elaborada para comércio, a produção das peças acontece em sua maior parte de forma informal. A produção têxtil da região iniciou com o trabalho realizado principalmente por mulheres em ambiente doméstico, informal e autônomo que buscavam alternativas para prover financeiramente a sua família e isso ainda é forte na região (Rangel e Corteletti, 2022). Segundo Zanini (2019) a informalidade no mercado de trabalho é de aproximadamente 80%.

A produção têxtil atualmente ainda acontece no fundo de quintais das casas de costureiras ou em galpões alugados para essa finalidade, as leis trabalhistas não são respeitadas e os profissionais recebem por demanda de produção (Brasil de fato, 2024). A intervenção de órgãos estaduais tenta combater mercadoria sem nota fiscal e principalmente a contaminação causada pelo despejo irregular de efluentes por lavanderias que produzem *jeans* (Moraes, 2025).

Em 2003 a Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH) constatou que nenhuma das 56 lavanderias vistoriadas em Toritama possuía alvará de funcionamento (FUNDAJ, 2019). A clandestinidade afeta o rio Capibaribe (rio que cruza as cidades de Santa Cruz do Capibaribe e Toritama) e o rio Ipojuca (atravessa Caruaru), cujos afluentes estão contaminados pelo constante despejo de efluentes têxteis sem tratamento prévio. Apenas 40% das lavanderias de Caruaru fazem algum tratamento do efluente gerado em sua produção. Outro agravante da contaminação dos rios que passam pelo polo têxtil do agreste é que a região é a de maior déficit hídrico de Pernambuco e as lavanderias consomem bastante água. Para produzir uma peça de *jeans*, são usados 70 litros de água (Nunes, 2023).

2.1.3 Corantes têxteis

Indústrias de couro, papel e têxtil fazem uso de corantes sintéticos para conferir cor em seus produtos. Segundo Gürses *et al.* (2016) os corantes e pigmentos podem ser classificados de acordo com a cor, fonte, estrutura química, solubilidade e aplicações. As duas principais classificações são pela estrutura química do corante e pela aplicação industrial. Os corantes químicos classificados das duas formas estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação de corantes pela estrutura química e pela aplicação industrial.

Estrutura química	Aplicação industrial
Azo	Reativos
Antraquinonas	Disperso
Índigo	Ácidos
Ftalocianina	Básicos
Enxofre	Diretos
Nitro e nitroso	Cuba

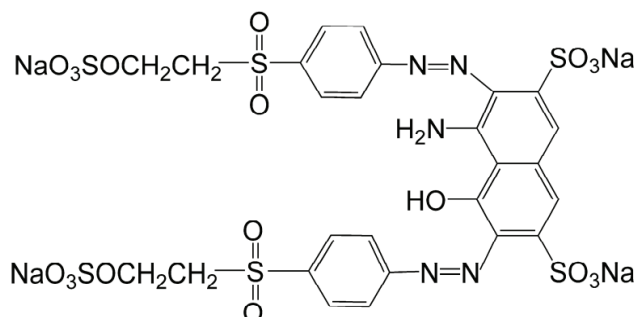
Fonte: Gürses *et al.* (2016).

A classificação pela estrutura química leva em consideração diferentes corantes com propriedades semelhantes devido à estrutura química em comum. Segundo esta classificação os corantes azo representam 60% dos corantes e são os mais usados em 70% das aplicações industriais. São bastante aplicados pela indústria têxtil, pois os corantes azóicos podem fazer ligações covalentes com tecidos. A sua característica principal é ser composto por pelo menos uma insaturação entre dois átomos de nitrogênio (N=N) que representa o grupamento cromóforo (Benkhaya; M'rabet; El Harf, 2020).

Os corantes ácidos, básicos, diretos e reativos são facilmente solúveis em água e, portanto, são mais difíceis de serem separados do que os demais corantes. Os corantes reativos possuem grupamento cromóforo (azo, triarilmetano, antraquinona) e grupos funcionais em sua estrutura que permitem criar reações covalentes entre o corante e a fibra (Abdulraheem *et al.* 2015).

O corante têxtil *reactive black 5* (RB5) é usado amplamente na indústria têxtil por formar ligações covalentes com os tecidos, devido à presença de grupos funcionais e por ter elevada solubilidade (Wielewski *et al.* 2019). A estrutura da molécula de RB5 está representada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura molecular do corante têxtil RB5.



Fonte: Dojcinovic *et al.* (2012).

Ademais, informações relevantes sobre as propriedades do RB5 estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do corante reactive black 5.

Propriedades do RB5	
Nomenclatura	C.I. <i>Reactive Black 5, Reactive Black 5, Reactive Black B, Remazol Black 5, Remazol Black B, Drimaren Black R/K-3B</i>
Fórmula molecular	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Peso molecular	991,82 g·mol ⁻¹
Diâmetro cinético	2,99 nm x 0,875 nm
Classe de aplicação	Algodão
Classe química	Azo
Número de registro	17095-24-8
$\lambda_{m\acute{a}x}$	598 nm
Solubilidade	a 20°C é de 200 g·L ⁻¹

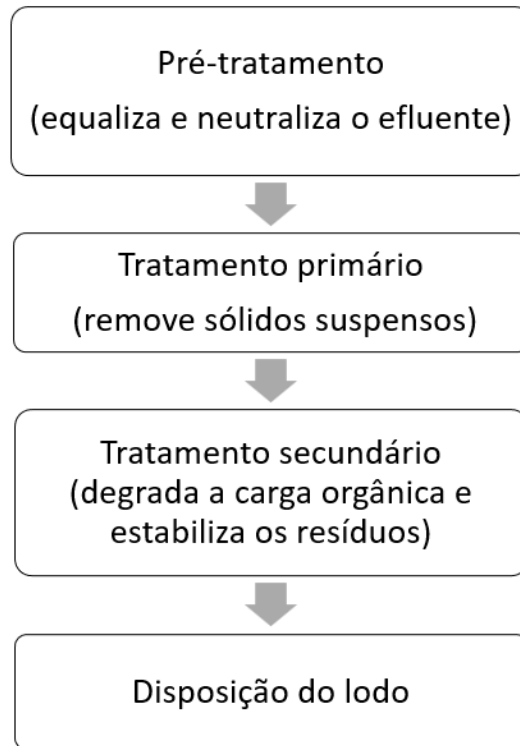
Fonte: Ip *et al.* (2010) e Dojcinovic *et al.* (2012).

Como mostrado na Tabela 2 o corante RB5 é classificado como um corante azo, representando perigo ao ser descarregado em ambientes naturais sem tratamento. Caso não seja degradado completamente a estrutura do corante pode liberar aminas aromáticas que são substâncias tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas (Lourenço *et al.* 2015). Nos seres humanos a exposição ao corante RB5 pode provocar asma, alergias, dermatites e pode ocasionar câncer (Lai *et al.* 2020).

2.1.4 Tratamento tradicional de efluentes têxteis

As lavanderias têxteis do agreste pernambucano causaram intensa poluição dos rios e mananciais locais. Por esta razão, as empresas que atuam de forma legal na região tiveram de implementar estação de tratamento de efluentes nas suas lavanderias para poderem ser autorizadas a permanecer em funcionamento pelo ministério público em uma tentativa de minimizar o impacto ambiental na região. O tratamento realizado pelas lavanderias legalizadas segue, de forma geral, o fluxograma mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma de tratamento tradicional de efluentes industriais.



Fonte: Adaptado de Katheresan; Kansedo; Lau (2018).

O pré-tratamento consiste em remover sólidos grosseiros por etapas sequenciais de gradeamento. Sólidos finos são removidos por peneiras, grãos de areia são retidos na caixa de areia. Estas etapas de separação física são realizadas para a proteção das tubulações, peças e equipamentos do sistema de tratamento de efluente. Em seguida, o efluente passa pela etapa de equalização para obter vazão constante e ser homogeneizado para maximizar a eficiência dos tratamentos primário e secundário (CETESB, 2018). Os corantes não são retidos no pré-tratamento.

O tratamento primário ou tratamento físico-químico é feito com o despejo de efluente bruto em um tanque, no qual são lançados agentes coagulantes, que são substâncias a base de sais de alumínio e ferro, para promover a coagulação/floculação dos sólidos em suspensão presentes no efluente. Estes são separados posteriormente por decantação. O tratamento secundário é realizado por tratamento biológico, que tem a finalidade de reduzir a carga orgânica do efluente. Os corantes têxteis não são degradados no tratamento primário nem no secundário. O lodo gerado nestes tratamentos é separado e colocado para secar ao ar livre para posteriormente ser levado para aterro sanitário. Lavanderias de porte médio, com processamento de 100 mil peças por ano produzem cerca de 120 toneladas de lodo úmido por ano, que requerem grande área para secar (Souto *et al.*, 2017).

Para ser despejado em corpo receptor, os efluentes precisam obedecer às condições, parâmetros, padrões e diretrizes de gestão de lançamento (dentre outros parâmetros, pH de 5 a 9, temperatura de lançamento inferior a 40°C e remoção de Demanda Bioquímica de Oxigênio mínima de 60%) estabelecidos na resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N° 430 de 13 de maio de 2011. Além dos limites exigidos pela resolução, cada estado pode definir parâmetros mais restritivos para o lançamento de efluentes.

No Estado de Pernambuco, a CPRH define, pela norma técnica de n° 2001, o controle de carga orgânica para efluentes líquidos industriais, estabelecendo o quanto deve ser reduzido das demandas bioquímicas de oxigênio (DBO) – fontes poluidoras com carga igual a 100 kg·dia⁻¹ deverão remover no mínimo 90% de DBO, da demanda química de Oxigênio (DQO) para cada tipo e porte de indústria, a indústria química precisa reduzir 80% de DQO. A CPRH também pode determinar uma redução de toxicidade específica para determinada atividade produtiva.

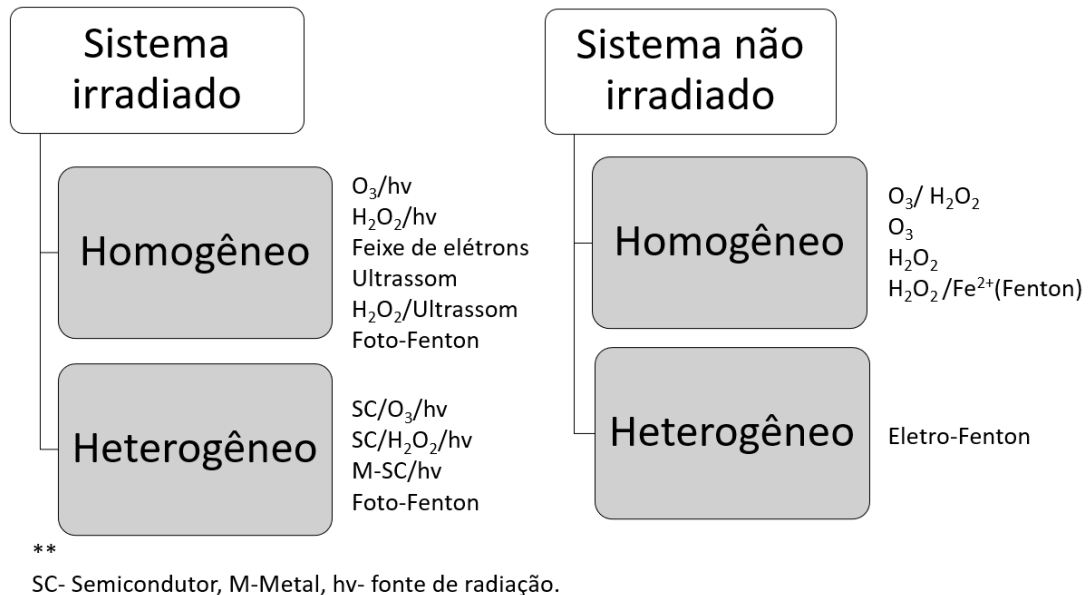
Em Caruaru e na região, o tratamento adotado pelas lavanderias legais ainda não atende aos limites impostos pela legislação estadual. Dessa forma, é necessário buscar uma complementação ao tratamento já realizado, por meio da adição de um tratamento terciário, uma vez que os corantes têxteis não são biodegradáveis e o tratamento físico-químico tradicional também não é eficaz na sua degradação.

2.1.5 Processos oxidativos avançados

A oxidação química quando realizada completamente permite mineralizar contaminantes orgânicos a CO₂, H₂O e íons inorgânicos, quando isto não acontece pode formar compostos de menor toxicidade (a depender do caso). Aplicar métodos que fazem uso da oxidação química no tratamento de efluentes permite sanar o problema da mudança de fase de contaminantes e da disposição de lodo (Andreozzi *et al.* 1999). Os processos oxidativos avançados (POAs) são um conjunto de tecnologias que funcionam com o mesmo princípio. Os POAs produzem radicais *in situ* que são espécies com elevado potencial de oxidação ($\bullet\text{OH}$, HO₂ \bullet e O₂ \bullet). O radical hidroxila $\bullet\text{OH}$, por exemplo, tem potencial de redução (2,80 eV) apenas menor do que o flúor (3,03 eV) que é o elemento químico de maior potencial de redução (Hisaindee; Meetan; Rauf, 2013; Costa e Cangerana, 2016). Os radicais livres são capazes de reagir com poluentes dissolvidos e mineralizar diversos contaminantes orgânicos, como os corantes têxteis (Alderete *et al.* 2021).

Os POAs podem ser classificados como processos irradiados ou não irradiados, ou seja, podem ou não empregar diferentes fontes de irradiação. Também podem ser classificados como processos homogêneos ou heterogêneos, como mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Classificação dos POA.



Fonte: adaptado de Teixeira e Jardim (2004).

A principal diferença dos processos homogêneos e heterogêneos é que o POA homogêneo é realizado em uma única fase. Os processos homogêneos fazem uso de ozônio, peróxido de hidrogênio e reagente Fenton para gerar radicais hidroxilas (Loures *et al.* 2013). Os processos heterogêneos são baseados na geração de radicais a partir da irradiação na superfície de um semicondutor. Esses materiais são capazes de conduzir eletricidade em temperatura ambiente. Ao serem expostos à luz com energia superior a energia de *bandgap*, elétrons (e^-) são excitados da banda de menor energia, chamada de banda de valência BV, para a banda de maior nível energético, definida como banda condução BC. Após a transferência de elétrons, na BV são formadas lacunas (h^+). O estado de fotoexcitação permite a redução e oxidação de compostos (Ameta *et al.* 2018).

Um tipo de POA bastante tradicional é o processo Fenton. Esse processo trata do uso de catalisadores de íons ferrosos (Fe^{2+}) para decompor peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em meio ácido (pH 2-3), gerando radicais hidroxilas e degradar compostos orgânicos. É um método de simples aplicação, baixo custo e sua preparação causa menos impacto ao meio ambiente (Ghernaout *et al.* 2020). A reação de Fenton inicia como mostrado na Equação 1 e segue com etapas de propagação e término:



As limitações operacionais do processo Fenton são pH ácido, uso de altas concentrações de ferro, que geram grande quantidade de lodo que precisa ser corretamente destinado, e uso de grande quantidade de peróxido de hidrogênio (Pariente *et al.* 2008). Uma maneira de sanar esses inconvenientes é usar o processo foto-Fenton, essa reação apenas adiciona a radiação na reação de Fenton tradicional. Essa inserção proporciona menor formação de lodo, com uma cinética de reação mais rápida e maiores taxas de degradação de contaminantes. As reações foto-Fenton são iniciadas a partir da Equação 2:



Outra diferença é que na reação foto-Fenton ocorre a redução de espécies Fe^{3+} a Fe^{2+} (acontece o oposto na reação de Fenton), o que leva ao aumento da decomposição de H_2O_2 e conseqüentemente à produção de radicais $\bullet\text{OH}$. Tratamentos oxidativos via reação foto-Fenton têm mostrado bons resultados na degradação de corantes têxteis presentes em matriz aquosa.

Ghaly *et al.* (2024) estudaram a degradação do corante verde malaquita (MG) pelo processo foto-Fenton usando um compósito de grafeno e nanopartículas de FeNi_3 . Sob condições operacionais otimizadas, foi obtido 100% de degradação do MG e 60% de mineralização do carbono orgânico total (COT) em menos de 40 min de reação. Sun *et al.* (2024) modificaram a estrutura da MOF de ferro MIL-53 por meio de uma funcionalização com amina para tratar o corante rodamina B por foto-Fenton heterogêneo. Foi alcançada elevada degradação do corante (95%) em ampla faixa de pH (3-7) em apenas 2 horas. Esses resultados demonstram o potencial da reação foto-Fenton para resolver a contaminação das lavanderias têxteis.

2.1.6 Catalisadores tradicionais para reação foto-Fenton

O processo foto-Fenton necessita de catalisadores à base de ferro para obter êxito na degradação de poluentes orgânicos. Os materiais clássicos para essa reação são os sulfatos e óxidos de ferro. A espécie Fe_3O_4 se destaca por ser de baixo custo, de fácil recuperação, ter propriedades magnéticas, ampla disponibilidade e não agride o meio ambiente. Já a espécie Fe_2O_3 tem a forma mais estável do óxido de ferro sob condições ambientais e é um semicondutor tipo 'n' ecologicamente correto ($E_g = 2,1 \text{ eV}$) (Li *et al.* 2022).

As ferritas são materiais magnéticos descritos como fórmula geral MFe_2O_4 ($M^{2+} = Fe^{2+}$, Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} e Cu^{2+}) bastante aplicados em reações foto-Fenton devido a características promissoras como intervalo de banda estreita que beneficia reações sob luz visível (Talebniya *et al.* 2022; Chaveanghong *et al.* 2023; Jiang *et al.* 2023). Metais como cobre, zinco, níquel e cobalto têm sido amplamente explorados na síntese e aplicações de ferritas metálicas.

As primeiras pesquisas usando ferritas para degradação de contaminantes orgânicos via processo foto-Fenton buscaram identificar o metal de maior eficiência na síntese de ferritas. Sharma, Bansal, Singhal (2015) compararam o desempenho de ferritas sintetizadas pelo método sol-gel contendo separadamente cobre, zinco, níquel e cobalto na degradação do corante azul de metileno. Nas condições do estudo foram utilizadas 0,5 g de cada ferrita, 8 mmol de H_2O_2 e $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante. Para definir o metal mais eficiente, foi comparada a eficiência de degradação do corante ao atuar como um catalisador heterogêneo. Foi verificado que as ferritas foram mais eficientes seguindo a ordem crescente $CoFe_2O_4 < NiFe_2O_4 < ZnFe_2O_4 < CuFe_2O_4$.

Após avaliar as espécies comuns de ferro em reação foto-Fenton, pesquisas atuais nessa temática têm avaliado a combinação de outros materiais fotocatalíticos como TiO_2 (Patil *et al.* 2024), ZnO (Srivastava *et al.* 2024), $g-C_3N_4$ (Harikrishnan *et al.* 2024), óxido de grafeno (Alakshar *et al.* 2024), MOFs (Chen *et al.* 2024) entre outros materiais para aprimorar resultados já relatados na literatura. Também têm sido bastante relatadas modificações nas estruturas dos materiais por técnicas de heterojunção (Bilal *et al.* 2024) e de dopagem (Rangaraj *et al.* 2024) na síntese de catalisadores.

Huang *et al.* (2024) prepararam um compósito de TiO_2 e MOF tipo MIL-100 de ferro usando método de refluxo modificado para aplicação na degradação de corantes por reação foto-Fenton. A composição ótima da combinação dos materiais foi com adição de 15% de TiO_2 e com tempo de síntese de 18 h. Na aplicação na reação foto-Fenton foi avaliada a degradação dos corantes azul de metileno e laranja de metila (ambos 150 mL a $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) com adição de 0,05 g do compósito. Foi obtido, com a composição ótima de 99,9% de degradação dos corantes após 90 min de adsorção seguida de 2 horas de reação ($pH = 3,5$ e adição de $40\text{ }\mu\text{L}$ de H_2O_2).

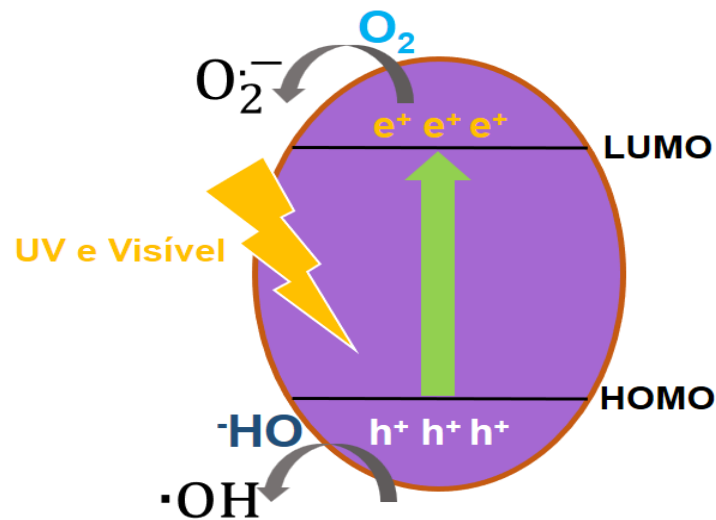
2.1.7 Metal organic framework

Metal organic framework (MOF) são materiais formados por uma rede de coordenação cristalina entre metais inorgânicos conectados por ligantes orgânicos (Swetha; Janani; Khan, 2022). Dentre suas principais propriedades, MOFs são materiais com grande capacidade de absorção de luz, elevada presença de sítios ativos para reações fotocatalíticas e tem intensa

transferência de elétrons para a superfície do fotocatalisador (Hemkumar; Ananthi; Pius, 2023). Geralmente, MOFs têm elevada porosidade e, por consequência, alta capacidade adsorviva (Mahmoud *et al.* 2022). Além disso, possuem estrutura molecular bem definida que pode ser facilmente modificada para adquirir novas funcionalidades (Iki *et al.* 2023; Mahmoud *et al.* 2023; Gharani *et al.* 2023). Podem ser usados em baterias (Leng *et al.* 2023), supercapacitores (Rong *et al.* 2023), sensores (Yang *et al.* 2023) e em semicondutores (Musa e Stylianou, 2023).

MOFs podem ser usados em aplicações fotocatalíticas para remediação ambiental devido a sua capacidade de atuar com um semiconductor. A Figura 4 mostra como acontece, de forma geral, a fotoativação de MOFs.

Figura 4 – Esquema de fotoativação de semicondutores.



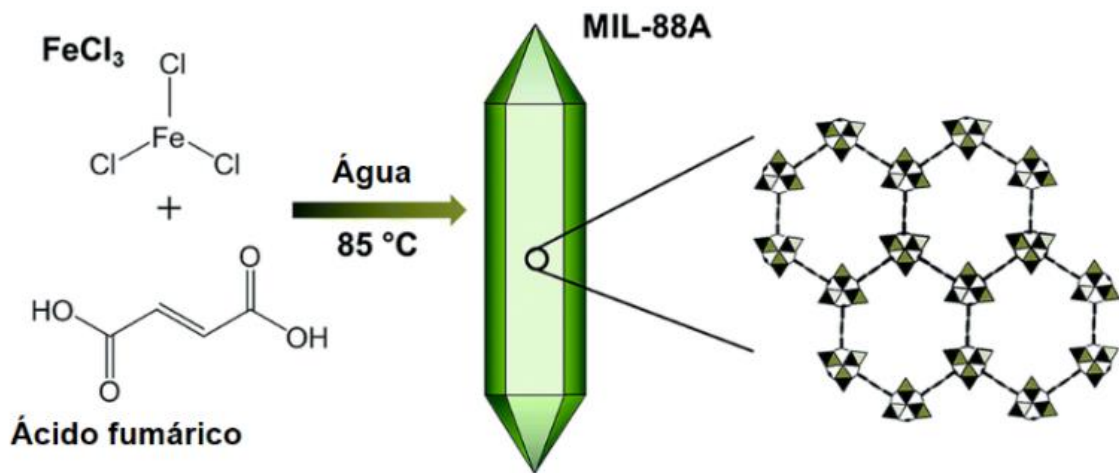
Fonte: Adaptado de Tahir *et al.* (2023).

Aglomerados de metal e ligantes orgânicos que compõem o MOF são considerados pontos quânticos semicondutores isolados e antenas de absorção de luz (WANG *et al.* 2020). A fotoativação de MOFs acontece quando são irradiados com energia suficiente a promover um fluxo de elétrons do orbital molecular HOMO para o orbital molecular LUMO. Após essa transferência, no orbital HOMO são formadas lacunas h^+ . Reações de oxidação-redução de poluentes acontecem pela transferência dos elétrons foto gerados do LUMO para moléculas adsorvidas de O_2 formando radicais superóxidos. Já as lacunas do orbital HOMO podem oxidar hidroxilas formando radicais hidroxila, que possuem elevada capacidade de oxidação (Tahir *et al.* 2023).

Os MOFs sintetizados à base de ferro vêm chamando a atenção para aplicações fotocatalíticas por apresentarem propriedades de absorção de luz visível e pela eficiência na

remoção de poluentes (Bakhtian; Khosroshahi; Safarifard, 2022). Dentre eles, o MOF MIL-88A (Fe) tem se destacado pela facilidade de produção, baixo custo e por não apresentar toxicidade ao meio ambiente (Zhao *et al.* 2023; Li *et al.* 2023). O MIL-88A (Fe) é produzido pela mistura de cloreto de ferro III e ácido fumárico, sintetizado por rota hidrotérmal a uma temperatura amena (de 70 a 100°C), formando uma estrutura tridimensional como ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Formação e arranjo espacial da MOF MIL-88A.



Fonte: Lin; Chang; Hsu (2015).

O MOF tipo MIL-88A tem mostrado bons resultados como fotocatalisador na degradação de contaminantes em matriz aquosa por reação foto-Fenton. Fu *et al.* (2020) sintetizaram em temperatura ambiente MOF tipo MIL-88A de ferro para tratar por reação foto-Fenton heterogêneo o corante rodamina B (50 mL a 10 mg·L⁻¹). Em condições otimizadas, após 60 min da reação sob fonte LED foi obtida degradação completa do corante têxtil. Outro estudo mais recente de Chen *et al.* (2024) avaliaram a capacidade de um tecido de carbono recoberto por duas MOFs à base de ferro, MIL-88A e MIL-100, em auxiliar na degradação do corante azul de metileno (50 mL, 20 mg·L⁻¹). A combinação das MOFs suportadas levou à degradação de mais de 97% do corante em 30 min sob a irradiação solar simulada.

2.1.8 Metodologias de síntese da MOF MIL-88A a base de ferro

O método mais tradicional usado para sintetizar a MOF MIL-88A (Fe) é o método solvotermal. Esse método produz as MOFs a partir de reações de coordenação entre precursores metálicos (nitrato e acetato de ferro) e ligantes (ácido tereftálico, ácido fumárico) utilizando solventes orgânicos, como dimetilsulfóxido e dimetilformamida. A mistura entre precursor, ligante e solvente é confinada em uma autoclave que é submetido a condição de alta temperatura e pressão, a temperatura e o tempo de síntese são controlados. Geralmente, são utilizadas temperaturas entre 150 a 200°C e o tempo de reação varia entre 12 a 48 horas. O material formado deve ser lavado com água e etanol para remover impurezas, e após processos de filtração e centrifugação é facilmente obtido e pode ser seco em estufa (Liao *et al.* 2019; Zhao *et al.* 2022). A vantagem desse método é o controle sobre a formação da estrutura cristalina da MOF, da qual ajustes na temperatura e pressão podem ser realizadas para otimizar as propriedades da MIL-88A desejada. A desvantagem consiste em usar solventes orgânicos devido ao custo elevado desses materiais e a toxicidade de alguns.

O método hidrotermal é o mesmo descrito para o solvotermal, porém com a troca do uso do solvente orgânico por água. Esse método consiste na mistura do precursor metálico com o ligante em água, as mesmas condições de temperatura e tempo de reação do método solvotermal são utilizadas (Zadeh *et al.* 2024, Zhao *et al.* 2023). A vantagem desse método a frente do solvotermal é que a escolha da água como solvente é uma opção mais ecológica, contribuindo com processos mais sustentáveis e de menor impacto ambiental (Chen *et al.* 2020). O uso da água também reduz o custo total do processo, sendo uma opção mais econômica. Outro fato relevante é que a síntese hidrotermal pode facilitar a formação da MOF devido ao ferro ser mais solúvel em água, resultando em maior taxa de formação desse material.

Outro método que vem sendo relatado na síntese do MIL-88A é a síntese a temperatura ambiente. A síntese é realizada com a mistura de precursor, ligante e solvente em temperatura ambiente com tempo de reação mais longo que o usual, são usados de 24 a 48 horas de reação. Essa metodologia é promissora devido à redução de custos, simplicidade operacional e menor consumo de energia. Porém, esse método possui como limitação promover menor controle sobre o tamanho e uniformidade dos cristais formados durante a síntese (Fu *et al.* 2020).

A síntese mecanoquímica também tem sido relatada na síntese de MOFs. É utilizado energia mecânica por moagem, agitação ou por impacto para promover reações químicas, geralmente em temperatura ambiente. O benefício dessa técnica consiste na eliminação do uso de solventes e de fornos e estufas para aplicar temperatura no sistema. A síntese mecanoquímica

é realizada a partir da mistura do precursor metálico e do ligante (é muito relatado o uso do ácido trimesoico, BTC - 1,3,5-benzenetricarboxílico), em seguida, essa mistura é moída em moinho de bolas (cerâmicas ou de aço inoxidável), resultando na reação química e formação do material (Jeong *et al.* 2019). Após a moagem, o MIL-88A formado é lavado e seco para remoção de impurezas. O benefício dessa metodologia é não fazer uso de solventes orgânicos e não necessitar do uso de autoclave o que simplifica a operação e reduz os custos com equipamentos. Como limitações, pode promover a formação de cristais menores e menos definidos do que comprado aos métodos hidrotermais e solvotermais, o aumento de produção dessa síntese para escala comercial também é um desafio (Tanaka *et al.* 2020).

A síntese de MOF MIL-88A também pode ser preparada por rota ultrassônica, são usadas ondas ultrassônicas de alta frequência para promover a nucleação e crescimento de cristais. Os precursores metálicos são misturados ao ligante e ao solvente, em seguida, essa mistura é submetida a ondas ultrassônicas que gera o movimento de microbolhas. Esse movimento permite a formação das ligações de coordenação, que produzem a estrutura da MOF. As variáveis mais importantes de serem controladas durante a síntese são a potência e o tempo de síntese. Após a formação do material é importante realizar uma etapa posterior de lavagem e secagem do material. Essa metodologia tem como vantagem não usar variações de temperatura e pressão e é possível aumentar a escala de síntese com facilidade (Amaro-Gahete *et al.* 2019; Vaitis *et al.* 2019).

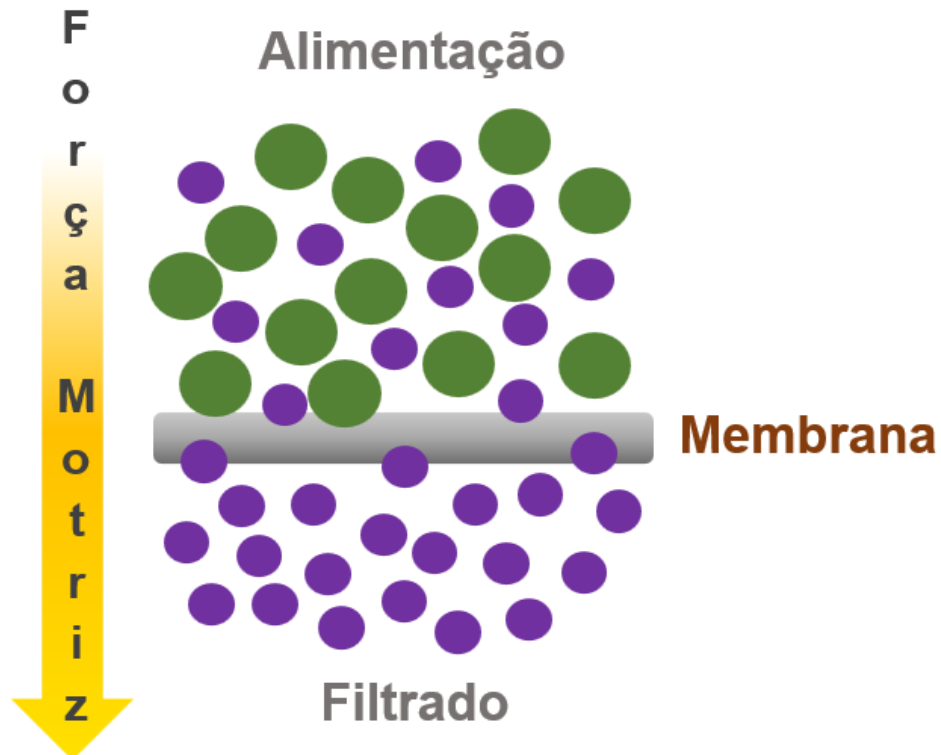
O método eletroquímico é um método não tradicional para produção de MOFs, mas vem sendo estudado como uma alternativa para resolver limitações dos métodos tradicionais. Essa metodologia parte de uma solução contendo os precursores, ligantes e solvente, essa mistura é submetida a uma diferença de potencial elétrico que promove a interação entre precursor e ligante, permitindo a formação das ligações de coordenação da MOF desejada. As variáveis de controle da síntese são a corrente, a diferença de potencial e o tempo de síntese. Essa metodologia permite o controle preciso das condições de síntese e viabiliza a formação de filmes sobre substratos condutores, sendo essa técnica muito utilizada na fabricação de sensores (Rubio-Martinez *et al.* 2017; Adegoke *et al.* 2024).

2.1.9 Processos de separação com membranas

Membranas são barreiras seletivas e semipermeáveis que, por meio da aplicação de uma força motriz, restringem a transferência de massa entre duas fases de uma mistura líquida ou gasosa. A mistura é chamada de corrente de alimentação, a fase que permeia a membrana é

chamada de filtrado, e a força motriz do processo de filtração pode ser um gradiente de pressão, de concentração ou de potencial elétrico (Khan *et al.* 2024). A Figura 6 mostra um esquema de filtração tradicional.

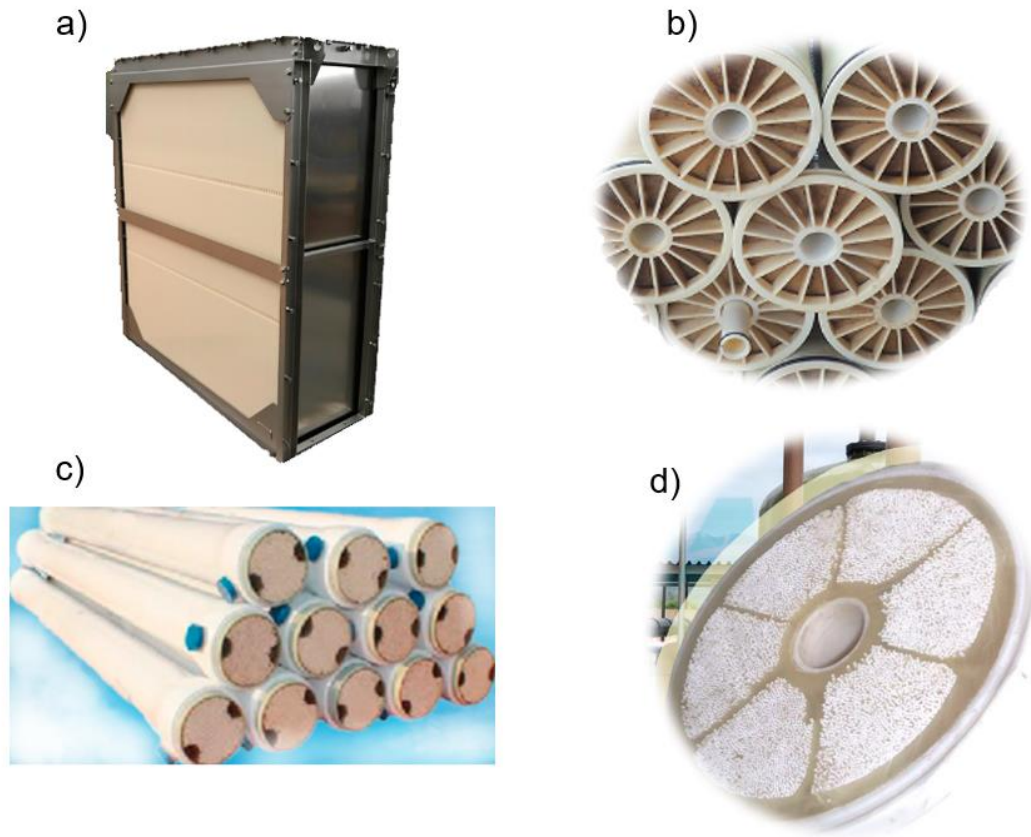
Figura 6 – Separação de mistura pelo processo de filtração perpendicular.



Fonte: a Autora (2025).

A filtração por membranas pode ser feita em diferentes configurações de operação. Os tipos mais utilizados são placa plana, espiral, tubular e fibra-oca. A Figura 7 mostra cada módulo de operação. Membranas de placa plana são produzidas com placas de geometria quadrada emolduradas, e a filtração pode ser realizada com fluxo perpendicular à membrana ou por fluxo tangencial. Módulos em espiral possuem membranas e espaçadores enrolados ao longo de um tubo central de alimentação, sendo muito usados na indústria de alimentos para concentrar macromoléculas. No tipo tubular, as membranas são formadas por materiais porosos em geometria tubular, sendo geralmente usadas para separação química de substâncias. Membranas de fibra-oca são constituídas de uma densa quantidade de capilares de membrana com diâmetro menor que 0,5 mm, capazes de trabalhar à alta pressão, sendo usadas para tratamento de água que necessita de alto padrão de pureza (Tecma tecnologia, 2024; Labvirtual, 2024).

Figura 7 – Módulos de filtração: a) Tipo placa, b) Espiral, c) Tubular e d) Fibra Oca.

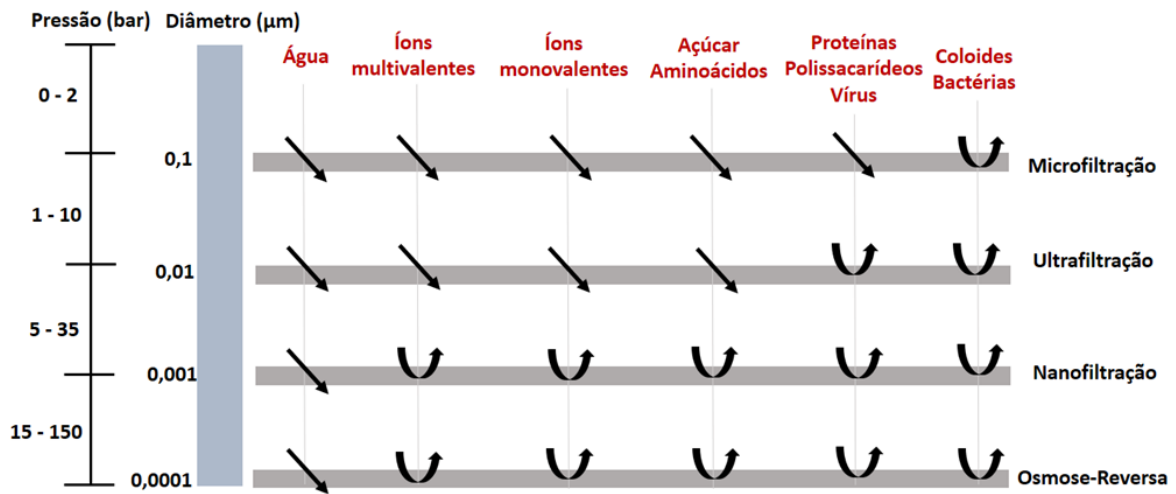


Fonte: (Tecma tecnologia, 2024).

Os tipos de membranas mais utilizados pela indústria são as membranas poliméricas e cerâmicas. As membranas cerâmicas são constituídas de materiais inorgânicos como sílica, alumina, zircônia. Esse tipo de membrana tem alta resistência mecânica, térmica e química e são usadas para separação de partículas e purificação (Goh *et al.* 2018). As membranas poliméricas podem ser preparadas a partir de diferentes polímeros como polietileno, polissulfona e poliamida. São flexíveis podendo ser moldadas em diferentes formatos e com variáveis porosidades para aplicações diversas na indústria química e farmacêutica (Karki *et al.* 2024).

Membranas que usam como força motriz o gradiente de pressão, podem ser classificadas em membranas de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (Mierzwa *et al.* 2008). A principal diferença entre essas membranas está na seletividade de separação, que depende do diâmetro do poro e na pressão necessária para que o sistema possa ser operado. A Figura 8 mostra a classificação das membranas com suas respectivas diferenças.

Figura 8 – Comparação dos processos de filtração por membranas.



Fonte: Adaptado de Vieira (2020).

Membranas de microfiltração (MF) apresentam porosidade de até 0,1 µm, são chamadas de membranas porosas e operam com pressão menor do que 1 bar. As de ultrafiltração (UF) têm poro menor, de 2 a 100 nm e requerem uma pressão de 1 - 6 bar. As membranas de nanofiltração (NF) têm poros menores do que 1 nm e fazem uso de pressão de 5 – 15 bar. Membranas de osmose-reversa (OR) são as mais seletivas, mas, por outro lado, operam com elevada pressão. Para fins de dessalinização, fazem uso de 40 a 60 bar, e para outras aplicações, podem precisar de até 100 bar para separar os compostos com eficiência (Vieira *et al.* 2020).

A utilização de membranas altamente seletivas em processos industriais enfrenta desafios significativos. Primeiramente, o custo dessa tecnologia é uma barreira. Além disso, durante a operação, surgem limitações, como o rápido entupimento dos poros, formando incrustações na membrana e a falta de resistência química. Essas limitações exigem condições específicas de temperatura e pressão para a operação adequada. Além disso, a vida útil dessas membranas é relativamente curta (Issaoui; Limousy, 2019). Vale ressaltar que o processo de filtração apenas separa contaminantes que ficam retidos nos poros da estrutura da membrana.

A incrustação das membranas (*fouling*), é o resultado da deposição de partículas de contaminantes que se acumulam na superfície ou nos poros da membrana. O *fouling* aumenta a resistência das membranas ao fluxo, reduz a eficiência do processo de separação, consome mais energia devido ao aumento de perda de carga do sistema e diminui a vida útil da membrana (Sisay *et al.* 2023). Uma forma de recuperar as membranas após a incrustação é por ciclos de retrolavagem. Esse processo consiste em aplicar um fluxo de líquido contrário ao utilizado originalmente e possibilita remover partículas depositadas, mas essa recuperação nunca é de

100%. A eficiência de limpeza depende das propriedades das membranas usadas, do tempo de vida (ciclos de operação) e de natureza das partículas retidas.

Muitas vezes, o custo de aquisição e operação das membranas restringe a disseminação da aplicação geral, enquanto que em nos processos de clarificação, dessalinização, esterilização e concentração de macromoléculas estes processos são largamente utilizados (Baker, 2023). Além do investimento inicial, o custo operacional é incrementado pelos problemas relacionados com o *fouling* da membrana. Assim, existem diversas pesquisas para melhorar o desempenho dos processos com membranas no tratamento de efluentes por meio da combinação de processos para aumentar a eficiência de separação e degradação de contaminantes e a mitigação do *fouling*.

Uma alternativa para aumentar a eficiência e a durabilidade de membranas comerciais de filtração é a inserção de materiais com propriedades fotocatalíticas. Dessa forma, após a formação de incrustações, — que levaria ao descarte das membranas, um processo combinado de oxidação avançada poderia mineralizar *in situ* os contaminantes que prejudicam a eficiência da membrana, restaurando assim as condições originais de fluxo e seletividade.

2.1.10 Metodologias de síntese de membranas fotocatalíticas

O preparo de membranas fotocatalíticas consiste na incorporação de materiais fotocatalíticos como TiO₂, ZnO e MOFs em uma matriz de membrana. Essas membranas devem ter duas características principais, permitir a filtração de água (isso para membranas hidrofílicas) e reter contaminantes que serão degradados por reações fotocatalíticas. As metodologias mais utilizadas para preparar membranas fotocatalíticas são descritas a seguir.

O método de imersão (*dip-coating*) consiste na imersão de membranas, geralmente cerâmicas, em uma suspensão contendo determinada concentração de fotocatalisador. São feitos ciclos de imersão e secagem até as membranas adquirirem a concentração de material desejada, em seguida, as membranas são calcinadas para garantir a aderência do fotocatalisador a estrutura da membrana. O método de imersão é uma técnica simples e de baixo custo para formação de filmes fotocatalíticos em membranas estruturadas (Jafri *et al.* 2024; Coelho *et al.* 2024).

O método de pulverização (*spray coating*) consiste em preparar uma suspensão de fotocatalisador que é depositado nas membranas por pulverização por jatos em *spray*. Essa técnica promove a formação de filmes finos e proporciona uma deposição mais controlada que pelo método de imersão. Esse processo pode ser repetido várias vezes até atingir a massa

desejada de fotocatalisador. Também se faz necessário uma etapa final de calcinação (Samuel *et al.* 2024; Pinton *et al.* 2024).

A metodologia de deposição via sol-gel é baseada em reações de hidrólise e policondensação. Envolve a formação de uma solução precursora coloidal contendo o fotocatalisador de interesse, que é depositada na membrana suporte por técnicas de imersão ou *spray*, a formação do gel de material sobre a membrana acontece durante a etapa de secagem ou calcinação. Essa metodologia forma filmes fotocatalíticos com forte adesão ao substrato (no caso a membrana), podendo ser aplicada em substratos cerâmicos e poliméricos (Li *et al.* 2021; Yan *et al.* 2022).

A metodologia de eletrospinning (*electrospinning*) utiliza campo magnético para guiar a formação de fibras finas de uma solução polimérica contendo fotocatalisadores. Essas fibras se depositam em um coletor e após a secagem formam uma rede de fibras que compõe a membrana fotocatalítica preparada. É possível preparar membranas de micro e nanofiltração, com alta área superficial, benéfica para reações fotocatalíticas (Zhang *et al.* 2022; Lin *et al.* 2024).

Outra metodologia para preparo de membranas fotocatalíticas é por filtração de uma suspensão. Esse é um método prático, fácil e de baixo custo no preparo de membranas fotocatalíticas. Esse método consiste em preparar uma suspensão contendo o fotocatalisador de interesse, que é depositado em membranas comerciais por filtração à vácuo da suspensão preparada, dessa forma, é formado um filme de material fotocatalítico acima da membrana. Para aprimorar essa técnica, pode ser adicionado na suspensão contendo fotocatalisadores, aditivos com propriedades aglutinantes, para melhorar a aderência entre o fotocatalisador e a membrana (Xie *et al.* 2019; Xie *et al.* 2020).

O método de inversão de fase é bastante utilizado no preparo de membranas fotocatalíticas de base polimérica. A deposição de fotocatalisadores na membrana é realizado por um processo chamado de transformação de fase. Essa técnica produz membranas com distribuição mais uniforme de fotocatalisadores e com melhor controle na formação da estrutura porosa e espessura da membrana. A metodologia contempla as etapas de preparo de suspensão contendo os fotocatalisadores, que é imersa em uma solução polimérica, acontecendo por mudança de fase, a deposição dos fotocatalisadores na rede polimérica formando a membrana. Após a inversão de fase, a membrana é submetida a secagem para solidificar a sua estrutura (Wang *et al.* 2022; Guastaferrero *et al.* 2024).

Cada metodologia no preparo de membranas fotocatalíticas possui vantagens e limitações. Cabe para cada aplicação desejada avaliar a porosidade, os fotocatalisadores mais

ativos e as condições operacionais de filtração e de fotocatalise para obter os melhores resultados.

2.2 ESTADO DA ARTE

Foram coletados dados sobre artigos de membranas fotocatalíticas para melhor entendimento sobre número de publicações anuais, além de identificar os países que mais publicam. Também foram investigadas as palavras-chave mais usadas e sobre os resultados mais recentes que estão sendo relatados nesses artigos. Para fazer essa análise de dados foi utilizada a metodologia prisma como relatado por Aguiar *et al.* (2023).

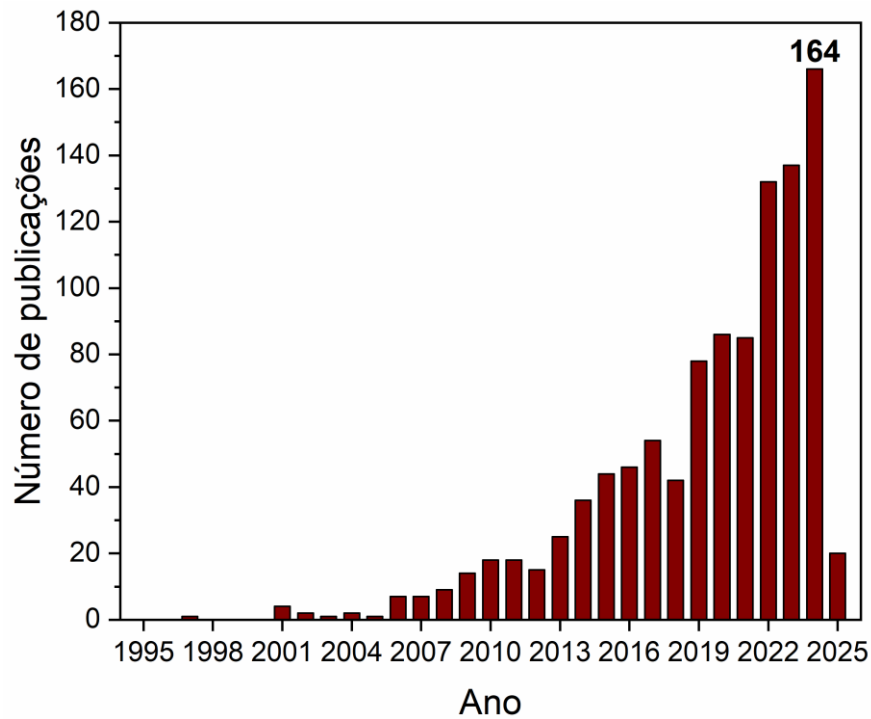
2.2.1 Pesquisa em base de dados

Foi feita uma busca na base de dados Scopus com as palavras-chaves em inglês ‘membrana fotocatalítica’ ou ‘autolimpante’ e ‘corantes têxteis’. Foram encontrados 1057 resultados. Em seguida, foi aplicado o filtro de tempo de 1995 a 2025 e o tipo de documento selecionado foi artigo científico publicado em revista (que não fosse um artigo de revisão), e assim foram adquiridos 1050 artigos para coleta de dados. O *software* vosviewer foi utilizado para tratar os dados e gerar alguns gráficos.

2.2.2 Análise bibliométrica

A análise bibliométrica foi realizada avaliando os dados dos artigos selecionados. A primeira análise realizada foi de distribuição das publicações ao longo dos anos 1995-2025, conforme Figura 9.

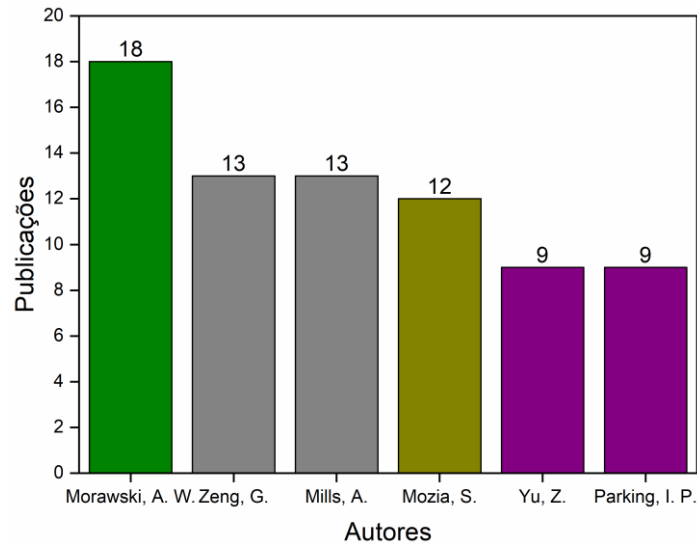
Figura 9 – Número de publicações de artigos nos últimos 30 anos.



Fonte: a Autora (2025).

No intervalo de 30 anos (1995-2025), foram publicados 1050 artigos sobre membranas fotocatalíticas para tratamento de efluentes contendo corantes têxteis. Observa-se que o crescimento de interesse pelo tema foi a partir do ano de 2006 com 7 publicações e foi atingido o máximo de 164 publicações no ano de 2024. Além disso, em dezembro de 2024 já tinham sido aprovados 20 trabalhos referentes ao ano seguinte. Também foram avaliados os autores que mais publicaram sobre o tema, conforme Figura 10.

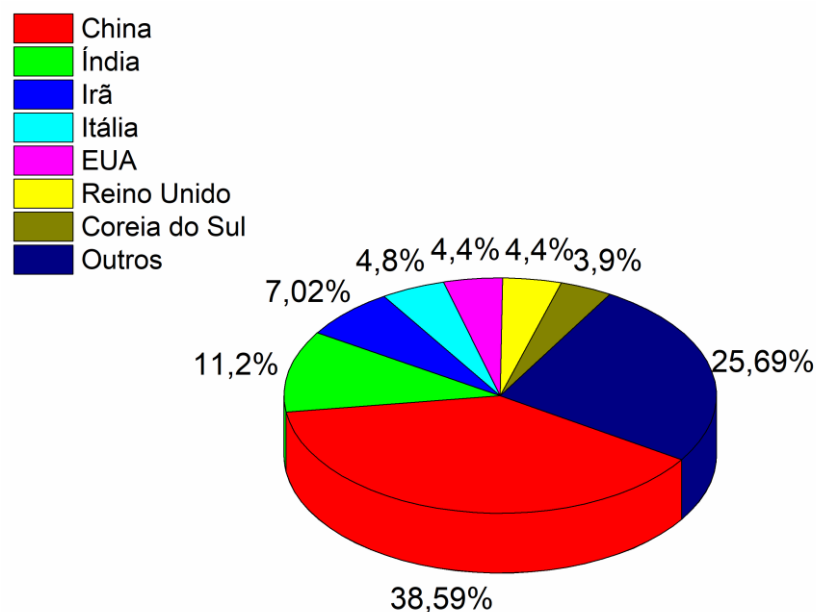
Figura 10 – Autores que mais publicaram sobre membranas fotocatalíticas.



Fonte: a Autora (2025).

A Figura 10 mostra os seis autores que mais publicaram sobre membranas na base de dados Scopus. Percebe-se que a frequência dos trabalhos é baixa, sendo que o autor que mais publicou representa apenas 1,71% do total das publicações. Dessa forma, verifica-se que o tema é estudado por diversos grupos com produção equivalente, não havendo um grande destaque em número de trabalhos por autor. A distribuição dos artigos por países é mostrada na Figura 11.

Figura 11 – Publicação dos artigos por países.

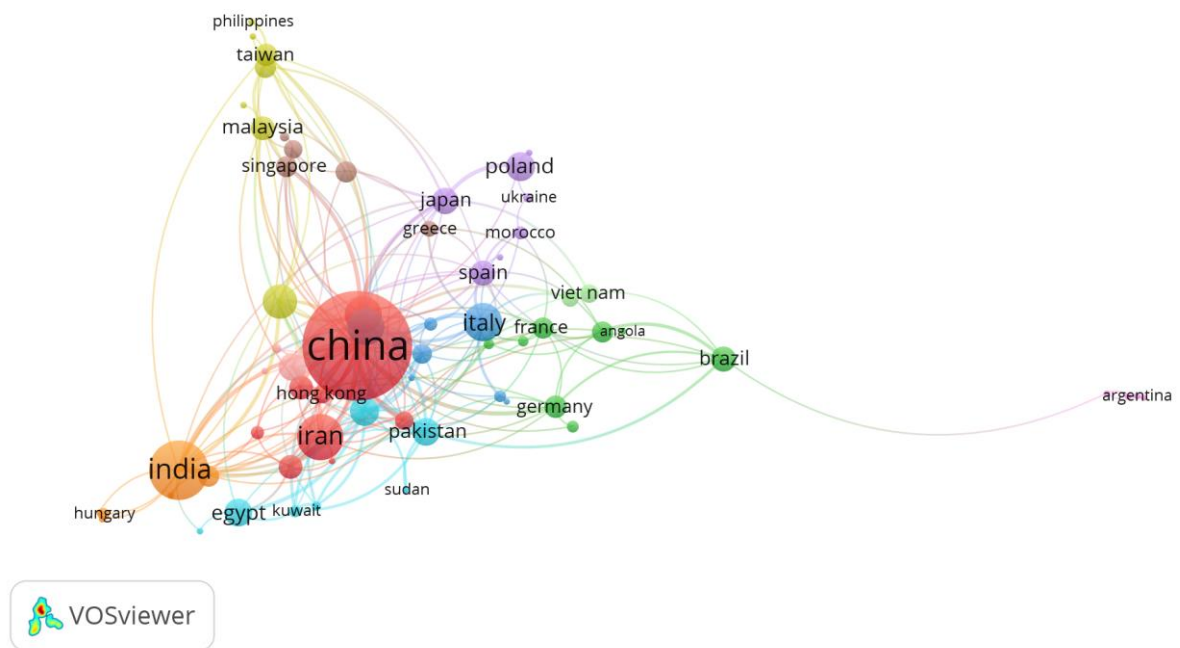


Fonte: a Autora (2025).

Ao contabilizar o número de publicações por países, a China é o país que mais se destaca com estudos sobre membranas autolimpantes para tratamento de água com 38,6% das publicações, seguido da Índia com 11,2%, do Irã com 7% e da Itália com 4,8%. Estados Unidos da América e Reino Unido possuem o mesmo índice de 4,4% e a Coreia do Sul possui 3,9% das publicações.

China e Índia juntas detêm praticamente 50% das publicações sobre a temática, isso se deve fortemente porque ambos os países possuem a maior produção de têxteis do mundo (China arrecadou com a produção têxteis mais de US\$ 421 bilhões em 2018 e a Índia US\$ 67 bilhões no mesmo ano), além da alta produção de corantes e ao fato que são altamente poluidores de suas reservas de água natural. Por esses motivos os dois países buscam estudar formas de resolver seus problemas ambientais sem prejudicar a economia da produção têxtil. Após avaliar os países que mais publicaram, foi verificado a rede de colaboração entre países no estudo de membranas, resultado na Figura 12.

Figura 12 – Coautoria entre os países que publicam sobre membranas.

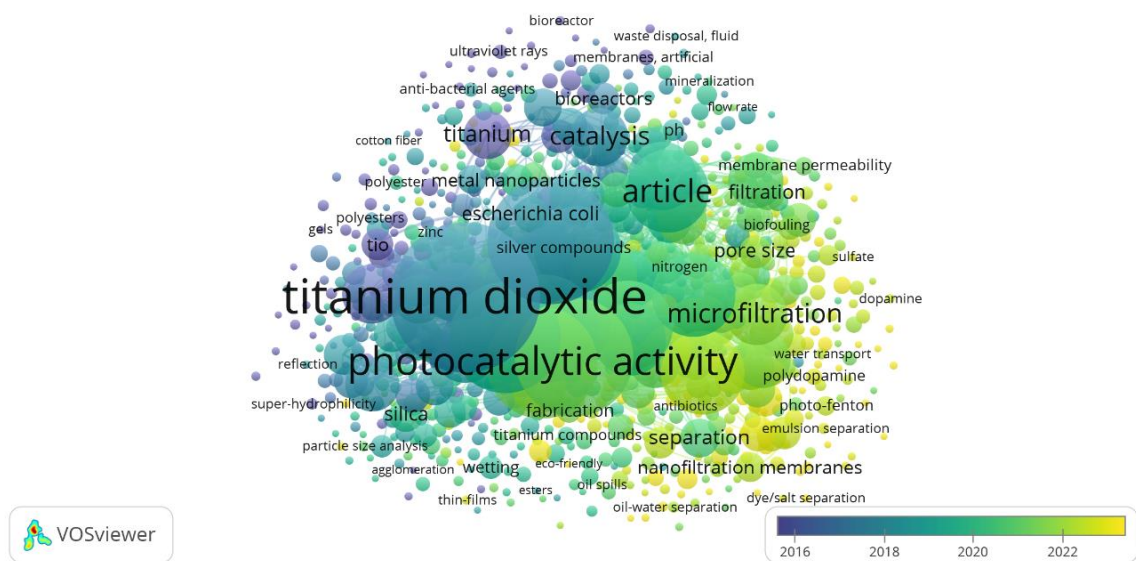


Fonte: a Autora (2025).

Percebe-se que as publicações estão centradas principalmente na China, e praticamente todas as conexões partem dela. Foram observadas 9 redes de colaboração, tendo a China, a Índia, o Irã, a Itália e o Japão como as redes mais relevantes. Informações sobre as revistas que mais publicaram sobre membranas são mostrados na Figura 13.

A palavra-chave mais frequente nas publicações foi dióxido de titânio que é um catalisador modelo para reações fotocatalíticas. Esse destaque é explicado porque a maioria dos trabalhos de membranas funcionalizadas utiliza esse material na confecção das membranas. Outras palavras-chave muito utilizadas foram os termos fotocatalise que consiste na etapa de desobstrução das membranas após a filtração, e o termo autolimpante. Quando avaliadas as palavras-chave ao longo do tempo (2016-2025), observa-se outro padrão mostrado na Figura 15.

Figura 15 – Palavras-chave mais usadas ao longo dos anos de 2016-2025.



Fonte: a Autora (2025).

Os artigos mais recentes usaram os termos mostrados em amarelo e verde, dentre eles as palavras: autolimpante, águas residuais, nanofiltração, incrustação e emulsificação, devido a novas abordagens das publicações mais atuais.

2.2.3 Análise sistemática

Para a análise sistemática, foram escolhidos os artigos mais recentes, ou seja, os 20 artigos de publicação datada para 2025. Dos 20 artigos foram rejeitados 6 por não tratarem especificamente de membrana, mas de filmes fotocatalíticos. Nas 14 publicações restantes, foram buscadas informações sobre tipo de fotocatalisador, tipo de membrana, de corante e de eficiência de separação por rejeição, dados na Tabela 3.

Tabela 3 – Compilado de dados dos artigos de membranas publicados em 2025.

Referência	Catalisador	Membrana	Corante	Rejeição
Khan <i>et al.</i> (2025).	polipirrol-g-C ₃ N ₄ oxidada	α -Al ₂ O ₃	Eriocromo preto T	96%
Hu <i>et al.</i> (2025).	TiO ₂	Celulose	Vermelho congo	96,4%
Wang <i>et al.</i> (2025).	Cu-Fe	Poliamida	Vermelho congo	99,2%
Yang <i>et al.</i> (2025).	-----	PVDF	Rodamina B	91%
Peng <i>et al.</i> (2025).	UiO-66-NH ₂ e ZIF-8	PVP/PAN	Vermelho congo	99%
Li <i>et al.</i> (2025).	β -FeOOH-GO e AgNWs	PVDF	Violeta cristal	99%
Zhu <i>et al.</i> (2025).	Fe ₃ S ₄ e Al ₂ O ₃	PES	Laranja de metila	100%
Wu <i>et al.</i> (2025).	GO e g-C ₃ N ₄	PDA	Azul de metileno	99%
Xia <i>et al.</i> (2025).	Cu e Zn	PVDF	Laranja de metila	100%
Lou <i>et al.</i> (2025).	ZnO	Celulose	Azul de metileno	> 90%
Chen <i>et al.</i> (2025).	COF-366	PES	Azul de metileno	95,7%
Liu <i>et al.</i> (2025).	Bi ₁₂ TiO ₂₀ e g-C ₃ N ₄	PES	Rodamina B	98 %
Song <i>et al.</i> (2025).	NH ₂ -MIL-88B(Fe)	PVDF	Vermelho congo	66,82%
Liu <i>et al.</i> (2025).	CoOOH e ZIF-67	PFTE	Azul de metileno	99,9%

Fonte: a Autora (2025).

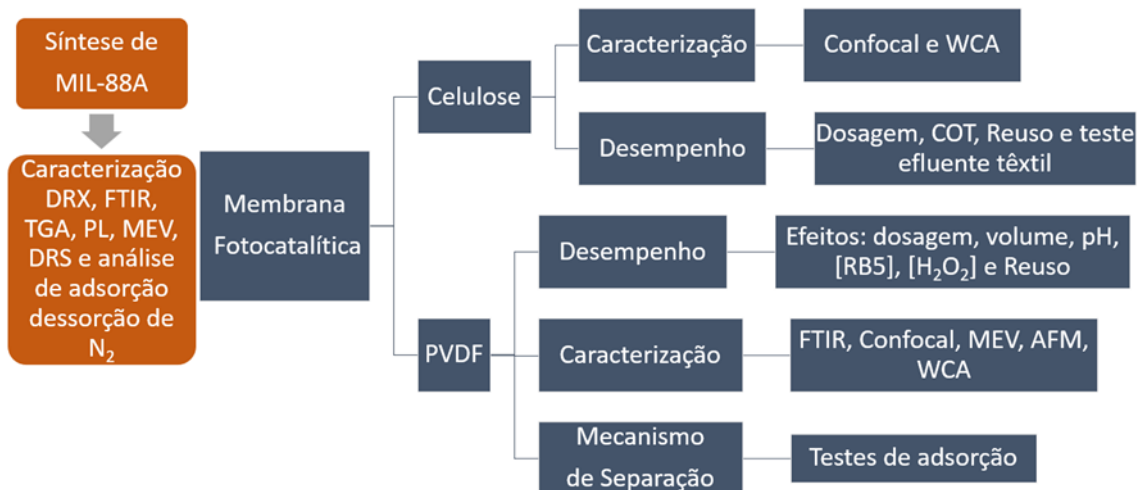
Analisando os dados mostrados na Tabela 3 percebe-se que em 78% dos artigos o uso combinado de fotocatalisadores formando dopagens ou heterojunções para aprimorar os resultados na etapa de regeneração das membranas, porém essa abordagem produz membranas mais caras por necessitar de um material misto, que necessita de múltiplas etapas para preparação. O presente trabalho buscou usar apenas um material ativo, de fácil preparação, atóxico e de baixo custo, que é a MOF MIL-88A de ferro em membranas de celulose e de PVDF para remoção eficiente de RB5 de água e de efluente têxtil.

3 METODOLOGIA

A abordagem inicial deste estudo partiu da síntese da MOF tipo MIL-88A por metodologia hidrotermal. Após realizar bateladas de síntese para obter massa suficiente para a realização da tese, foi realizada a caracterização do material para garantir que a síntese foi eficaz. Para isso, foram usadas as técnicas de DRX, FTIR, TGA, PL, MEV, DRS e medição de área superficial por análise de adsorção e dessorção de N_2 .

Após a validação de que a MOF foi formada, a membrana fotocatalítica foi sintetizada. Foram preparadas membranas imobilizadas com o MIL-88A usando celulose e o polímero PVDF. A membrana de celulose foi a primeira a ser preparada e o estudo realizado com ela buscou identificar a massa ideal de imobilização, a sua capacidade de ser reciclada e uma aplicação com efluente têxtil. Já a membrana de PVDF buscou fazer um estudo mais profundo, avaliando variáveis de filtração como dosagem, volume e concentração inicial de corante, mas principalmente para avaliar as mudanças estruturais da membrana (avaliadas por caracterização) após cada etapa de uso filtração/regeneração. O fluxograma geral da realização desse trabalho é mostrado na Figura 16.

Figura 16 – Metodologia geral da tese.



Fonte: a Autora (2025).

Após o entendimento geral da metodologia desse trabalho, será detalhado passo-a-passo cada item mostrado no fluxograma nos próximos subtópicos.

3.1 SÍNTESE DO MIL-88A

O MIL-88A foi sintetizado por via hidrotermal pela mistura de 1,352 g cloreto de ferro III (Neon, pureza 98%) e 0,580 g ácido fumárico (Dinâmica, pureza 99%) em 30 mL de água deionizada até completa dissolução dos reagentes. A solução foi transferida para o interior de teflon de um reator de aço inox de 120 mL de capacidade, que foi vedado e mantido em estufa a 70 °C por 12 h. Em seguida, o material sólido foi obtido por centrifugação e lavagem com água deionizada por 3 vezes e depois seco em estufa a 60 °C. O material seco foi macerado obtendo-se um pó fino de coloração alaranjada.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO MIL-88A

A caracterização do material sintetizado o MIL-88A em pó foi realizada utilizando os seguintes equipamentos: difratômetro de raios X (DRX) (Rigaku, SmartLab SE), com radiação $\text{CuK}\alpha$ e monocromador de grafite (faixa avaliada de 5 a 80°); analisador de espectroscopia infravermelho médio (FTIR) usando um (Bruker, Tensor II,) com módulo ATR (faixa 550 a 4000 cm^{-1} , passo 1 cm^{-1} , n° de pontos 3451); analisador termogravimétrico (TGA-DTG) (Netzsch, STA 449 F3 Júpiter) em atmosfera de N_2 , taxa de aquecimento de 20°C·min⁻¹, espectrômetro de fotoluminescência (PL) com um (Horiba Jobin Yvon, Fluorolog-3 ISA); microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Tescan, MIRA3). A caracterização óptica foi avaliada por espectroscopia de reflectância difusa (DRS) usando espectrofotômetro na região UV-VIS (Agilent Technologies CARY 100, equipado com esfera integradora). A função Kubelka-Mong foi usada para tratamento dos dados e o gráfico de Tauc foi plotado para exibir a energia de *band gap* (Eg). A área específica do MIL-88A foi determinada pelo método de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K, utilizando adsorptômetro automático (Nova Instrument, Quantachrome Autosorb-iQ), e seguindo o tratamento de dados do modelo de isoterma de adsorção de BET. Antes da medição, foi realizado pré-tratamento térmico a 150°C por 60 min.

3.3 PREPARO DAS MEMBRANAS FOTOCATALÍTICAS

Foram preparadas suspensões do MIL-88A por meio da adição de diferentes massas do material (de 0 a 40 mg) em 40 mL de água deionizada. A suspensão foi agitada utilizando agitador magnético (marca Kasvi, modelo K40-1820H) por 30 min e sonicada (em banho

ultrassônico de 10,8 L de capacidade e de frequência de 40 khz) por 15 min. O MIL-88A presente na suspensão foi depositado por meio de filtração a vácuo (utilizando bomba de filtração à vácuo, sem óleo, marca Tecnal e modelo TE-0581/1) sobre a membrana comercial de celulose (4,7 cm diâmetro, poros de 0,45 μm , espessura de 135 μm , Química Moderna referência ME 25/21 STI da Química Moderna) fixada em sistema de filtração (sistema de policarbonato de 250 mL de capacidade, para membranas de 47 mm de diâmetro, marca Sartorius). De maneira similar, a deposição do MIL-88A foi realizada em membrana polimérica de PVDF (4,7 cm diâmetro, tamanho de poro de 0,22 μm da Sorblin Tecnologia). As membranas secaram a temperatura ambiente. As membranas preparadas foram nomeadas como celulose-MIL88A e PVDF-MIL88A.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS FOTOCATALÍTICAS

A caracterização superficial das amostras foi executada utilizando diversas técnicas, incluindo espectroscopia do infravermelho (FTIR) utilizando um instrumento Bruker Tensor II com módulo ATR; e microscopia confocal utilizando um microscópio Zeiss LSM 700, com imagens registradas pelo acessório de câmera axiocam MRc com ampliação de 50 vezes e registrando também dados de rugosidade das superfícies.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio Tescan, MIRA3. Para isso, as amostras foram previamente metalizadas com ouro. Algumas imagens foram tratadas pelo software gratuito Gwyddion versão 2.60. A determinação do ângulo de contato com a água (WCA) foi realizada usando um goniômetro da Biolin Scientific Attension e os dados foram tratados usando o software Oneattension 3.0 usando gotas de água destilada com volume de 5 μL . As medições foram realizadas em triplicata.

Para a caracterização por microscopia de força atômica (AFM), as amostras foram fixadas em uma lâmina de vidro com fita dupla face e, antes da análise, as amostras foram sopradas com N_2 para limpar a superfície. A varredura do AFM foi realizada usando microscópios Nanosurf de alta resolução (ponta de silício modelo ACLA-SS-20 da appNano com cantilever de L: 225 μm , W: 40 μm , T: 8,5 μm e raio da ponta < 5 nm e k: 20-95 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$). Outro AFM foi utilizado para grandes áreas (ponta de silício appNano ACLA-20 com cantilever L: 225 μm , W: 40 μm , T: 8,5 μm e raio da ponta < 10 nm e k: 20-95 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$). Ambos AFM foram operados em modo de força dinâmica (sem contato) e usando o software easyScan DFM System versão 2.3.0. Os dados foram analisados usando o software livre Gwyddion versão 2.60.

As membranas de celulose-MIL88A foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia confocal e WCA e as membranas PVDF-MIL88A foram caracterizadas por todas as técnicas listadas anteriormente nesse subtópico.

3.5 DESEMPENHO DAS MEMBRANAS FOTOCATALÍTICAS

A avaliação do desempenho das membranas foi realizada quantificando as variáveis fluxo de permeação e percentual ou taxa de rejeição. O fluxo representa a taxa de permeação da solução através da membrana produzida, sendo calculado pela Equação 3.

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t \cdot \Delta P} \quad (3)$$

Em que o fluxo de permeação é simbolizado por J ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$), o volume de filtrado é V (L), a área da membrana é A (m^2), a variação do tempo de filtração é Δt (h) e a variação da pressão trans-membrana é representada por ΔP (bar). O desempenho de separação do corante RB5 da solução foi avaliado pelo parâmetro rejeição R (%), calculado pela Equação 4.

$$R = 1 - \frac{C_f}{C_0} \cdot 100\% \quad (4)$$

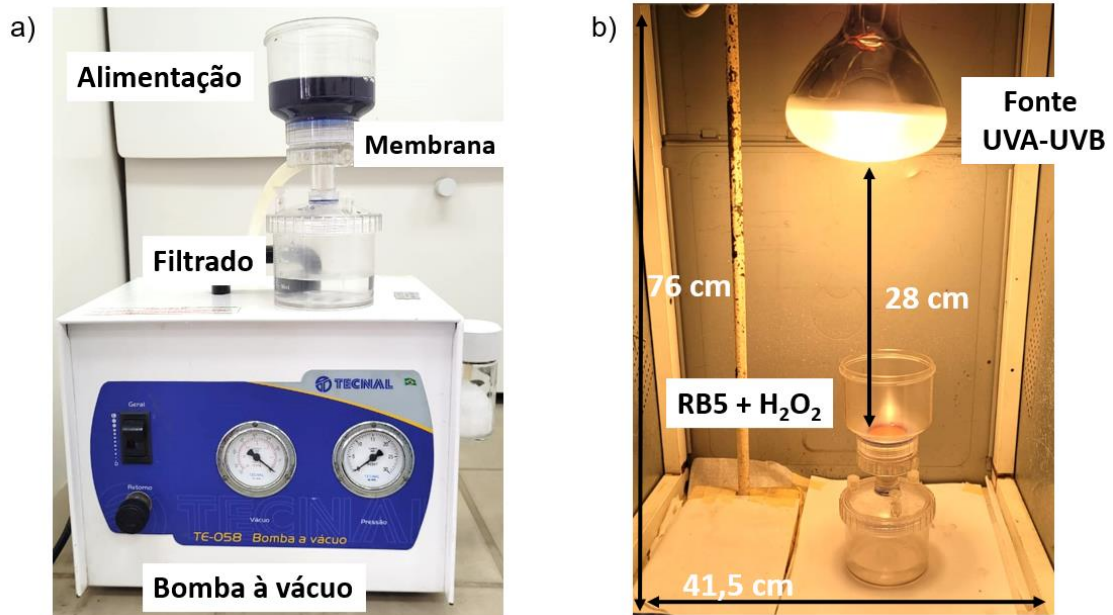
Sendo que, C_0 e C_f representam a concentração do contaminante na alimentação do sistema de filtração e a concentração do contaminante presente no filtrado. Foram tratadas soluções aquosas contendo contaminante do tipo corante têxtil RB5. A determinação das concentrações antes e depois da filtração foi realizada por espectroscopia UV-VIS (Meter, modelo SP-2000 UV).

3.6 EFEITO DE DIFERENTES PROCESSOS PARA DEGRADAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DO RB5

A filtração para obtenção de água tratada causa acúmulo de contaminante na superfície da membrana e entupimento dos seus poros. Neste momento, é necessário realizar a degradação do contaminante retido para regeneração da membrana. Para poder definir o melhor processo de regeneração da membrana celulose-MIL88A e quantificar essa degradação, a membrana foi utilizada como suporte catalítico para avaliar os processos de adsorção (ausência de luz e de H_2O_2) e as reações de fotólise (ausência de MIL-88A), Fenton (pH 3, H_2O_2 , sem luz), Fenton modificado (pH 7, H_2O_2 , sem luz), foto-Fenton (pH 3, H_2O_2 , com luz), foto-Fenton modificado (pH 7, H_2O_2 , com luz) e fotocatalise heterogênea (pH 7, com luz e sem H_2O_2) na remoção e ou

degradação de RB5 (50 mL a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Quando pertinente, foi usado peróxido de hidrogênio ($10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 20 mL) e fonte de luz solar simulada $\sim 4.6 \text{ mW cm}^{-2}$ (Osram, Sunlight 300W) em reações de 40 min. O sistema de filtração e a câmara de reação são mostrados na Figura 17.

Figura 17 – a) Sistema de filtração e b) Sistema reacional.



Fonte: a Autora (2025).

Após definir o processo mais eficiente na degradação de RB5, foi feita análise de carbono orgânico total (COT) para quantificar (Equação 5) a mineralização do contaminante nesse tratamento.

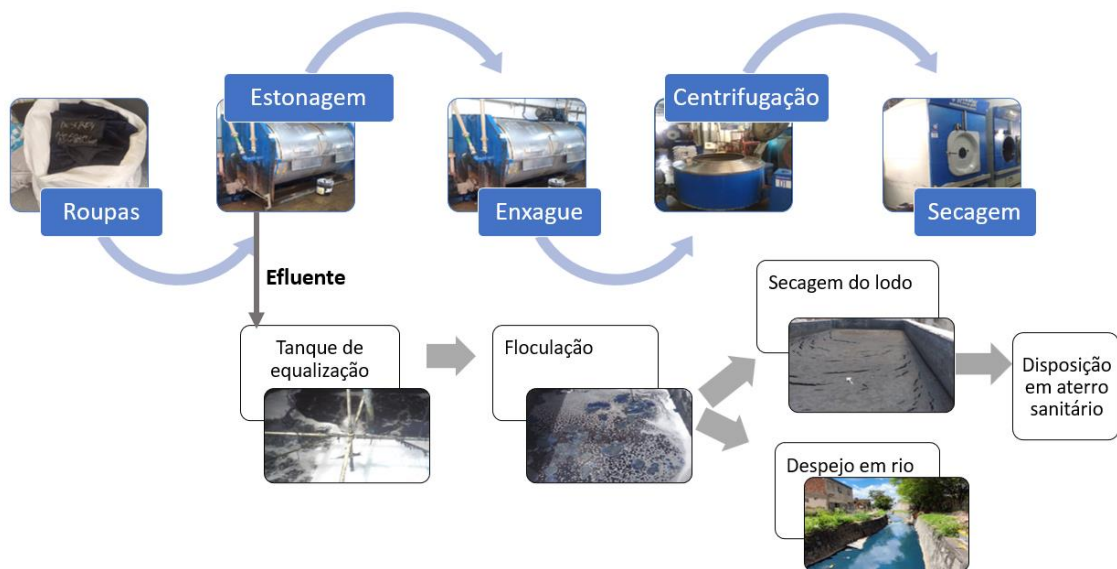
$$COT (\%) = \left(1 - \frac{COT_f}{COT_0}\right) \cdot 100\% \quad (5)$$

Sendo que COT_0 e COT_f representam a concentração de carbono orgânico inicial da solução e de alíquotas colhidas nos instantes de tempo 1, 3, 10, 20, 30, 60 e 90 min ao longo de processo oxidativo. Fixado o melhor processo de regeneração e o tempo de mineralização máxima, prosseguiu-se para a avaliação de reciclabilidade da membrana celulose-MIL88A. O ensaio de reúso da membrana fotocatalítica foi realizado por meio de ciclos seguidos de filtração/regeneração. Após cada ciclo, a membrana foi lavada com água deionizada (por filtração) para remover possíveis resíduos de peróxido de hidrogênio e reutilizada em seguida. Foi contabilizado o fluxo e rejeição ao corante ao longo dos ciclos.

3.7 FILTRAÇÃO COM EFLUENTE TÊXTIL

A aplicação foi realizada com efluente coletado em uma lavanderia têxtil industrial localizada em Caruaru-PE. O processo de beneficiamento dessa lavanderia envolve etapas sequenciais, como o desgaste do tecido por estonagem, lavagem com adição de enzimas, enxágue com água pura, centrifugação e secagem. Os efluentes gerados nesse processo são misturados e tratados por processos físico-químicos de neutralização e floculação, resultando em um resíduo de lodo. O efluente tratado apresenta uma redução de 40% na DQO, ficando abaixo dos parâmetros exigidos pela legislação estadual da CPRH (redução de 80% para lavanderias). Também foi observada a presença de cor residual no efluente tratado, que é despejado em um afluente do rio Ipojuca. A Figura 18 mostra o fluxograma do processo de beneficiamento da lavanderia visitada.

Figura 18 – Beneficiamento de roupas *jeans* em uma lavanderia industrial.



Fonte: a Autora (2025).

O efluente têxtil foi coletado na etapa de estonagem, pois, após esse processo, apresentou uma coloração mais intensa. Após a coleta, o efluente foi mantido refrigerado e utilizado o mais brevemente possível. Antes do uso com a membrana celulose-MIL88A otimizada, o efluente foi pré-filtrado com papel de filtro qualitativo (diâmetro de 12,5 cm, espessura de 205 μm e gramatura de 80 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) para reter as partículas em suspensão.

3.8 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE FILTRAÇÃO USANDO MEMBRANA PVDF-MIL88A

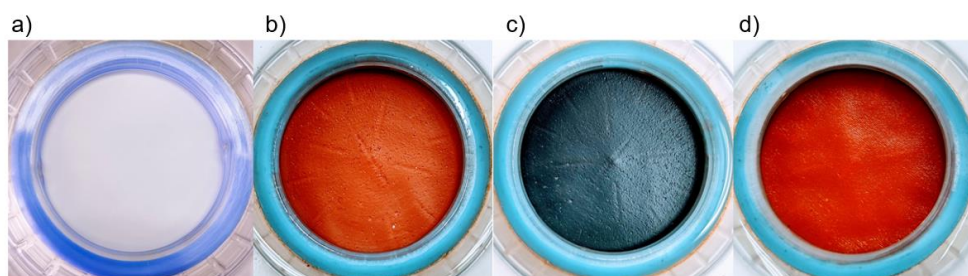
Após a confecção de membranas PVDF-MIL88A buscou-se avaliar alguns efeitos que influenciam diretamente o processo de filtração. Inicialmente, foi avaliado o efeito da dosagem de MIL-88A, variando a massa de 0 a 40 mg, mantendo fixa a concentração inicial de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, volume de 100 mL e pH neutro. Em seguida, sempre fixando o melhor resultado do efeito anterior, foi avaliado o efeito do volume da solução de RB5, variando entre 50 e 200 mL. Em seguida, foi examinado o impacto do pH inicial da solução de RB5, com variações entre pH 3, 7 e 10. Em seguida, foi estudado o efeito da concentração inicial da solução de RB5, variando de 5 a $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Por último, o efeito da concentração da solução de peróxido de hidrogênio foi estudado não mais para avaliar filtração, mas sim a regeneração da membrana, variando a concentração de 10 a $19 \text{ mm}\cdot\text{L}^{-1}$.

A membrana em condição ótima foi usada para avaliar a reusabilidade. Após cada ciclo de filtração/regeneração, a membrana foi lavada com filtração de 100 mL de água deionizada para eliminação de resíduos de peróxido de hidrogênio.

3.9 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DAS MEMBRANAS PVDF-MIL88A E MECANISMO DE SEPARAÇÃO

A continuidade da pesquisa buscou avaliar as mudanças superficiais da membrana fotocatalítica PVDF-MIL88A durante cada etapa de filtração/regeneração. As membranas avaliadas nessa investigação foram: a membrana pura de PVDF, a membrana após fixação da MOF chamada PVDF-MIL88A, a membrana após filtração de corante PVDF-MIL88A-RB5, após a regeneração PVDF-MIL88A-1CICLO e após cinco ciclos PVDF-MIL88A-5CICLOS. A imagem das superfícies das membranas estudadas é mostrada na Figura 19.

Figura 19 – Amostras de membranas: a) PVDF, b) PVDF-MIL88A, c) PVDF-MIL88A-RB5 e d) PVDF-MIL88A-1CICLO.



Fonte: a Autora (2025).

As membranas PVDF, PVDF-MIL88A, PVDF-MIL88A-RB5, PVDF-MIL88A-1CICLO e PVDF-MIL88A-5CICLOS foram avaliadas pelas técnicas de caracterização FTIR, Microscopia Confocal, MEV, AFM e WCA. O mecanismo de separação foi traçado a partir dos resultados de caracterização obtidos, e principalmente por meio de avaliação da adsorção do corante RB5. O teste de adsorção foi realizado na ausência de luz, com agitação de solução de RB5 armazenada em um béquer sob as condições otimizadas do estudo do tópico 3.8 (volume, pH, $[RB5]_0$), comparando a adição de massa de MIL-88A em pó com o uso de membrana PVDF-MIL88A preparada com a mesma dosagem de material. Alíquotas foram tomadas, filtradas e analisadas espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-VIS ao longo do tempo para aferir a concentração da solução.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

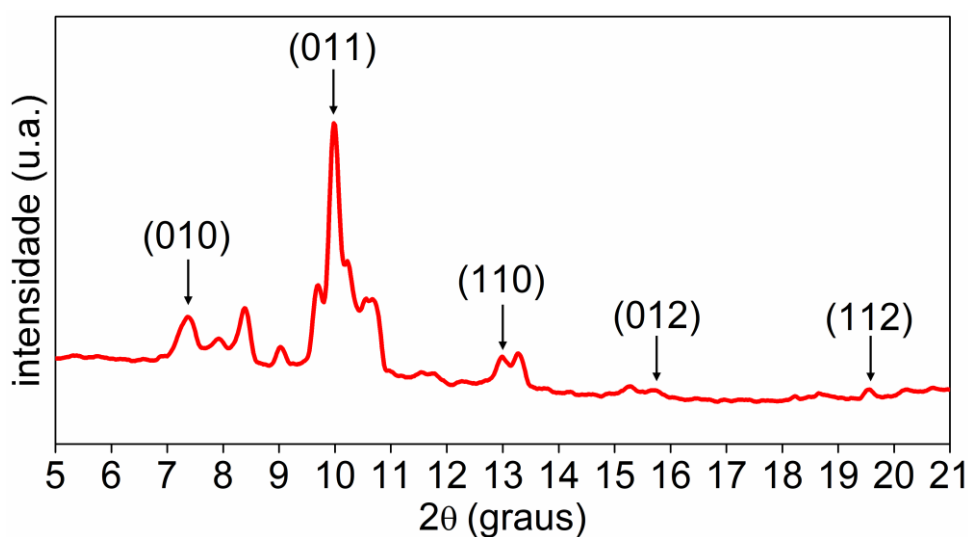
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MOF MIL-88A

Os resultados de caracterização do MIL-88A pelas técnicas de DRX, FTIR, TGA-DTG, PL, MEV, DRS UV-VIS e adsorção/dessorção de N₂ são mostrados e discutidos nas próximas seções.

4.1.1 Difratomia de raios X

A análise de difratometria de raios X foi usada para caracterizar a estrutura cristalina do MIL-88A. O difratograma gerado está apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Difrátograma de raios X para o MIL-88A.



Fonte: a Autora (2025).

A técnica de caracterização por DRX identificou reflexões características para o MIL-88A em $2\theta = 7,4^\circ$, $10,0^\circ$, $13,0^\circ$, $15,7^\circ$ e $19,5^\circ$, que correspondem aos planos cristalinos (010), (011), (110), (012) e (112). Esse resultado é coerente com trabalhos anteriores que também sintetizaram essa mesma MOF (Xu *et al.* 2014; J. Amaro-Gahete *et al.* 2019; Hmoudah *et al.* 2023).

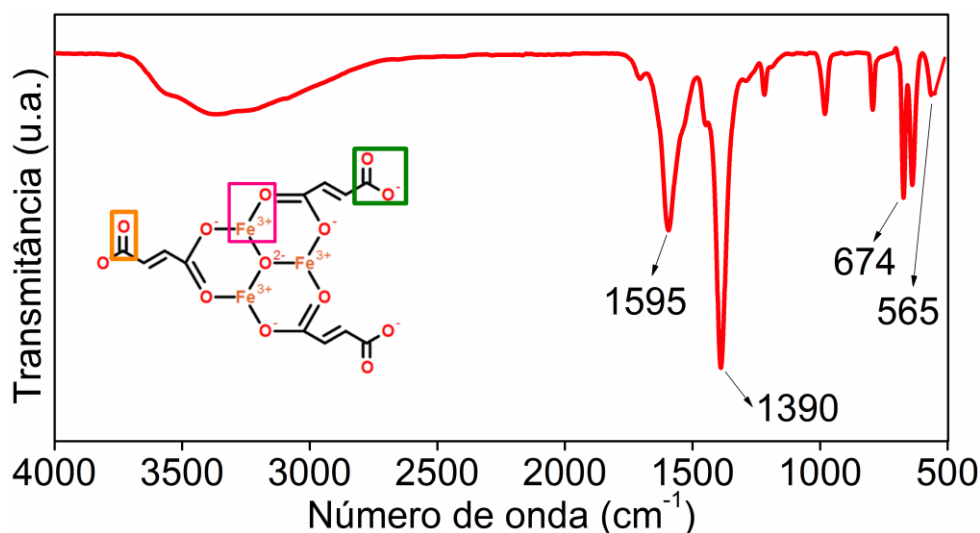
Wang *et al.* (2016) avaliaram diferentes condições de preparação da MOF MIL-88A (temperatura e tempo) e ao caracterizar suas amostras por DRX identificaram de forma geral, para as amostras preparadas, os picos característicos $2\theta = 8^\circ$, $10,4^\circ$ e $12,9^\circ$. Zhao *et al.* (2022)

prepararam MIL-88A com diferentes solventes (água, DMF e combinação) e, ao caracterizar por DRX o material preparado, foram observadas mudanças nas reflexões e intensidades dos picos. A amostra usando água como solvente teve padrão semelhante ao observado no presente trabalho.

4.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Os grupos químicos funcionais do material foram caracterizados por espectroscopia do infravermelho (Figura 21).

Figura 21 – Espectros de absorção no infravermelho do MIL-88A.



Fonte: a Autora (2025).

A banda de absorção em 565 cm⁻¹ é relacionada à vibração da ligação Fe-O (Heng *et al.* 2024) representada na molécula inserida na Figura 21 pela cor rosa. A banda em 674 cm⁻¹ é relacionada ao grupo carbonil da estrutura orgânica do MIL-88A proveniente do ligante ácido fumárico (Wang *et al.* 2016), representado na molécula pela cor laranja. As bandas entre 1390 e 1595 cm⁻¹ são relacionadas às vibrações simétricas e assimétricas do grupo carboxil (Chameh, 2021) retratado na cor verde. A banda entre 3000-3700 cm⁻¹ é característica da vibração da molécula de água adsorvida pelo material (Khandelwal *et al.* 2021).

Comparando os resultados desse trabalho com os de outros autores, verificou-se que Liu *et al.* (2018) buscaram desenvolver um novo catalisador para fotodegradação do corante rodamina B. O novo material provém da encapsulação de óxido de grafeno em MIL-88A adquirindo novas funcionalidades. Na caracterização por FTIR do MIL-88A descrita pelos

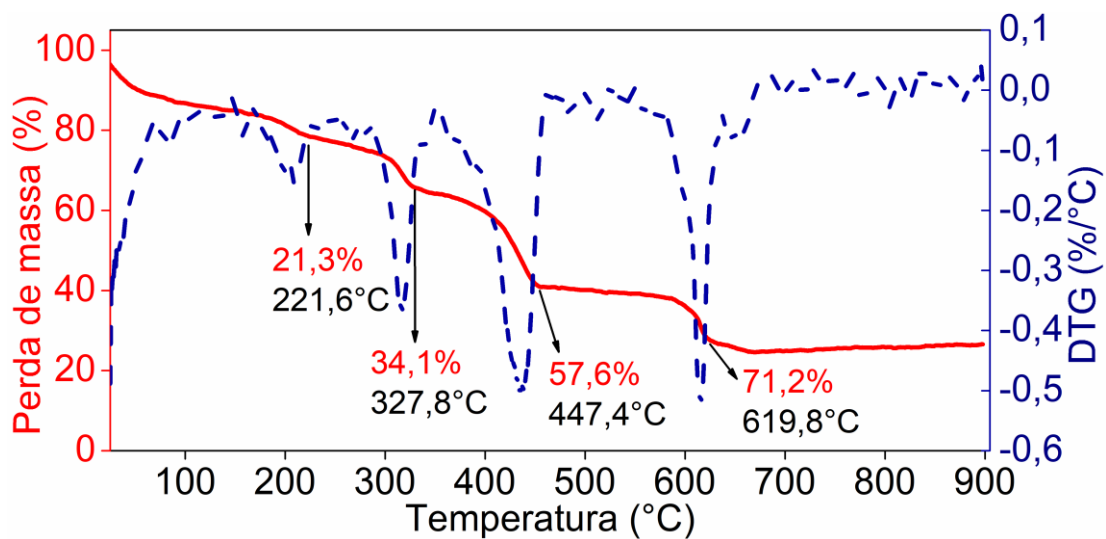
autores, foram identificadas bandas em 1396 e 1597 cm^{-1} referentes às vibrações do grupo carboxila e entre 3000-3700 cm^{-1} referente a vibrações do grupamento OH da água.

Os resultados também concordam com o trabalho de Yekkezare *et al.* (2023), que investigaram uma nova metodologia de produção do MIL-88A por síntese verde para aplicação em reações de halogenação aromática. Ao caracterizar o MIL-88A sintetizado por FTIR, foi relatada a identificação de bandas em 554 cm^{-1} referente ao alongamento Fe-O, em 1203 cm^{-1} do alongamento C-C e entre 1398-1602 cm^{-1} relacionado ao estiramento C-O.

4.1.3 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica do material foi caracterizada por curvas termogravimétricas, Figura 22.

Figura 22 – Termograma para o MIL-88A.



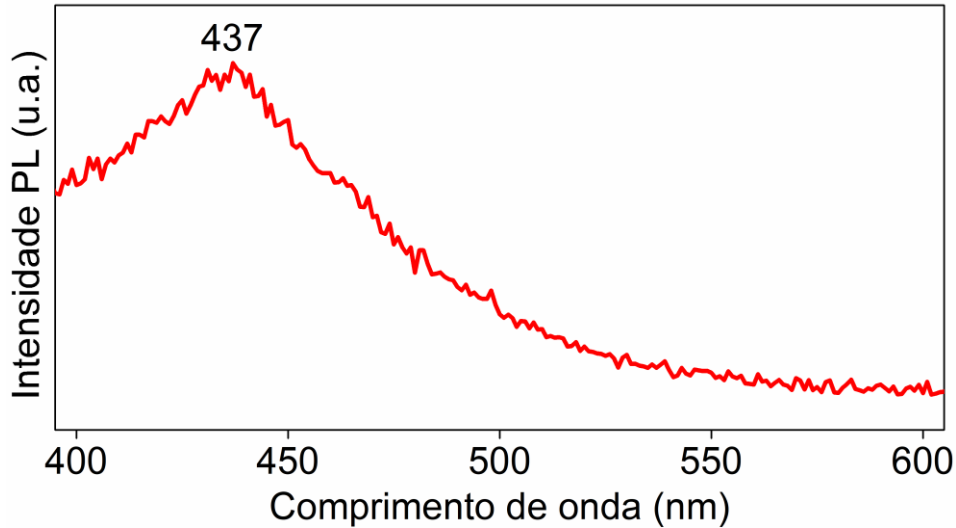
Fonte: a Autora (2025).

Ao analisar as curvas de TGA e DTG da Figura 22 percebe-se que o aumento da temperatura até 200 °C é relacionado a 20% de perda de massa, respectiva à perda da umidade adsorvida pela amostra. A decomposição do ligante da estrutura do MIL-88A aconteceu em quatro eventos de perda de massa entre 200 e 650 °C. Li *et al.* (2023) trabalhando com MIL-88A, realizaram análise termogravimétrica para verificar sua estabilidade térmica tendo observado colapso na estrutura principalmente entre 350 e 650°C. Dessa forma, MOFs possuem limitação térmica na aplicação de algumas reações, sendo sugeridas temperaturas de trabalho restritas a no máximo 200°C.

4.1.4 Espectroscopia de fotoluminescência

O resultado da análise de fotoluminescência é mostrado na Figura 23.

Figura 23 – Espectro de fotoluminescência do MIL-88A.



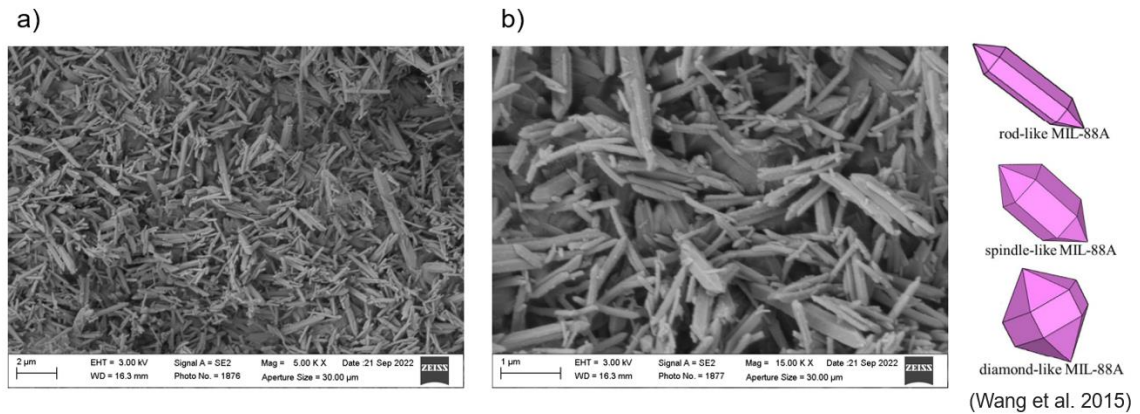
Fonte: a Autora (2025).

O espectro de fotoluminescência do MIL-88A (Figura 23) mostra que o MIL-88A ao ser excitado com radiação de 360 nm promoveu emissão máxima em 437 nm, indicando recombinação do par elétron-buraco sob essa radiação. Resultado semelhante foi obtido por Viswanathan *et al.* (2020) que ao excitar o mesmo material com uma radiação menor de 320 nm observaram emissão a 435 nm. Essa caracterização é útil para avaliar se a combinação de diferentes materiais promove em menor recombinação e melhor transferência eletrônica. Trabalhos recentes têm buscado reduzir a recombinação de elétrons do MIL-88A por meio da formação de heterojunção com outros semicondutores como o TiO_2 (Wang *et al.* 2023) e dopagens com metais como a prata (Akgun *et al.* 2023).

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia do MIL-88A foi avaliada pela técnica de MEV, sendo as imagens apresentadas na Figura 24.

Figura 24 – Imagens de MEV do MIL-88A, a) escala de 2 μm e b) escala de 1 μm .



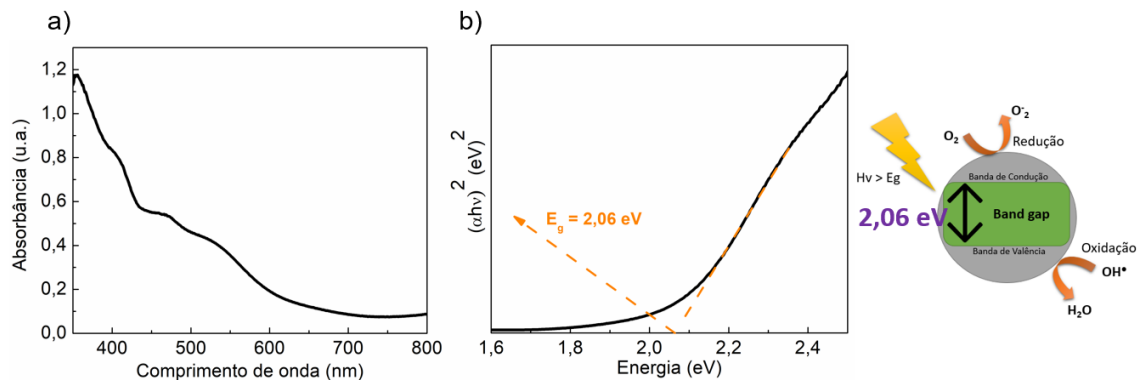
Fonte: a Autora (2025).

A técnica de MEV buscou identificar a morfologia da MOF MIL-88A. Sabe-se que essa MOF pode apresentar três tipos de morfologias: a *rod-like*, a *spindle-like* e a *diamond-like*, como apresentado na Fig 23. A partir das micrografias da Figura 24 foi possível classificar a morfologia da MIL-88A preparada como *rod-like*, ou seja, são bastões com as extremidades piramidais. Foi verificada alta densidade da formação desses bastões, de tamanhos variados, espalhados de forma aleatória. A morfologia verificada está adequada a rota hidrotermal, pois o uso de solventes em síntese solvotermal como a dimetilformamida (DMF) pode gerar as morfologias *spindle-like* e *diamond-like* (Zhao *et al.* 2022).

4.1.6 Espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS

A análise de DRS UV-VIS foi realizada para caracterizar as propriedades ópticas do MIL-88A, resultado na Figura 25.

Figura 25 - a) Espectro de reflectância difusa e b) Energia de *band gap* para o MIL-88A.

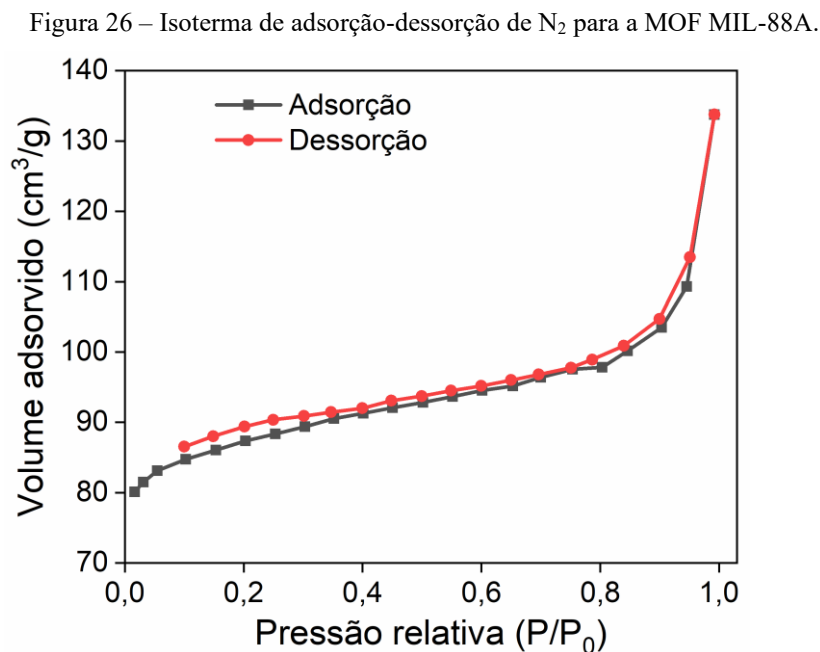


Fonte: a Autora (2025).

A análise de DRS UV-VIS expôs banda máxima de absorção do MIL-88A em 355 nm e essa absorção se estende até 650 nm. Este resultado sugere que o MIL-88A pode ser ativado tanto na região do ultravioleta (350-400 nm) como na região do visível (400-600 nm) do espectro de radiação. De acordo com Nikseresht *et al.* (2024), a absorção no visível do MIL88A é explicada pela presença de aglomerados de Fe-O. A aferição do *band gap* pelo gráfico de Tauc revelou E_g de 2,06 eV. Segundo Bagherzadeh *et al.* (2022), o *band gap* para MIL-88A à base de ferro se encontra entre 2 e 2,5 eV, assim, este resultado demonstra o sucesso na síntese deste material.

4.1.7 Caracterização textural

Foi realizada a caracterização textural do MIL-88A por análise de adsorção-dessorção de N_2 , resultado na Figura 26.



Fonte: a Autora (2025).

A área específica medida para o MIL-88A foi de $266 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o volume de poro foi de $0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e a isoterma de adsorção-dessorção de N_2 plotada (Figura 26) é semelhante a uma isoterma do tipo II com histerese do tipo H_3 . A isoterma tipo II indica que a adsorção acontece em várias camadas, sendo a adsorção da primeira camada mais rápida que as demais. A histerese do tipo H_3 indica a presença de mesoporos e macroporos na forma de fendas que prejudicam a etapa de dessorção.

Comparando a área superficial aferida com outros trabalhos da literatura, foi verificado que trabalhos que também sintetizaram a MOF MIL-88A por via hidrotermal obtiveram resultados de área menor do que este trabalho. A publicação de Fatahi *et al.* (2024) obtiveram área de $52 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para a MOF e o trabalho de El-Monaem *et al.* (2025) quantificaram área de $152 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Ou seja, a metodologia adotada nesse trabalho foi eficaz para produzir MIL-88A com área superficial maior e mais favorável para reações fotocatalíticas para degradação de corante têxtil.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE CELULOSE-MIL88A

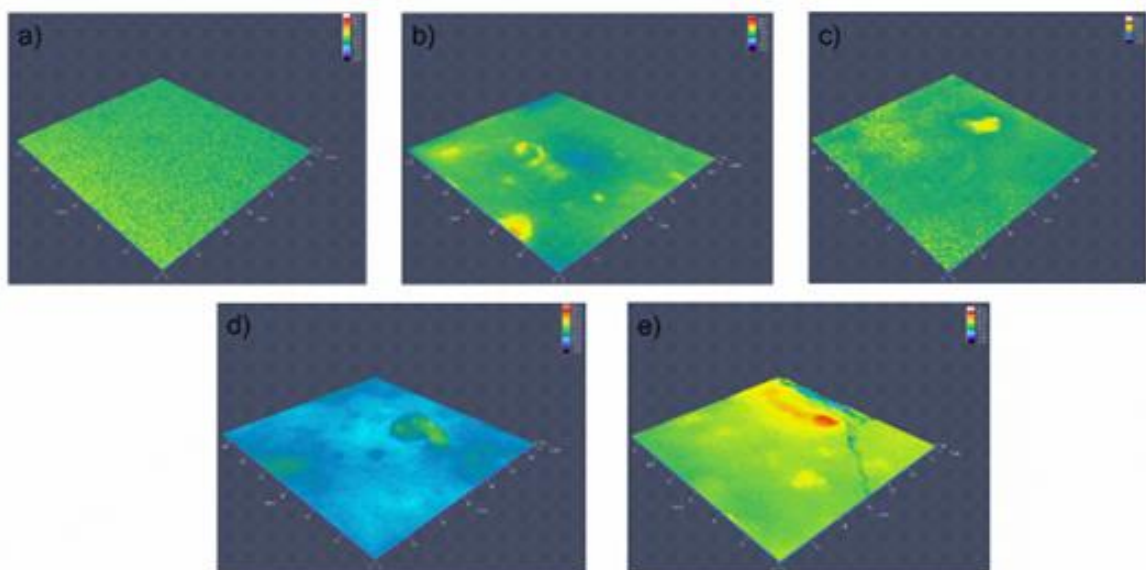
As membranas de celulose-MIL88A foram caracterizadas por microscopia confocal e por análise de ângulo de contato, resultados nos próximos subtópicos.

4.2.1 Microscopia confocal

A Figura 27 mostra os resultados da caracterização de superfície das membranas celulose-MIL88A por microscopia confocal das amostras contendo diferentes quantidades de MOF = 0 (controle), 15, 20, 25 e 30 mg. Os dados de rugosidade para cada superfície analisada estão disponíveis na Tabela 4.

Figura 27 – Imagens obtidas por microscopia confocal para as membranas sob diferentes dosagens de MIL-88A:

a) 0 (controle), b) 15 mg, c) 20 mg, d) 25 mg e e) 30 mg.



Fonte: a Autora (2025).

Tabela 4 – Rugosidade média superficial das membranas (RSa) em função da dosagem de MIL-88A depositada.

Dosagem MIL-88A (mg)	RSa (μm)
0 (controle)	0,605
15	0,472
20	0,987
25	1,074
30	1,931

Fonte: a Autora (2025).

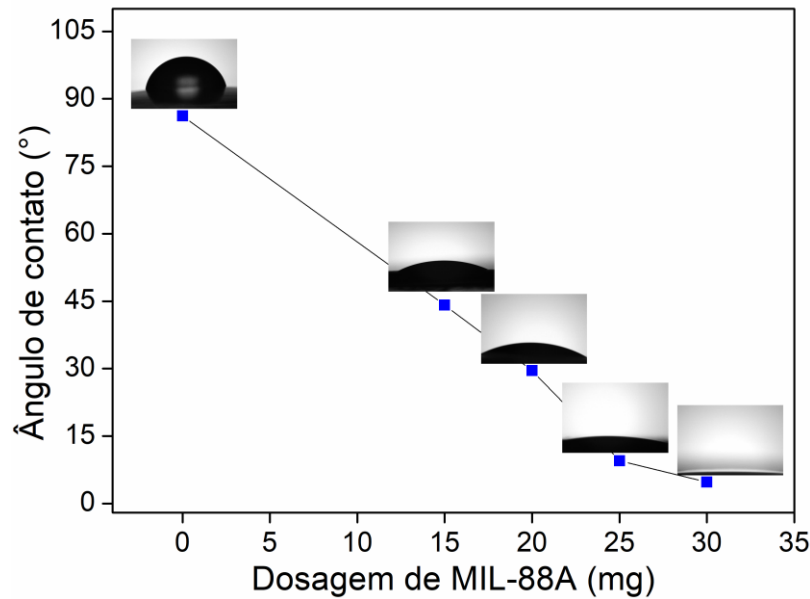
A adição de MIL-88A confere uma mudança estrutural à superfície da membrana de celulose, como verificado na Figura 27 e na Tabela 4. A membrana controle (Figura 27a) é aparentemente lisa com rugosidade de 0,605 μm , enquanto a membrana depositada com 15 mg de MIL-88A (Figura 27b) apresentou rugosidade inferior de 0,472 μm , devido ao preenchimento do MIL-88A entre os poros da membrana principalmente nas bordas da membrana.

Por outro lado, dosagens maiores que 15 mg resultaram em maior rugosidade da membrana. A dosagem de 25 mg de MIL-88A (Figura 27d) resultou em uma deposição mais homogênea da superfície com uma rugosidade de 1,074 μm . A dosagem de 30 mg mostrou o aparecimento de fissuras, demonstradas pela rachadura em azul, e deposição excessiva de material na região vermelha (Figura 27e). O aumento da rugosidade está relacionado ao melhor desempenho fotocatalítico devido a uma área de superfície maior, mas também pode levar a problemas de lixiviação e de colapso da estrutura como na dosagem de 30 mg. A dosagem ótima de acordo com a distribuição de MIL-88A e de rugosidade foi de 25 mg de MIL-88A.

4.2.2 Análise de ângulo de contato com a água

A hidrofobicidade das membranas também foi avaliada em relação às diferentes dosagens de MIL-88A, resultando na Figura 28.

Figura 28 – Ângulo de contato da água sobre as membranas de celulose-MIL-88A.



Fonte: a Autora (2025).

A deposição crescente de MIL-88A na membrana de celulose proporcionou uma redução do ângulo de contato com a água (do inglês, WCA), que pode ser explicada pelo caráter hidrofílico do MIL-88A. A hidroflicidade beneficia a filtração de soluções aquosa e também colabora com atividade fotocatalítica. A membrana de celulose pura obteve WCA de 86,2°, enquanto a adição de 15, 20, 25 e 30 mg de MIL-88A resultou em WCA de 44,1°, 29,5°, 9,5° e 4,8°, respectivamente. A membrana controle teve maior força repulsiva à gota de água, que é representada como meia gota na superfície da amostra. Enquanto na dosagem máxima de 30 mg de MIL-88A, a gota de água foi completamente absorvida pela membrana. A adição de MIL-88A causou um aumento na hidroflicidade, portanto a membrana se tornou mais favorável à passagem de água e conseqüentemente altamente repulsiva à passagem de óleo. Ananthi *et al.* (2023) prepararam membrana de acetato de celulose e MIL-88A (Fe) para tratamento de água e ao avaliarem o WCA da membrana com e sem MIL-88A, observando redução do WCA de 73,6° para 47° atribuído aos canais entre as estruturas da MOF que permite a água escoar com facilidade.

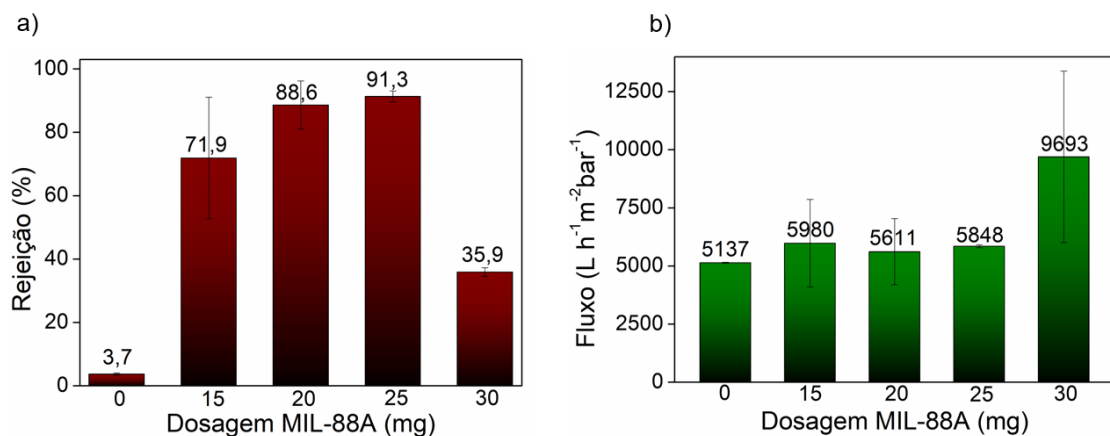
4.3 DESEMPENHO DA MEMBRANA FOTOCATALÍTICA CELULOSE-MIL88A

O desempenho das membranas celulose-MIL88A foi avaliado por meio do estudo dos efeitos de dosagem de MIL88A, de diferentes processos de degradação e de mineralização do RB5, da reciclabilidade das membranas e aplicação com efluente têxtil.

4.3.1 Efeito da dosagem de MIL-88A na filtração de RB5

Nesse estudo, foi verificada a massa ideal de MIL-88A depositada sobre a membrana de celulose comercial para reter o corante RB5 em solução (10 mL, a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH natural ≈ 6) com máxima eficiência (Figura 29).

Figura 29 – a) Taxa de rejeição de corante RB5 e b) Fluxo de permeação da membrana celulose-MIL88A sob dosagens de 0 a 30 mg de deposição de MIL-88A.



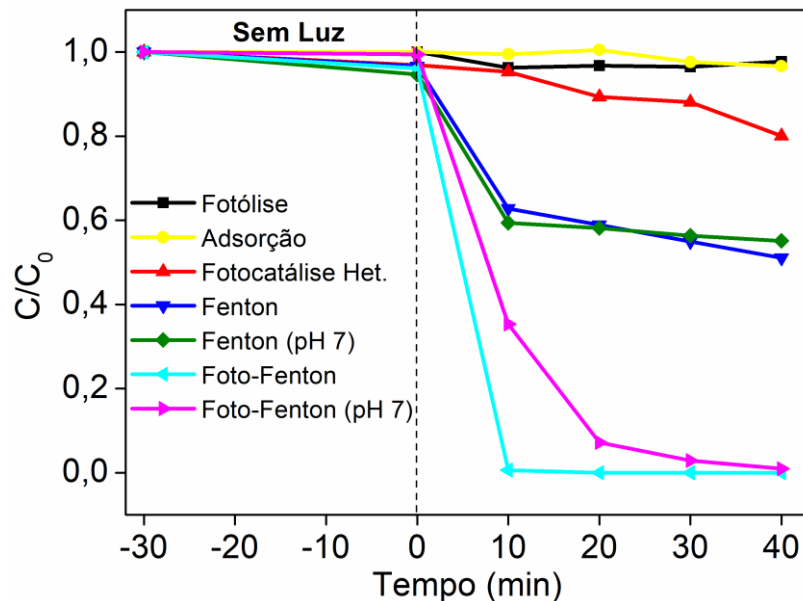
Fonte: a Autora (2025).

A adição de MIL-88A de 0 a 25 mg proporcionou rejeição efetiva de RB5 de até 90%, conforme pode ser observado na Figura 29a. As barras de erro desses resultados mostram que não há diferença estatística na taxa de rejeição entre amostras com 15, 20 e 25 mg. Por outro lado, o aumento da dosagem de MIL88A para 30 mg levou a uma queda significativa na taxa de rejeição para 35,9% devido à formação de fissuras na superfície da membrana, que foram observadas nos ensaios de microscopia. O fluxo de permeado, se manteve estável até a quantidade de 25 mg de MIL-88A (Figura 29b), com fluxo de $5848 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. Esses valores não apresentaram diferenças estatísticas na faixa de 0 a 25 mg. O aumento da dosagem para 30 mg aumentou consideravelmente o fluxo devido às fissuras formada na membrana, enquanto foi observado a diminuição significativa na eficiência da filtração de 91,3% para 35,9%. Dessa forma, a dosagem de MIL-88A que proporcionou em melhores resultados, dentre as dosagens avaliadas foi de 25 mg.

4.3.2 Aplicação de diferentes processos na degradação do RB5

Durante a operação da membrana para obter a água tratada, o contaminante fica retido na superfície e poros da membrana, causando aumento da perda de carga do processo de filtração. Desta forma, é necessário recuperar o fluxo de permeação e a capacidade de separação da membrana aplicando processos de destruição da camada de poluentes depositados na membrana. A degradação do contaminante retido pode permitir, assim, a regeneração da membrana. Para poder definir o melhor processo de regeneração da membrana celulose-MIL88A e quantificar essa degradação, a membrana foi utilizada como suporte catalítico (a membrana fotocatalítica foi imersa em 50 mL de solução de RB5 a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e foram retiradas alíquotas ao longo do tempo) para avaliar o processo adsorção e as reações de Fenton (pH 3), Fenton modificado (pH 7), foto-Fenton (pH 3), foto-Fenton modificado (pH 7) e fotocatalise heterogênea. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 30.

Figura 30 – Degradação de corante RB5 a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ utilizando diferentes processos oxidativos avançados.



Fonte: a Autora (2025).

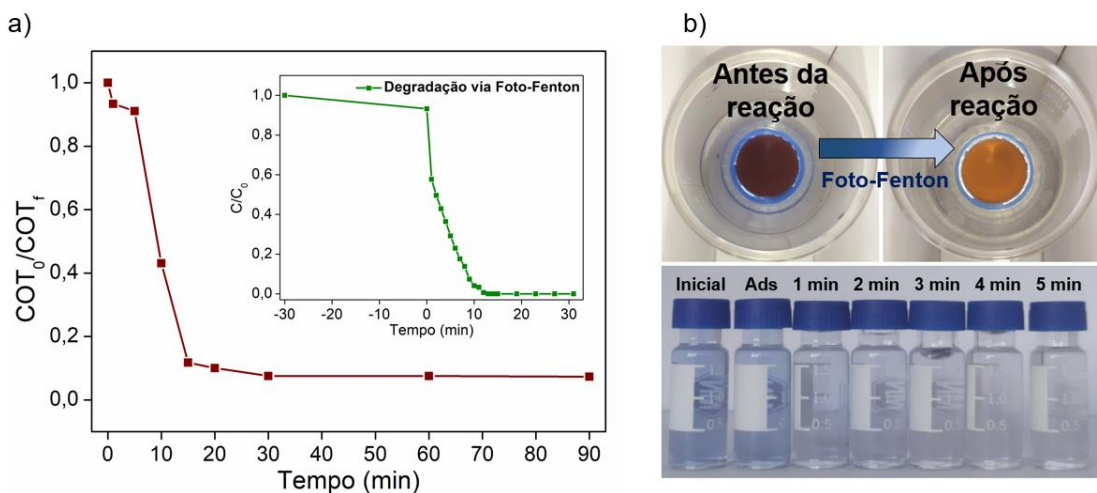
Avaliando a Figura 30, a fotólise degradou apenas 2,3% do corante RB5 após 40 min de reação. O processo de adsorção removeu apenas 3,4% do corante. A fotocatalise heterogênea com MIL-88A com radiação apresentou baixa eficiência, 19,9% de degradação. As reações de Fenton (com pH~3) e Fenton modificado (com pH~7) apresentaram resultados similares, com 49,9 e 44,9% de degradação, respectivamente. Este resultado mostra que o pH da solução teve baixa interferência na eficiência da degradação com processo Fenton. As reações na presença

de luz obtiveram o melhor resultado do estudo. Ficou evidente que o pH ácido trouxe uma degradação mais rápida, com 99,4% de degradação após 10 min de reação, enquanto o processo foto-Fenton modificado (com pH~7) resultou em 64,7% de degradação. Com base nesses resultados, foi definido o processo foto-Fenton para regeneração da membrana celulose-MIL88A.

4.3.3 Mineralização do RB5 e regeneração da membrana celulose-MIL88A

A avaliação de mineralização do corante RB5 (50 mL de solução, a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH 3) por reação foto-Fenton foi feita por quantificação do carbono orgânico total (COT) ao longo da reação (Figura 31).

Figura 31 – a) Mineralização do RB5 por reação foto-Fenton e b) Regeneração da membrana e alíquotas de RB5 ao longo da reação.

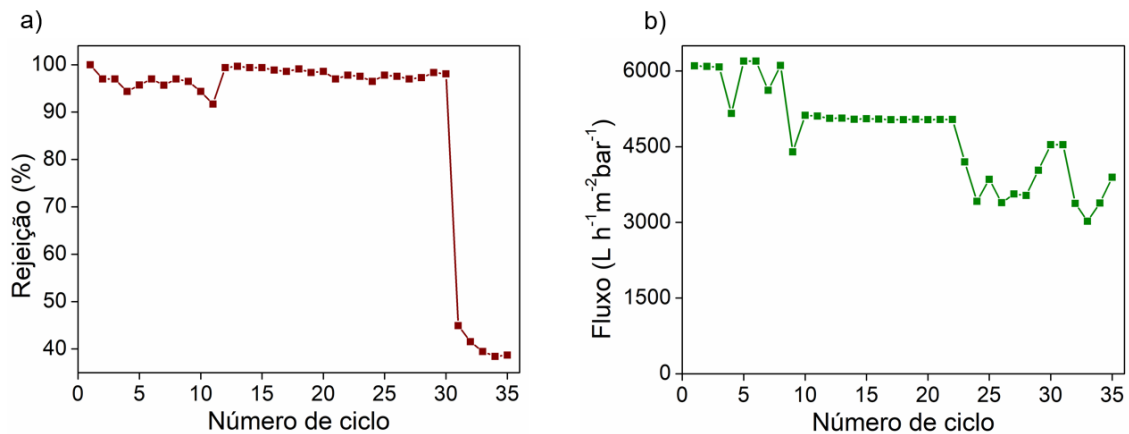


Fonte: a Autora (2025).

Observa-se por meio da Figura 31a que durante 20 min de reação foto-Fenton aconteceu uma rápida degradação da molécula do corante, atingindo redução do COT em 90,25% e, após esse tempo reacional, o resultado se manteve constante até 90 min. Dessa forma, foi definido o tempo de 20 min para regeneração das membranas fotocatalíticas de celulose-MIL88A. A Figura 31b mostra que foi alcançada rápida descoloração após o início da reação foto-Fenton e completa regeneração da membrana para suas características originais. Dessa forma, a reação foto-Fenton com tempo de reação de 20 min foi estabelecida para os ensaios de reúso.

A reciclabilidade da membrana foi avaliada por ciclos de filtração de solução de RB5 (solução a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e volume de 10 mL) seguida de reação foto-Fenton, até observar o declínio da capacidade de remoção e degradação do RB5 (Figura 32).

Figura 32 – a) Rejeição e b) Fluxo de permeação em até 35 ciclos de filtração/regeneração da membrana celulose-MIL88A.



Fonte: a Autora (2025).

Os resultados do estudo de reciclabilidade (Figura 32) apresentaram alto desempenho, com a membrana atingindo uma taxa de rejeição de corante de 98,1% após 30 ciclos de filtração/regeneração. Após isso, a taxa diminuiu para 44,9% devido às fissuras formadas na membrana (Figura 32a), possivelmente devido ao desprendimento de partículas de MIL-88A gerando falhas de revestimento que levaram ao fluxo preferencial de líquido através dessas fissuras. O fluxo de permeação variou de 6104 no 1º ciclo para 4539 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ no 30º ciclo (Figura 32b). Após isso, o fluxo aumentou devido ao desprendimento de MIL-88A da estrutura da membrana.

Os 30 ciclos de filtração/regeneração com alta taxa de separação do RB5 comprovam a alta capacidade de regeneração das membranas de celulose-MIL-88A. Os resultados obtidos foram melhores do que membranas similares reportadas na literatura, com reuso máximo observado de até 10 ciclos, conforme mostrado na Tabela 5. Esta tabela mostra ainda que a maioria dos resultados da literatura usaram catalisadores contendo dois ou três compostos para sintetizar a membrana, enquanto que, no presente trabalho, foi usado apenas o MIL-88A suportado na membrana de celulose.

Tabela 5 – Comparação de reciclabilidade do trabalho atual com trabalhos semelhantes.

Referência	Membrana	Catalisador	Reúso (n° ciclos)	Desempenho no último ciclo	
				Rejeição (%)	Recuperação do fluxo inicial (%)
Huang <i>et al.</i> (2019)	PVDF	g-C ₃ N ₄	5	-----	56,0
Xu <i>et al.</i> (2021)	PS	MOF (Zn)	3	98,0	96,0
Zhou <i>et al.</i> (2021)	PAN	MOF (Cu)/GO	3	≅ 98,0	≅ 95,0
Li <i>et al.</i> (2021)	PVDF	MIL-88B/GO	10	99,5	85,0
Wang <i>et al.</i> (2021)	PS	Ferroceno	3	99,0	73,0
Chen <i>et al.</i> (2022)	Nylon	rGO/Ag/g- C ₃ N ₄	5	98,3	95,0
Li <i>et al.</i> (2022)	PVDF	Ag/CNQDs/g- C ₃ N ₄	3	80,0	-----
Liu <i>et al.</i> (2023)	PDA	RGO/g-C ₃ N ₄	5	96,5	≅ 50,0
Maraddi <i>et al.</i> (2023)	PSU	MIL-88A	3	69,4	97,2
Este trabalho	Celulose	MIL-88A	30	98,1	74,4

Fonte: a Autora (2025).

É notável que trabalhos anteriores investigaram a estabilidade das membranas por, no máximo, 10 ciclos (Tabela 5), com elevados índices de rejeição como aquele medido no presente trabalho e com percentual de recuperação de fluxo na faixa de 50-97,2%. Outra questão importante é que a membrana fotocatalítica de celulose-MIL-88A tem na sua composição apenas um catalisador e o método de produção consiste em etapa única e simples de deposição na matriz de celulose. Isto é uma vantagem frente a outros trabalhos que possuem complexa composição de materiais, com múltiplas etapas de preparo, usando muitas vezes reagentes tóxicos, podendo levar a altos custos de produção e de gasto energético para aplicações em escala real de tratamento.

4.3.4 Aplicação da membrana celulose-MIL88A com efluente da indústria têxtil

Como explicado na metodologia antes da aplicação com membrana fotocatalítica, o efluente foi pré-filtrado com papel de filtro qualitativo resultando na remoção de 1,61 g de microfibras azuis por L. Além disso, foi verificado que o efluente filtrado se tornou

praticamente hialino após essa pré-filtração. Ou seja, a coloração intensa do efluente era devido a presença de microfibras coloridas e não pelo corante têxtil.

Para poder então avaliar a membrana desenvolvida, foi adicionado ao efluente têxtil corante RB5 até atingir a concentração de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Em seguida, foi feita a filtração do efluente utilizando a membrana fotocatalítica otimizada celulose-MIL88A, resultando em um fluxo de permeação de $5378 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ e uma taxa de rejeição de corante de 60,2%. Esses resultados foram menos eficientes do que a filtração de uma solução pura com a mesma concentração inicial de corante. Provavelmente, devido à presença de outros compostos no efluente real, como sais, metais, enzimas e nanofibras residuais de tecido.

Mesmo com uma taxa de rejeição de corante menor que 100%, a membrana desenvolvida no presente estudo se mostrou promissora para reduzir a concentração de corante em efluente têxtil, visando promover o reúso de água pela indústria. Esse processo de filtração com membranas fotocatalíticas também pode ser utilizado, como uma etapa de polimento, antes do lançamento do efluente tratado em rios e mananciais da região. Estudos futuros são necessários para tratar outros efluentes coloridos produzidos pela indústria, antes de serem despejados em rios e córregos.

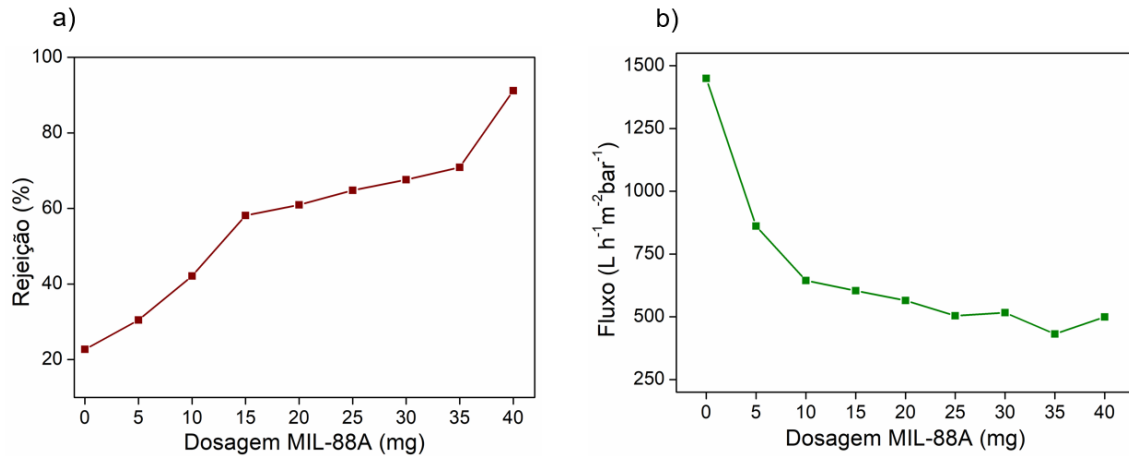
4.4 DESEMPENHO DA MEMBRANA FOTOCATALÍTICA PVDF-MIL88A

A membrana de PVDF possui como benefícios de uso a sua resistência mecânica, química e a variações de temperatura. Por isso, foram preparadas membranas fotocatalíticas utilizando MIL-88A para avaliar suas propriedades na filtração de solução contendo RB5.

4.4.1 Efeito da dosagem de MIL-88A na filtração de RB5

O efeito da dosagem de MIL-88A (de 0 a 40 mg) foi avaliado no desempenho das membranas fotocatalíticas produzidas. A Figura 33 exhibe esses resultados.

Figura 33 – Efeito da dosagem de MIL-88A na fabricação de membranas fotocatalíticas, a) Rejeição ao RB5 e b) Fluxo de permeação das membranas sob dosagens de 0 a 40 mg de MIL-88A.



Fonte: a Autora (2025).

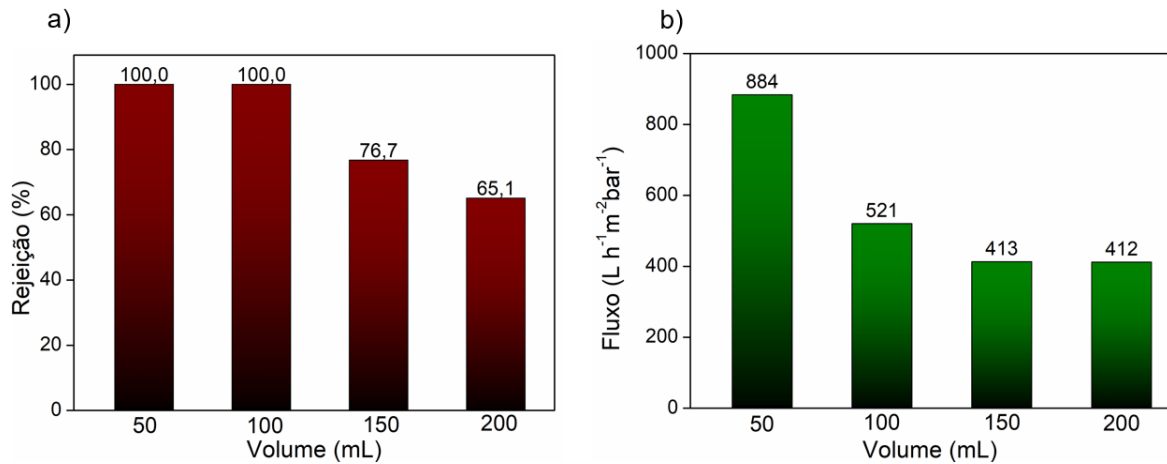
O aumento da dosagem de MIL-88A nas membranas proporcionou um aumento crescente da rejeição (Figura 33a). A membrana controle obteve rejeição de 22,7%, o acréscimo de 5 mg de MIL-88A promoveu rejeição de 30,5%, e a dosagem que conduziu aos melhores resultados ao avaliar esse parâmetro foi diante da massa máxima de 40 mg com rejeição de 92%. A eficiência de separação com o acúmulo de MIL-88A é atribuída aos grupos Fe-MIL que retêm as moléculas de corante e permitem a passagem da água (Zhong *et al.* 2012).

Avaliando o fluxo de permeação (Figura 33b), percebe-se o comportamento contrário da rejeição, o fluxo diminui com o aumento da dosagem de MIL-88A. Isso acontece devido ao preenchimento da superfície da membrana que eleva a perda de carga durante a filtração. A membrana controle obteve fluxo de 1450 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹, a dosagem inicial de 5 mg promoveu redução expressiva do fluxo para 862 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹. A maior dosagem do estudo, de 40 mg, teve fluxo de 500 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹. A dosagem ótima do estudo foi com 40 mg de MIL-88A por ter separação máxima do corante. Dosagens superiores não proporcionaram um filme homogêneo e por isso, não foram avaliadas.

4.4.2 Efeito do volume de solução na filtração de RB5

Para fixar o volume ideal de filtração de solução de RB5 foram avaliados volumes de 50 a 200 mL, estando os resultados apresentados na Figura 34.

Figura 34 - Efeito do volume de solução de RB5 na concentração de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ na filtração por membranas PVDF-MIL88A, a) Rejeição ao RB5 e b) Fluxo de permeação sob volumes de 50 a 200 mL.



Fonte: a Autora (2025).

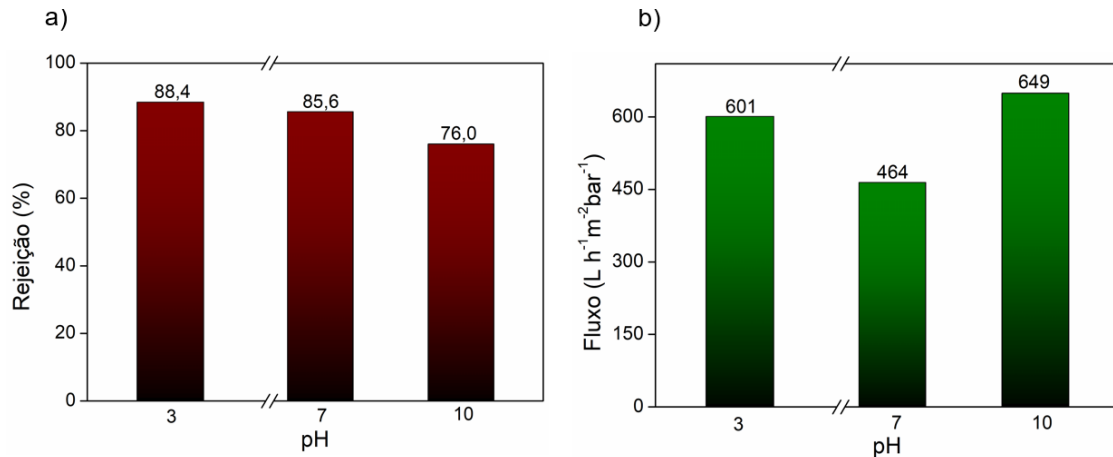
O aumento do volume da solução de alimentação nas membranas proporcionou uma queda da rejeição (Figura 34a). As soluções de 50 e 100 mL obtiveram rejeição máxima do contaminante. O aumento para 150 mL promoveu rejeição de 76,7% e, diante de 200 mL, a rejeição foi de 65,1%, indicando saturação da membrana diante dessas condições.

Avaliando o fluxo de permeação (Figura 34b), percebe-se que o fluxo diminuiu com o aumento de volume da solução de RB5. O volume de 50 mL teve fluxo de $884 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, o aumento de volume para 100 mL reduziu o fluxo em 41,1%. Diante de maiores volumes, o fluxo estabilizou em torno de $400 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. O volume ótimo desse estudo foi diante de 100 mL por ser o que obteve máxima taxa de rejeição ao RB5.

4.4.3 Efeito do pH inicial da solução na filtração de RB5

Foi avaliado a influência do pH da solução de RB5 no desempenho de filtração das membranas preparadas. A Figura 35 expõe esses resultados.

Figura 35 – Efeito do pH da solução de RB5 na filtração por membranas PVDF-MIL88A, a) Rejeição ao RB5 e b) Fluxo de permeação sob pH 3, 7 e 10.



Fonte: a Autora (2025).

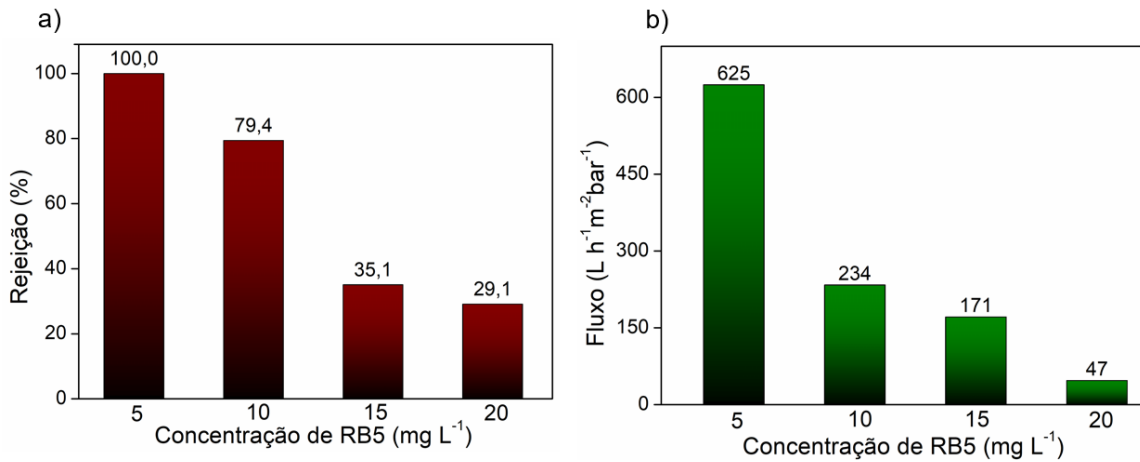
Os meios ácido e neutro obtiveram as maiores rejeições do estudo, com 88,4 e 85,6%. O meio alcalino obteve menor rejeição com 76%. A justificativa para o meio ácido ser a condição de pH mais favorável para a filtração do RB5 está no fato de que o ponto isoelétrico do MIL-88A é sete (Li *et al.*, 2019). Dessa forma, o ajuste do pH abaixo desse ponto favorece a formação de cargas positivas na superfície do MIL-88A, promovendo a maior interação com o RB5, que possui caráter aniônico, e favorecendo a separação do corante da água.

As condições de pH 3, 7 e 10 apresentaram fluxo de permeação de 601, 464 e 649 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹. Pode-se atribuir o maior fluxo na condição alcalina à repulsão das moléculas de RB5, que proporcionaram uma intensificação da permeação da solução. A melhor condição do estudo foi em pH ácido, pela maior taxa de separação do corante e por ser a melhor condição para reação foto-Fenton.

4.4.4 Efeito da concentração inicial de solução na filtração de RB5

O efeito da concentração inicial da solução de RB5 entre 5 a 20 mg·L⁻¹ foi avaliado na filtração das membranas de PVDF-MIL-88A.

Figura 36 – Efeito da concentração da solução de RB5 na filtração por membranas PVDF-MIL88A, a) Rejeição ao RB5 e b) Fluxo de permeação sob concentrações de 5 a 20 mg·L⁻¹.



Fonte: a Autora (2025).

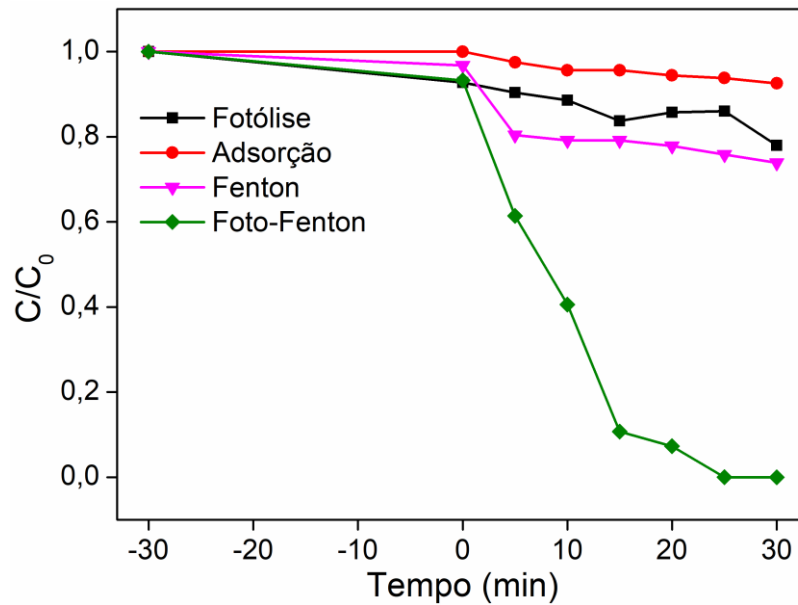
O aumento da concentração inicial da solução contendo RB5 proporcionou na redução de eficiência de separação pela membrana. As soluções contendo $5 < 10 < 15 < 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ obtiveram rejeição de $100 > 79,4 > 35,1 > 29,1\%$. Esse resultado é explicado pela saturação da membrana e pela perda de carga do sistema de filtração. O fluxo de permeação também teve o mesmo comportamento, decrescendo com a concentração de $625 > 234 > 171 > 47 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$.

Esses resultados podem ser explicados pela saturação da superfície do MIL-88A, causada pelo recobrimento com camadas sobrepostas de moléculas de RB5, o que impede a interação com novas moléculas e resulta em uma menor capacidade de retenção. Dessa forma, optou-se pela concentração de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pois ela proporciona maior eficiência na separação das moléculas de RB5.

4.4.5 Estudo de degradação do RB5 por diferentes processos

Após definida a condição otimizada de filtração da membrana fotocatalítica PVDF-MIL88A preparada (40 mg de MIL88A/ 100 mL solução/ $\text{pH} = 3$ / $[\text{RB5}]_0 = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), e sabendo que o melhor resultado para regeneração da membrana de Celulose-MIL88A foi com o processo foto-Fenton, buscou-se verificar se estas mesmas condições eram alcançadas, resultados na Figura 37.

Figura 37 – Efeito de diferentes processos oxidativos avançados na degradação de RB5.



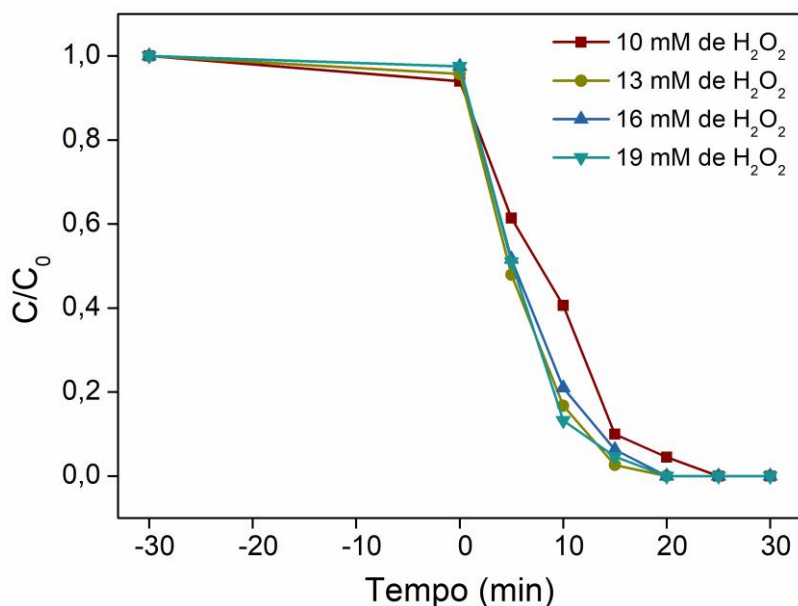
Fonte: a Autora (2025).

O processo menos eficiente do estudo foi de adsorção (ausência de luz e H_2O_2) com 8% de remoção do RB5 em 60 min, a fotólise obteve 22% de degradação, mostrando que a contribuição da radiação sozinha é pequena na degradação do corante. A reação de Fenton (adição de H_2O_2 , ausência de luz e pH 3) ao longo de 25 min teve baixa eficiência, com apenas 25%. Finalmente, a reação foto-Fenton (adição de H_2O_2 , presença de luz e pH 3) em 25 min obteve 100% de degradação do RB5.

O processo foto-Fenton foi mais eficiente que o processo Fenton, porque a adição de radiação no sistema confere em maior taxa de produção de radicais hidroxila, que proporciona uma cinética de degradação mais rápida (Gamarra-Güere *et al.* 2022). Dessa forma, foi comprovado que a reação foto-Fenton foi o processo mais eficiente dentre os avaliados para regenerar as membranas PVDF-MIL88A.

4.4.6 Estudo da concentração inicial de H_2O_2 na reação foto-Fenton

Antes de avaliar a capacidade de reutilização da membrana otimizada, foi necessário avaliar a quantidade ideal de H_2O_2 na reação foto-Fenton. A Figura 38 mostra os resultados adquiridos.

Figura 38 – Efeito da concentração inicial de H₂O₂.

Fonte: a Autora (2025).

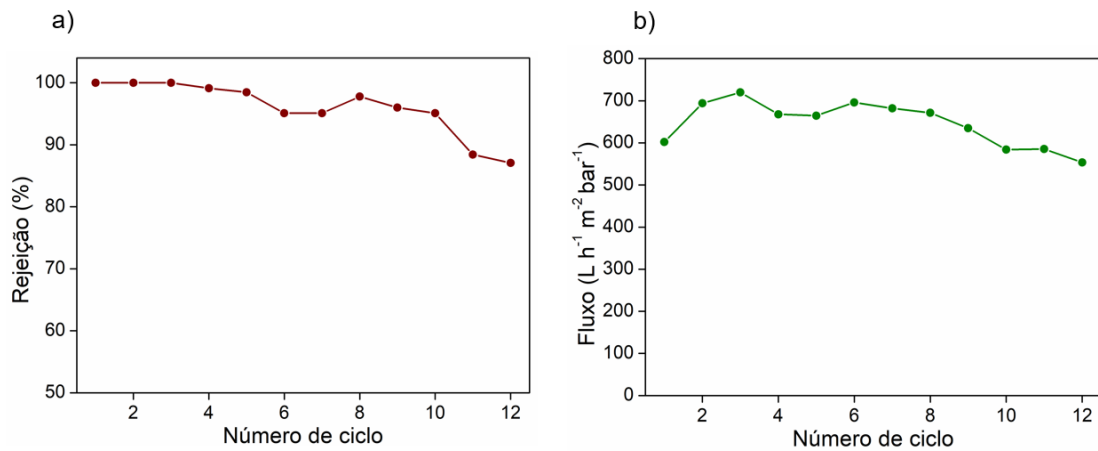
Ao avaliar o resultado do efeito da concentração de peróxido de hidrogênio percebe-se que a menor concentração do estudo, com 10 mmol·L⁻¹ de H₂O₂ teve reação um pouco mais lenta que as demais. Nos primeiros 5 min foram obtidas degradações de 39, 53, 48 e 49% para as concentrações de 10, 13, 16 e 19 mmol·L⁻¹ do agente oxidante.

A concentração de H₂O₂ de maior degradação do RB5 foi diante de 13 mmol L⁻¹. Maiores concentrações de H₂O₂ reduziram a eficiência da reação foto-Fenton, porque acima da concentração ideal de oxidante, são produzidos mais radicais perihidroxila (•HO₂) do que radicais hidroxila (•OH), e esses radicais têm menor poder de oxidação, o que prejudica a eficiência da reação foto-Fenton (Uzunoğlu *et al.* 2019). Assim, a concentração de H₂O₂ que proporcionou na máxima degradação do RB5 do estudo foi com 13 mmol·L⁻¹, alcançando 100% de degradação do RB5 em 20 min.

4.4.7 Reciclabilidade da membrana otimizada de PVDF-MIL88A

A reciclabilidade é um parâmetro de extrema importância na avaliação de membranas fotocatalíticas. A membrana produzida e com as condições de filtração otimizadas (40 mg de MIL-88A/100 mL solução/ pH = 3/ [RB5]₀ = 5 mg·L⁻¹, H₂O₂=13 mmol·L⁻¹) foi usada em ciclos contínuos de filtração/regeneração por reação foto-Fenton, estando os resultados obtidos dispostos na Figura 39.

Figura 39 – Reciclabilidade da membrana avaliada por a) Rejeição e b) Fluxo de permeação ao longo de 12 ciclos.



Fonte:

a Autora (2025).

A membrana PVDF-MIL88A foi reutilizada ao longo de 12 ciclos de filtração/regeneração. Ao longo do estudo de reciclabilidade, a membrana obteve rejeição média de 88,08% ao longo do estudo e, no último ciclo, perdeu apenas 12,9% da capacidade de rejeição inicial. O fluxo de permeação ao longo dos 12 ciclos foi de 638,2 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ e reduziu apenas 8% do fluxo inicial.

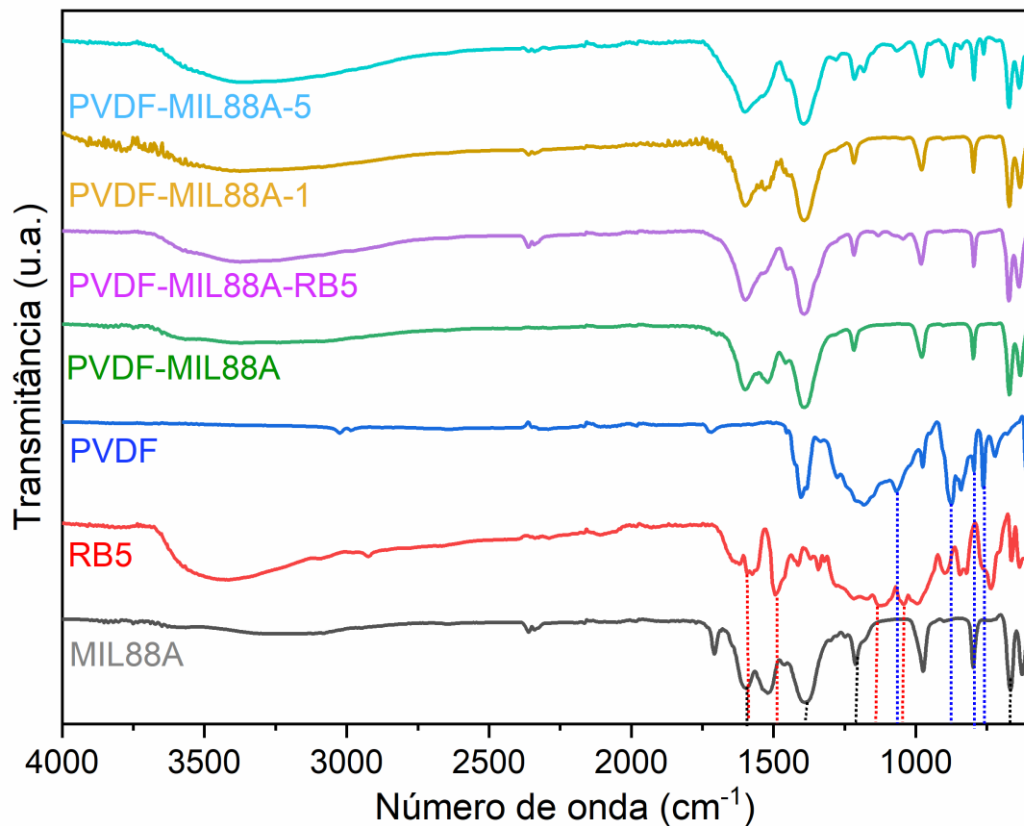
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS PVDF-MIL88A

As membranas PVDF-MIL88A foram analisadas recém preparadas, após filtração com RB5, após regeneração por reação foto-Fenton (um ciclo), e após cinco ciclos para caracterizar as modificações superficiais e compreender o processo de separação das membranas. As técnicas avaliadas foram FTIR, microscopia confocal, MEV, AFM e WCA.

4.5.1 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier

Os resultados para a análise de FTIR foram mostrados na Figura 40.

Figura 40 – Comparação dos espectros de FTIR do corante RB5, MIL-88A e das membranas PVDF, PVDF-MIL88A, PVDF-MIL88A-RB5, PVDF-MIL88A-1CICLO e PVDF-MIL88A-5CICLOS.



Fonte: a Autora (2025).

O espectro FTIR para o MIL88A apresentou as seguintes bandas de absorção: em 669 cm^{-1} relacionada à vibração da ligação Fe–O, em 1211 cm^{-1} referente ao alongamento C–O, em 1390 e 1600 cm^{-1} representando os modos de vibração simétrico e assimétrico do grupo carboxila, que é originário do ligante ácido fumárico e em 1707 cm^{-1} relativa ao alongamento assimétrico do grupamento carbonila, conforme Bagherzadeh *et al.* (2022).

Para o corante RB5 as bandas características foram obtidas em 1490 cm^{-1} correspondente ao grupo cromóforo azo –N=N–, em 1045 cm^{-1} referente à vibração do estiramento sulfonado S=O. Já em 1591 cm^{-1} foi relativo ao alongamento C–C do benzeno, em 995 , 895 e 737 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo =C–H dos anéis aromáticos e em 1126 cm^{-1} referente ao grupamento –CN– da amina aromática (Arslan-Alaton *et al.* 2023).

O espectro da membrana de PVDF apresentou bandas de absorção em 762 , 796 e 875 cm^{-1} referentes à fase α da vibração do polímero PVDF (Rabuni *et al.* 2013). Também foi observada banda em 1068 cm^{-1} referente à tensão da ligação do anel imidazol (Valizadeh *et al.* 2022), em 1068 , 1176 e 1276 cm^{-1} foram identificadas bandas relativas à vibração do grupo –

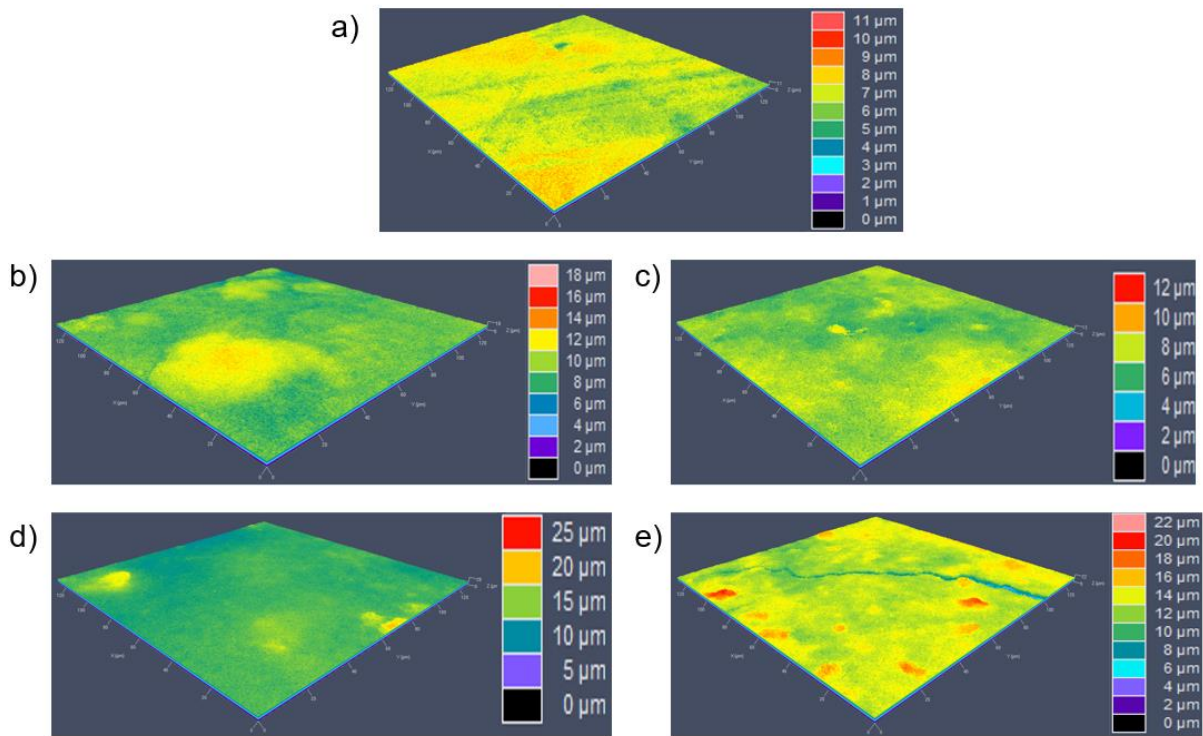
CF (Xie, Sun 2018), finalmente em 2984 e 3022 cm^{-1} estão presentes vibrações que representam vibrações de alongamento simétricas e assimétricas de C–H (Wang, Li 2021).

As amostras da membrana PVDF, MIL-88A e RB5 analisadas de forma isolada obtiveram espectros de FTIR de acordo com o relatado na literatura. As membranas fotocatalíticas após filtração, regeneração e reciclagem também foram avaliadas. A membrana PVDF-MIL88A apresentou espectro de FTIR condizente com o MIL-88A puro observado pelas bandas 632, 671, 798, 979, 1219, 1392, 1519 e 1600 cm^{-1} e não foram vistas as bandas típicas do PVDF. Esse resultado é explicado pela deposição eficaz do MIL-88A acima da membrana. A membrana PVDF-MIL88A-RB5 não mostrou espectro semelhante ao do RB5 puro, mas sim com a amostra controle de MIL88A. Isso indica que, após a filtração, as partículas de corante não formam uma torta acima do MIL88A, mas que as moléculas se depositam entre as fendas dos bastões de MIL-88A. A membrana PVDF-MIL88A-1CICLO apresentou espectro de FTIR idêntico ao da membrana PVDF-MIL88A, indicando que a regeneração foi eficiente. Por fim, a membrana PVDF-MIL88A-5CICLOS também apresentou espectro condizente com MIL-88A puro com a adição das bandas de PVDF 761 e 876 cm^{-1} , explicadas pelo desprendimento parcial da camada de MIL-88A da superfície da membrana.

4.5.2 Microscopia confocal

Foram obtidas imagens tridimensionais e parâmetros de rugosidade ao analisar membranas por microscopia confocal. As imagens são mostradas na Figura 41 e os dados de rugosidade são exibidos na Tabela 6.

Figura 41 – Imagens das membranas por microscopia confocal: a) PVDF, b) PVDF-MIL88A, c) PVDF-MIL88A-RB5, d) PVDF-MIL88A-1CICLO e e) PVDF-MIL88A-5CICLOS.



Fonte: a Autora (2025).

Tabela 6 – Parâmetros de rugosidade em micrômetros das membranas avaliadas por microscopia confocal.

Membrana	RSA (μm)	RST (μm)	RSZ (μm)	RSsk (μm)	RSku (μm)
PVDF	0,577	6,722	6,618	-0,422	3,122
PVDF-MIL88A	0,832	5,602	7,267	0,751	3,798
PVDF-MIL88A-RB5	0,574	6,977	6,457	0,153	3,091
PVDF-MIL88A-1CICLO	0,872	12,781	10,129	1,121	7,168
PVDF-MIL88A-5CICLOS	0,983	19,529	17,618	-0,736	8,042

Fonte: a Autora (2025).

Os resultados adquiridos encontrados por microscopia confocal para a membrana de PVDF (Figura 41a) mostraram em imagem de superfície uma topografia com partes azuis referente à presença de poros de filtração e parte amarelo-alaranjado respectivo a elevações decorrentes da região de picos do polímero PVDF. Sobre os parâmetros de rugosidade, $RSA < 1 \mu\text{m}$ é decorrente de uma rugosidade média baixa, $RST = 6,722 \mu\text{m}$ mostra a distância entre o maior pico e o vale mais profundo relativo à estrutura do polímero PVDF, $RSZ \approx RST$ mostra que o padrão de distância entre vales e picos se repetem, $RSsk$ negativo indica maior presença de vales devido aos poros do filtro.

A topografia da membrana PVDF-MIL88A (Figura 41b) mostra um aumento da espessura da membrana em relação à membrana PVDF devido à deposição de MIL88A em suspensão. Por consequência, os parâmetros de rugosidade RSA e RSZ aumentaram e RST diminuiu. O resultado de RSsk mostrou que membrana modificou sua estrutura devido à maior presença de picos do que de vales perceptíveis pela região em amarelo na imagem tridimensional.

A superfície da membrana PVDF-MIL88A-RB5 (Figura 41c) teve aumento da região amarela, indicando aumento da espessura da membrana em sua topografia em relação à membrana PVDF-MIL88A. Também apresentou redução dos parâmetros RSA, RSZ, RSWsk e RSkU devido ao preenchimento da região entre vales e picos por moléculas de RB5 tornando a membrana mais lisa e uniforme.

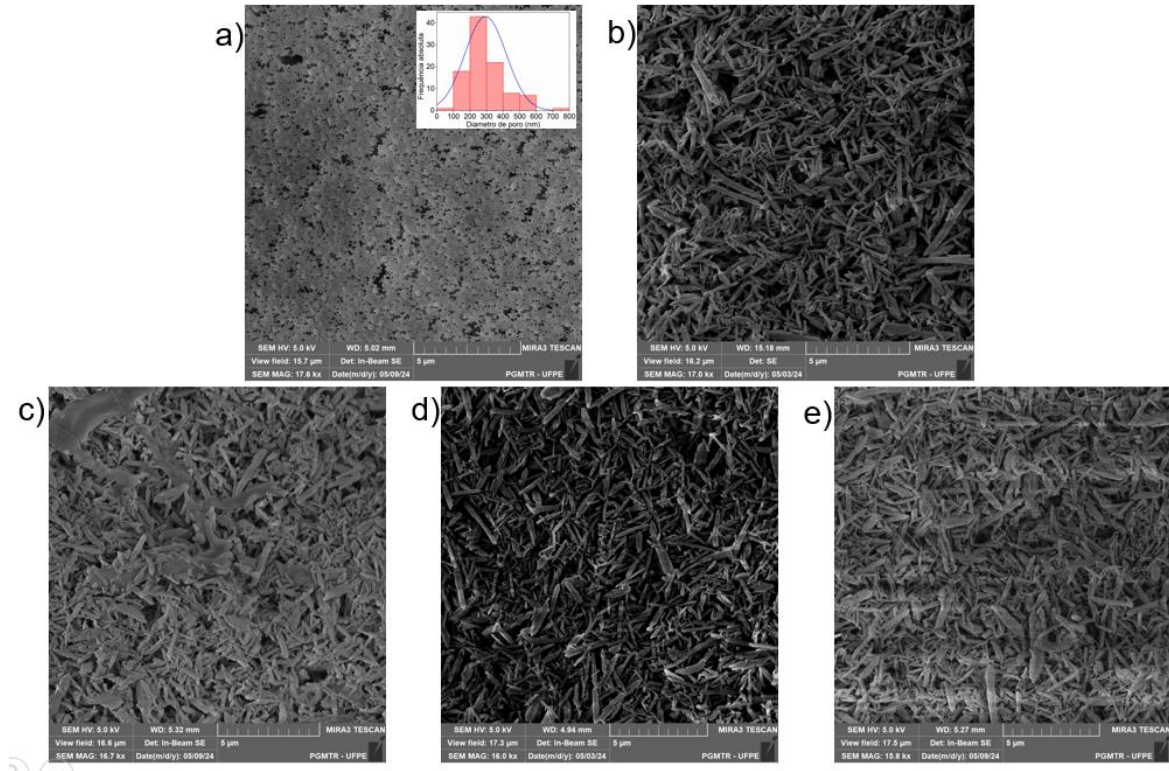
Após o processo de regeneração por foto-Fenton a superfície da membrana PVDF-MIL88A-1CICLO (Figura 41d) reduziu as partes mais altas (cor amarela) e voltou a ter regiões mais baixas (na cor verde) por causa da mineralização da camada de moléculas de RB5. Comparando os padrões de rugosidade da membrana PVDF-MIL88A com a membrana PVDF-MIL88A-1CICLO, a rugosidade média RSA da membrana regenerada foi de 0,872 μm equivalente à da membrana PVDF-MIL88A (que foi de 0,832 μm). Os valores de RST, RSZ, RSsk e RSkU aumentaram mais que o esperado, mas isso foi devido à presença de dois picos nas extremidades da amostra analisada que não representa a superfície como um todo, como mostrado na Figura 41d.

Observando a topografia da membrana PVDF-MIL88A-5CICLOS percebe-se que a membrana sofreu danos estruturais com a abertura de uma fenda em azul e ficaram mais evidentes picos de intensidade vermelha. Os parâmetros RSA, RST e RSZ foram maiores que os da membrana PVDF-MIL88A devido à lixiviação de MIL88A durante o ciclo que aumentou de forma geral a rugosidade. O parâmetro RSsk apresentou valor negativo devido à formação de uma rachadura profunda na superfície da membrana evidenciada na Figura 41e.

4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura

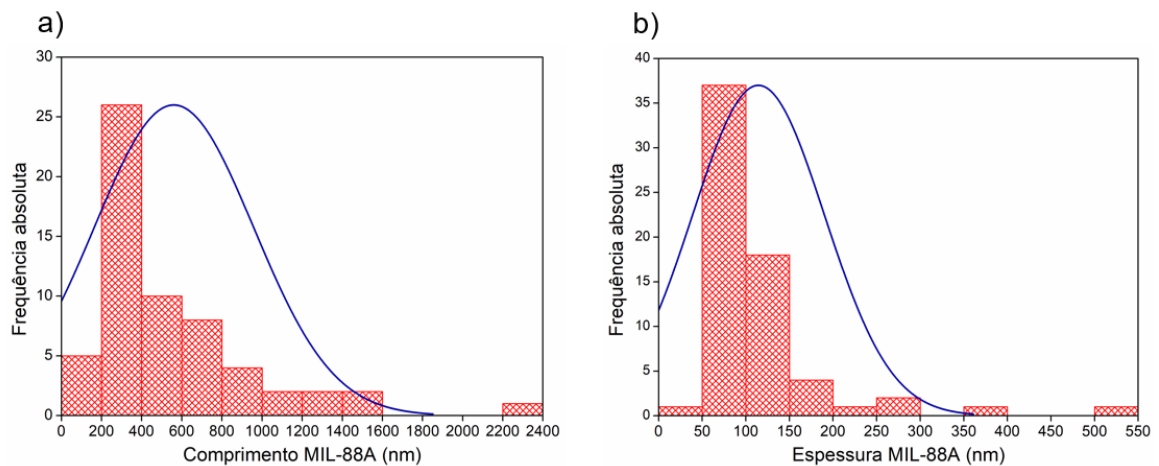
As imagens adquiridas por MEV das membranas estudadas foram mostradas na Figura 42. Também foram calculados o comprimento e espessura das estruturas de MIL-88A na Figura 43.

Figura 42 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das membranas: a) PVDF e histograma de diâmetro de poros, b) PVDF-MIL88A, c) PVDF-MIL88A-RB5, d) PVDF-MIL88A-1CICLO e e) PVDF-MIL88A-5CICLOS.



Fonte: a Autora (2025).

Figura 43 – Histograma de a) comprimento e b) de espessura dos bastões de MIL-88A da membrana PVDF-MIL88A.



Fonte: a Autora (2025).

A imagem fornecida por MEV da membrana de PVDF (controle) exibe a trama do polímero de PVDF com buracos referentes aos poros do filtro da membrana. Foi aferido o diâmetro de 100 poros dessa imagem (Figura 42a) e foi verificada maior incidência de poros

entre 200-300 nm, esse resultado confere com as informações do fabricante que diz que a membrana tem 0,22 μm , ou seja, 220 nm.

A imagem referente à membrana PVDF-MIL88A (Figura 42b) revelou que a morfologia do MOF tipo MIL88A foi em formato *rodlike*, esse resultado foi condizente com o esperado para MIL-88A sintetizado por via hidrotermal. Além disso, foi verificada alta densidade de bastões distribuídos de forma aleatória sobre a superfície da membrana de PVDF. Ainda analisando essa imagem foram medidos o comprimento e espessura de 60 bastões de MIL-88A, resultando na Figura 43.

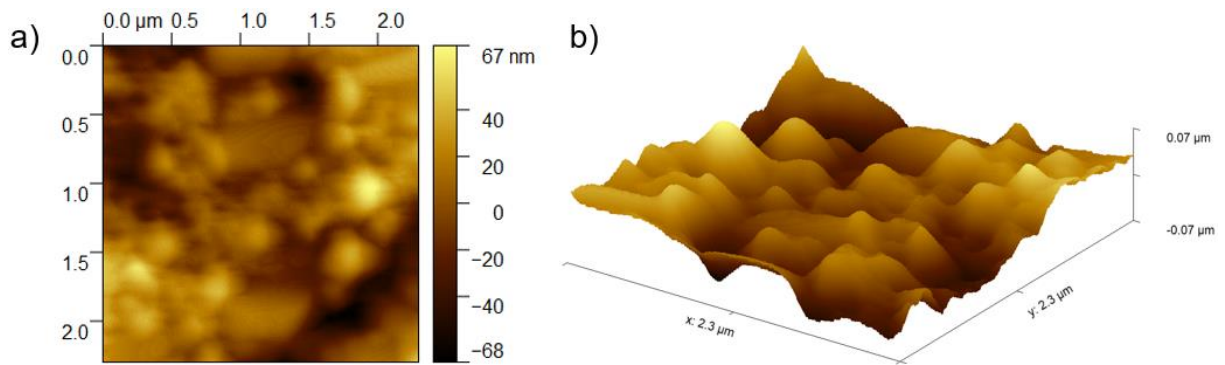
Analisando o histograma da Figura 43a, percebe-se maior concentração dos dados à esquerda, esse padrão indica que a maior parte dos bastões é atribuída a comprimentos menores. A maior frequência observada para comprimento está entre 200-400 nm. Bastões de comprimento maiores que o intervalo modal são raros e isso é notório pela cauda mais longa à direita. A Figura 43b mostra histograma de espessura dos bastões com uma assimetria positiva, com intervalo modal entre 50-100 nm. Espessuras entre 100-150 nm também são significativas e valores maiores mais pouco frequentes. A razão de aspecto do MIL-88A foi de (diâmetro:comprimento) = 114:562.

A membrana PVDF-MIL88A-RB5 (Figura 42c) apresentou imagem semelhante a obtida por PVDF-MIL88A porque não foi possível observar deposição do corante RB5, levando em consideração que seu diâmetro cinético é de 2,99 nm x 0,875 nm (Komatsu *et al.* 2021), é impossível de ser detectado por essa técnica. A imagem de MEV da membrana PVDF-MIL88A-1CICLO (Figura 42d) mostrou que, após a reação de regeneração, que faz uso do oxidante H_2O_2 , não afetou a morfologia do MIL-88A. Adicionalmente, após os 5 ciclos de filtração/regeneração, a membrana PVDF-MIL88A-5CICLOS (Figura 42e) também não sofreu modificações na sua topografia e nem os bastões tiveram alterações morfológicas.

4.5.4 Microscopia de força atômica

A caracterização das amostras de membranas por AFM foi feita obtendo imagens bi e tridimensionais, além de informação da rugosidade média da área estudada. O resultado para a membrana PVDF encontra-se na Figura 44.

Figura 44 – Imagens de AFM: a) bidimensionais e b) tridimensionais da membrana PVDF.

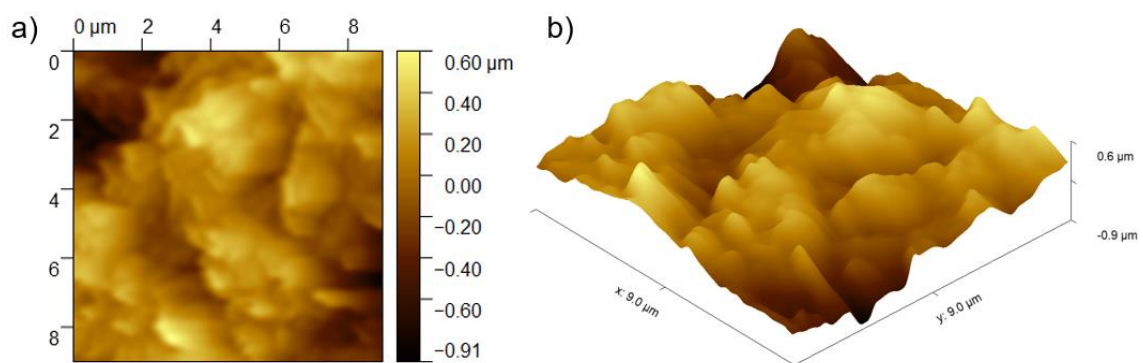


Fonte: a Autora (2025).

Na imagem bidimensional (Figura 44a) percebe-se a presença de grânulos arredondados característicos do polímero PVDF. Na imagem tridimensional (Figura 44b) nota-se padrão repetitivo de picos e vales na membrana polimérica. Os picos são as estruturas do PVDF e os vales são correspondentes aos poros do filtro ($0,22 \mu\text{m}$). A rugosidade média (S_a) da área analisada foi de $0,0125 \mu\text{m}$. O padrão para a membrana de PVDF encontrada está de acordo com os trabalhos de (Azzian *et al.* 2024) e (Lin *et al.* 2022).

Após a deposição de MIL-88A sobre a membrana de PVDF foi observada mudança na topografia da amostra (Figura 45).

Figura 45 – Imagens de AFM a) bidimensionais e b) tridimensionais da membrana PVDF-MIL88A.

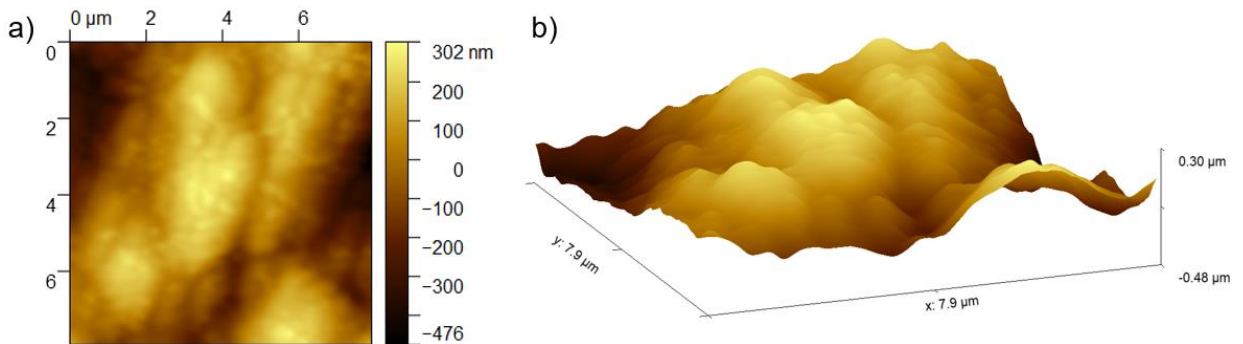


Fonte: a Autora (2025).

Na imagem bidimensional (Figura 45a) notam-se bastões da MOF MIL-88A dispersos de maneira aleatória. Na imagem tridimensional é verificada a presença de picos em posição diagonal característico dos bastões da MOF MIL-88A. Esse resultado corrobora as imagens de MEV (Figura 45b), nas quais foi vista a distribuição de bastões de diferentes tamanhos de forma desordenada sobre a membrana. A rugosidade dessa amostra foi de $S_a = 0,162 \mu\text{m}$, esse resultado teve aumento expressivo em relação à rugosidade da amostra anterior ($S_a = 0,0125$

μm) devido à camada formada de bastões sobre os picos/vales da membrana de PVDF. O padrão para a membrana de PVDF-MIL88A analisada está de acordo com os trabalhos de Zheng *et al.* (2023) e Xie *et al.* (2020). A amostra de membrana após a filtração de corante RB5 (Figura 46) obteve resultado de topografia diferente da membrana PVDF-MIL88A.

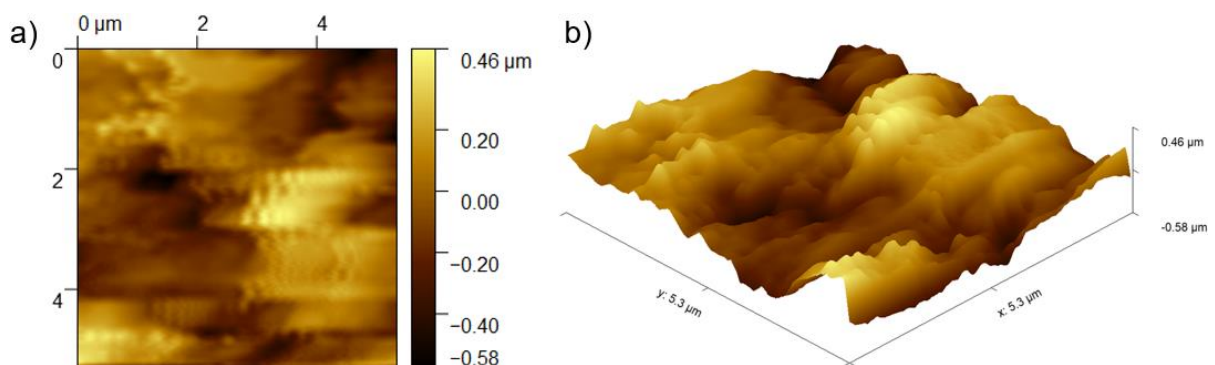
Figura 46 – Imagens de AFM a) bidimensionais e b) tridimensionais da membrana PVDF-MIL88A-RB5.



Fonte: a Autora (2025).

A imagem bidimensional (Figura 46a) mostra que a amostra analisada está mais preenchida devido à fixação de moléculas de RB5 entre as fendas dos bastões de MIL-88A. A imagem tridimensional (Figura 46b) mostra o padrão de picos mais alargados e redução da presença de vales, comprovando o preenchimento dos microcanais. Conseqüentemente, a rugosidade dessa membrana reduziu de 0,162 para 0,111 μm . Não foram encontrados trabalhos com a mesma abordagem para fazer comparação. Resultado das membranas após a regeneração é mostrado na Figura 47.

Figura 47 – Imagens de AFM a) bidimensionais e b) tridimensionais da membrana PVDF-MIL88A-1CICLO.

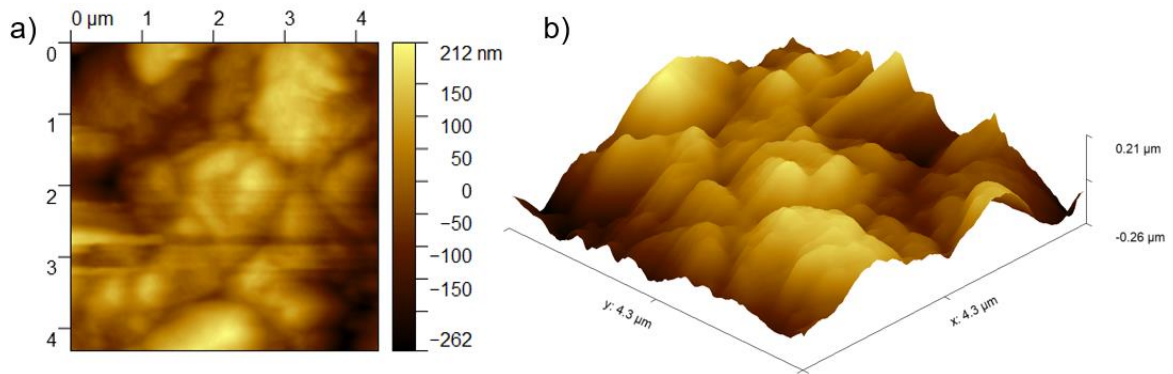


Fonte: a Autora (2025).

As imagens bi e tridimensionais (Figura 47) mostram que, após a regeneração por foto-Fenton heterogêneo a membrana volta a ter seus vales e fendas desobstruídos e ao padrão de

picos mais pontiagudos, a rugosidade da amostra volta a subir para $S_a = 0,160 \mu\text{m}$, resultado compatível com a Figura 45b. Resultados para 5 reciclos são exibidos na Figura 48.

Figura 48 – Imagens de AFM a) bidimensionais e b) tridimensionais da membrana PVDF-MIL88A-5CICLOS.



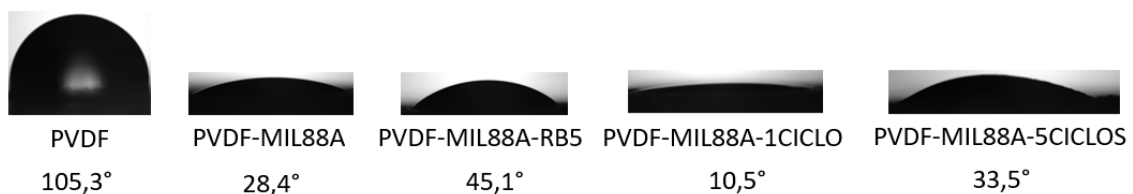
Fonte: a Autora (2025).

Após os reciclos, a membrana mantém seu padrão de picos amontoados sem mudança de padrão topográfico, esse resultado também corrobora o de MEV (Figura 42e), no qual foi visto que a morfologia dos bastões não obteve modificação após o uso de peróxido durante a etapa de regeneração por reação foto-Fenton. Isso implica que o MOF se manteve estável durante o consecutivo processo de filtração/regeneração da membrana. A rugosidade da amostra foi de $S_a = 0,0632 \mu\text{m}$, menor que o padrão para PVDF-MIL88A, mas é explicada devido à área analisada ter a presença de maior número de bastões agrupados e com menor formação de vales.

4.5.5 Análise de ângulo de contato com a água

As imagens das gotas de água sobre as membranas e as medidas de ângulo de contato com as superfícies estudadas são mostradas na Figura 49.

Figura 49 – Imagens de WCA das membranas: a) PVDF, b) PVDF-MIL88A, c) PVDF-MIL88A-RB5, d) PVDF-MIL88A-1CICLO e e) PVDF-MIL88A-5CICLOS.



Fonte: a Autora (2025).

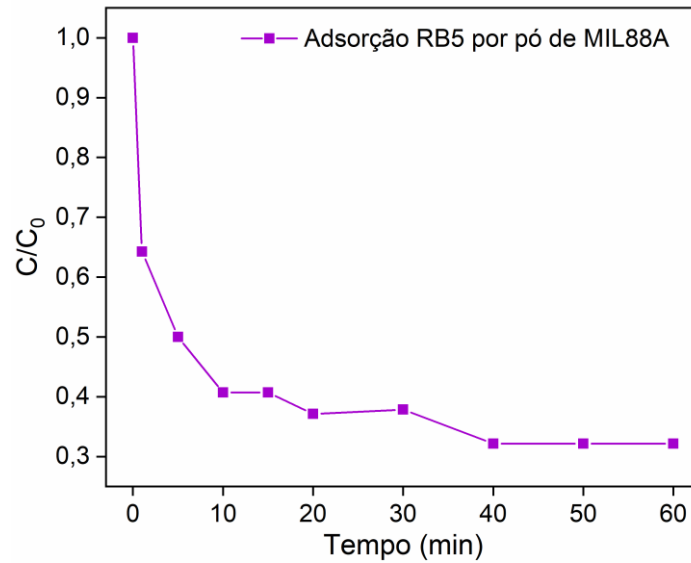
A membrana controle mostrou WCA de $105,3^\circ$, característico de uma superfície hidrofóbica ($>90^\circ$) (Norek *et al.* 2015). A adição do MIL-88A na superfície das membranas levou à redução expressiva do WCA em todas as amostras avaliadas devido a seu caráter hidrofílico. A membrana PVDF-MIL88A apresentou WCA de apenas $28,4^\circ$, já a membrana PVDF-MIL88A-RB5 mostrou WCA para $45,1^\circ$. As moléculas de RB5 possuem caráter aniônico, o MIL-88A possui ponto de carga zero $\cong 7,5$ e dessa forma, fica com a superfície carregada positivamente em pH menor que 7 (Gao *et al.* 2024). Assim, a filtração de solução de RB5 sob pH 3 promoveu uma atração eletrostática entre a membrana e o contaminante, fazendo com que a membrana se torne um pouco menos hidrofílica. Após 5 ciclos foi observado um aumento do WCA para $33,5^\circ$ explicado por algum desprendimento do MIL-88A que expõe um pouco a base de PVDF, diminuindo a hidrofilicidade.

4.6 MECANISMO DE SEPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

Em geral, os principais mecanismos responsáveis pela separação de solutos em uma matriz aquosa pelo processo de filtração de membranas são por efeito de peneira molecular (exclusão por tamanho), adsorção e por interações eletrostáticas. No presente caso, não é esperado que o mecanismo de separação seja o de exclusão por tamanho por peneira molecular, pois as moléculas de RB5 têm diâmetro cinático de $2,99 \text{ nm} \times 0,875 \text{ nm}$, sendo pequenas o bastante para atravessar através dos poros da membrana PVDF-MIL88A que são de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$. Dessa forma, a teoria de exclusão pelo tamanho é descartada, pois a alta rejeição obtida nas condições ótimas dessa pesquisa demonstra ausência de corante no filtrado.

De modo a avaliar o contributo da adsorção, foram realizados ensaios para quantificar a taxa de remoção do corante pela MOF MIL-88A dispersa em solução e utilizando o MIL-88A suportado na membrana sob as mesmas condições. O resultado para a adsorção realizada apenas com o MIL-88A disperso na solução de RB5 é mostrado na Figura 50.

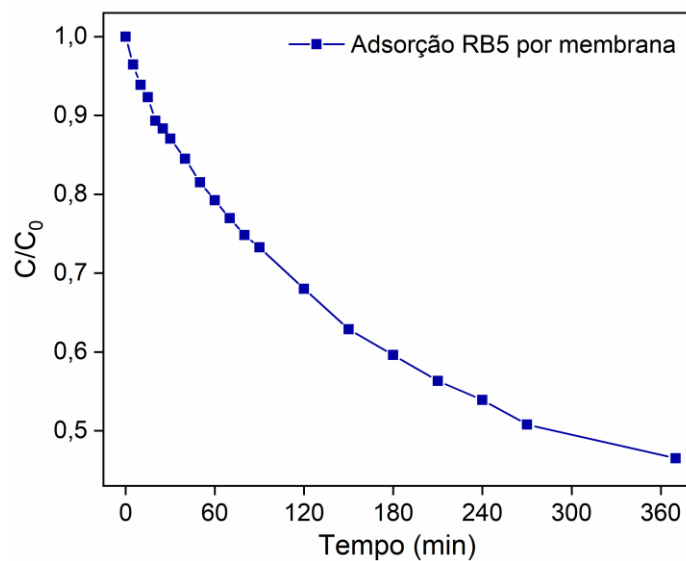
Figura 50 – Adsorção de RB5 utilizando MIL-88A disperso em solução.



Fonte: a Autora (2025).

Analisando a Figura 50 observa-se uma rápida adsorção do RB5 nos 10 min iniciais do teste contabilizando 59,3% de remoção. Após esse tempo a adsorção foi mais lenta contabilizando 67,8% após 60 min. Esse resultado era esperado devido às propriedades de alta área superficial do MIL-88A. Para se aproximar da situação real, foi avaliado também a adsorção do RB5 com o MIL-88A suportado na membrana de PVDF. A Figura 51 mostra esse resultado.

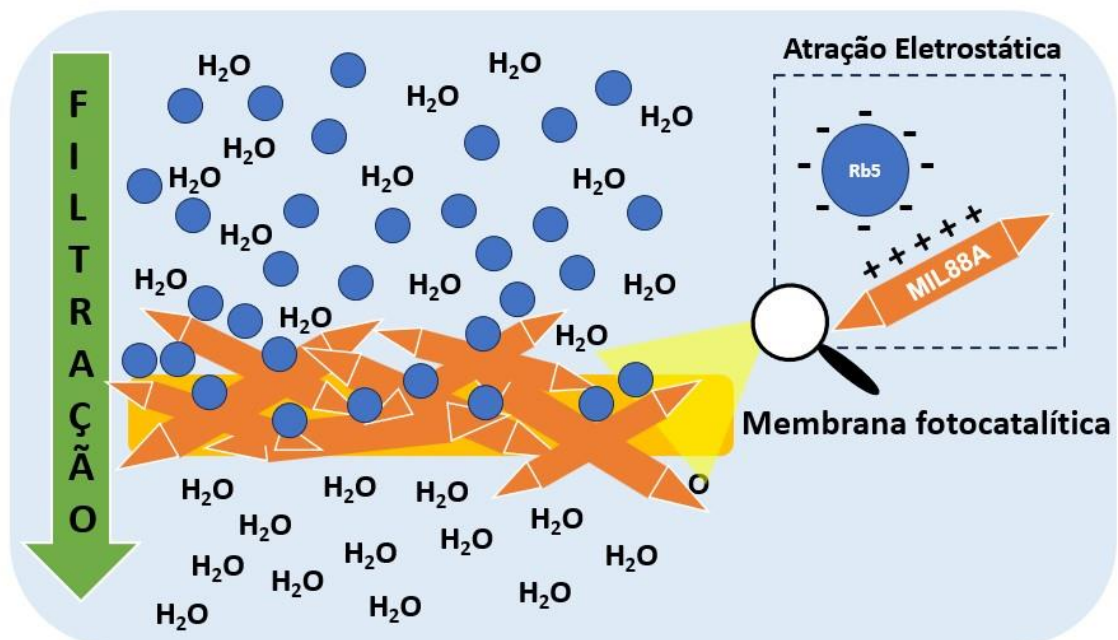
Figura 51 – Adsorção de RB5 utilizando a membrana PVDF-MIL88A.



Fonte: a Autora (2025).

Diante do resultado mostrado na Figura 51, percebe-se uma adsorção significativamente mais lenta do que quando foram utilizadas partículas de MIL-88A dispersas em solução. Em 10 min, apenas 6,1% do corante tinha sido adsorvido; em 60 min, 20,7%; e em 180 min, 40,4%. Contudo, a filtração utilizando a membrana PVDF-MIL-88A na condição ótima ocorreu em apenas 10 min. Este fato está relacionado ao processo de filtração que impõe uma diferença de pressão através da membrana, forçando a passagem da solução através da torta de MIL-88A depositada acima da membrana de PVDF. A diferença de pressão aplicada na filtração intensifica a passagem das moléculas de RB5 pelos nanocanais entre os bastões de MIL-88A da membrana pelo processo de difusão. Nesse caso, ocorre um mecanismo de restrição da difusão das moléculas de corante através do leito de bastões de MOFs. Como o RB5 está carregado negativamente por ser um corante aniônico, ele é atraído para ser adsorvido na superfície do MIL-88A que está carregada positivamente em meio ácido (ponto de carga zero = 7). Quando os bastões são saturados por moléculas de RB5, a membrana perde a sua capacidade de separação (não há mais atração eletrostática) e o corante consegue passar pelos nanocanais, contaminando o líquido permeado. O mecanismo proposto para separação do corante da água por filtração é ilustrado na Figura 52.

Figura 52 – Mecanismo de separação da membrana fotocatalítica ao longo da filtração de RB5.



Fonte: a Autora (2025).

A Figura 52 mostra que, ao longo da filtração, aplicando um gradiente de pressão, as moléculas de RB5 têm uma forte atração eletrostática pelos bastões de MIL-88A. Dessa forma,

essas moléculas são adsorvidas na membrana fotocatalítica, permitindo a passagem apenas da água limpa para o filtrado. Os resultados de caracterização das análises de FTIR, microscopia confocal, AFM e WCA também corroboram essa teoria. Outros autores também justificam a separação de corantes de água durante filtração por interação de atração-repulsão eletrostática (Wang *et al.* 2022; Zhao *et al.* 2022).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

A MOF tipo MIL-88A foi sintetizada e caracterizada com sucesso. A técnica de DRX identificou reflexões características para o MIL-88A em $2\theta = 7,4^\circ, 10,0^\circ, 13,0^\circ, 15,7^\circ$ e $19,5^\circ$, que correspondem aos planos cristalinos (010), (011), (110), (012) e (112). Por FTIR, foi identificada banda de absorção em 565 cm^{-1} relacionada à vibração da ligação Fe-O, banda em 674 cm^{-1} relacionada ao grupo carbonil e as bandas entre 1390 e 1595 cm^{-1} são referentes às vibrações simétricas e assimétricas do grupo carboxil. A análise termogravimétrica mostrou colapso na estrutura da MOF em torno de 350°C . A técnica de fotoluminescência detectou recombinação da MOF MIL-88A quando irradiada com emissão de 360 nm . As imagens de MEV confirmaram a morfologia da MOF de bastões com extremidade hexagonal. A análise de DRS UV-VIS mostrou que o MIL-88A pode ser ativado tanto na região do ultravioleta como na região do visível do espectro de radiação. A área superficial específica medida para o MIL-88A foi de $266,16\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, o volume de poro foi de $0,21\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

A membrana de celulose-MIL88A otimizada foi diante da preparação com 25 mg de MIL-88A, com essa dosagem foi obtido fluxo de permeação de $5848\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ e rejeição ao corante de $91,3\%$. Dentre os POAs utilizados para a regeneração do fluxo de permeação nas membranas, o processo mais adequado foi por reação foto-Fenton, da qual foi mineralizado o corante em 20 min com 90% de redução de COT. No estudo de reciclabilidade a membrana manteve alta rejeição e fluxo ao longo de 30 ciclos de filtração/regeneração, 97% de rejeição ao corante e mantendo 74% do fluxo inicial. A aplicação com efluente têxtil aferiu fluxo de permeação de $5378\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ e uma taxa de rejeição de corante de $60,2\%$.

A membrana PVDF-MIL88A otimizada foi preparada com 40 mg de MIL-88A filtrando 100 mL de solução de RB5 a $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em $\text{pH } 3$, a regeneração foi por reação foto-Fenton (25 min , $\text{H}_2\text{O}_2 = 13\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). A caracterização superficial dessa membrana mostrou que a regeneração foi eficaz para a membrana retornar às condições originais e que não houve modificações morfológicas nos bastões de MIL-88A mesmo após 5 ciclos de filtração/regeneração. O mecanismo de separação da membrana sugerido para o sistema estudado foi por adsorção por atração eletrostática devido à atração entre o corante aniônico (cargas negativas) com a membrana carregada com cargas positivas em meio ácido.

As membranas fotocatalíticas preparadas cumpriram a proposta principal, que era de promover a separação do corante da água e mineralizá-lo por processo de oxidação avançada.

Os avanços obtidos nesse trabalho abrem caminho para o desenvolvimento de protótipo de filtração para uso das lavanderias têxteis do agreste pernambucano.

5.2 PERSPECTIVAS

As perspectivas desse trabalho são:

- Melhorar a aderência das membranas com aglutinante natural;
- Fazer teste mecânico nas membranas preparadas;
- Avaliar a aderência das membranas;
- Aumentar a escala do tratamento;
- Fazer teste de separação em pH 5,5, natural do efluente, para esclarecimento de mecanismo;
- Fazer teste com corante reativo catiônico na mesma condição buscando diminuir a adsorção e comprovar a hipótese de mecanismo;
- Fazer teste com corante reativo catiônico em pH acima de 7, para melhorar a adsorção e comprova a hipótese de mecanismo proposto;
- Testar combinação de catalisadores para avaliar melhora de eficiência nas reações de regeneração;
- Testar outros corantes com outras propriedades e misturas.

REFERÊNCIAS

ABDEL-MONAEM, E. M., AL HARBY, N., EL BATOUTI, M., ELTAWEL, A. S. Innovative zero-valent cobalt decoration on MIL-88 A (Fe)@ β -CD for high-efficiency and reusable Cr(VI) removal. **Scientific Reports**, v. 15, n. 1, p. 4316, 2025.

ABDULRAHEEM, G., BALA, S., MUHAMMAD, S., ABDULLAHI, M. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of CI Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 102, p. 265-273, 2015.

ABIT, **Perfil do Setor**, disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>, acesso em: 26/07/2024.

ADEGOKE, K. A., OYEBAMIJI, A. K., ADEOLA, A. O., OLABINTAN, A. B., OYEDOTUN, K. O., MAMBA, B. B., BELLO, O. S. Iron-based metal-organic frameworks and derivatives for electrochemical energy storage and conversion. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 517, p. 215959, 2024.

AGUIAR, G. J. A., ALMEIDA, L. R., FERNANDES, B. S., GAVAZZA, S., SILVA, G. L., MACHADO SANTOS, S. Use of life cycle assessment as a tool to evaluate the environmental impacts of textile effluents: a systematic review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, n. 31, p. 76455-76470, 2023.

AJIT NIRANJAN, The Guardian, Temperatures 1.5C above pre-industrial era average for 12 months, data shows. Disponível em: <https://www.theguardian.com/environment/article/2024/jul/08/temperatures-1-point-5c-above-pre-industrial-era-average-for-12-months-data-shows>. Acesso em 05 de janeiro de 2025.

AKGÜN, D., DÜKKANCI, M. g-C₃N₄ supported Ag/AgCl@ MIL-88A MOF based triple composites for highly efficient diuron photodegradation under visible LED light irradiation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 51, p. 103469, 2023.

ALAKSHAR, A. A., GOHER, M. E., ABD EL-MOGHNY, M. G., EL-DEAB, M. S. Synthesis and characterization of zinc ferrite nanoparticles@ GO for the photocatalytic degradation of Methylene Blue dye under visible light. **Desalination and Water Treatment**, v. 320, p. 100676, 2024.

ALDERETE, B. L., DA SILVA, J., GODOI, R., DA SILVA, F. R., TAFFAREL, S. R., DA SILVA, L. P., PICADA, J. N. Evaluation of toxicity and mutagenicity of a synthetic effluent containing azo dye after advanced oxidation process treatment. **Chemosphere**, v. 263, p. 128291, 2021.

AMARO-GAHETE, J., KLEE, R., ESQUIVEL, D., RUIZ, J. R., JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C., ROMERO-SALGUERO, F. J. Fast ultrasound-assisted synthesis of highly crystalline MIL-88A particles and their application as ethylene adsorbents. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 50, p. 59-66, 2019.

AMETA, R., SOLANKI, M. S., BENJAMIN, S., AMETA, S. C. Photocatalysis. In: **Advanced oxidation processes for waste water treatment**. Academic Press, 2018. p. 135-175.

ANANTHI, P., HEMKUMAR, K., SUBASINI, S., PIUS, A. Improved performance of metal-organic frameworks loaded cellulose acetate based film for packaging application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 237, p. 124041, 2023.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today C**, v. 53, p. 51-59, 1999.

ANIS, S. F., LALIA, B. S., KHAIR, M., HASHAIKEH, R., HILAL, N. Electro-ceramic self-cleaning membranes for biofouling control and prevention in water treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 415, p. 128395, 2021.

ARSLAN-ALATON, I., KOBAYASHI, O., TURKUTEN, N., SORA, I. N., BEKBOLET, M. More about Persulfate-Assisted Ferrilanthanide-Mediated Photocatalysis of Textile Industry Dye Reactive Black 5: Surface Properties and Structural Assessment. **Water**, v. 15, n. 5, p. 906, 2023.

AZZIAN, M. I. M., MOHAMAD, S. F., SALLEH, W. N. W., ISMAIL, N. H., AHMAD, S. Z. N., SAZALI, M. A., GUVEN, O. Surface modification of PVDF membrane by radiation-induced admicellar polymerization of acrylamide in the presence of cationic surfactant. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 214, p. 111309, 2024.

BAGHERZADEH, E., ZEBARJAD, S. M., HOSSEINI, H. R. M., KHODAEI, A. Interplay between morphology and band gap energy in Fe-MIL-88A prepared via a high temperature surfactant-assisted solvothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 277, p. 125536, 2022.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. John Wiley & Sons, 2023.

BAKHITIAN, M., KHOSROSHAHI, N., SAFARIFARD, V. Efficient Removal of Inorganic and Organic Pollutants over a NiCo₂O₄@ MOF-801@ MIL88A Photocatalyst: The Significance of Ternary Heterojunction Engineering. **ACS omega**, v. 7, n. 47, p. 42901-42915, 2022

Banco do Nordeste, Setor têxtil – Produção, comércio internacional e perspectivas para o Brasil, nordeste, Ceará e Pernambuco em 2021. **Caderno setorial ETENE**, ano 6, nº185, 2021.

Brasil de fato, **Costureiras denunciam problemas de saúde e precarização em maior polo têxtil do Nordeste**, disponível em: <https://www.brasildefato.com.br/2024/08/13/costureiras-denunciam-problemas-de-saude-e-precarizacao-em-maior-polo-textil-do-nordeste-nao-aceitam-essa-palavra-mas-e-escravidao>. Acesso 10/01/2025.

BENKHAYA, S.; M'RABET, S.; EL HARFI, A. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. **Heliyon**, v. 6, n. 1, 2020.

BI, F., ZHOU, B., LI, R., DU, R., ZHENG, Z., ZHAO, L., DONG, X. Synthesis of novel ZnO/NiFe₂O₄ heterostructures photocatalysts for photocatalytic and photo-Fenton removal of dyes. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 36, n. 1, p. 78, 2025.

BILAL, M., JAVED, K., ABBAS, N., MAHMOOD, S., IQBAL, S., ALOTAIBI, K. M., ALSHALWI, M. Designing of stable copper ferrite-doped metal–organic framework heterostructure for improved visible light-induced photodegradation of 4-nitrophenol in water. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1-14, 2024.

BISWAS, A. K., TORTAJADA, C. Water crisis and water wars: myths and realities. **International Journal of Water Resources Development**, 35(5), 727-731, 2019. <https://doi.org/10.1080/07900627.2019.1636502>

BOLAN, S., PADHYE, L. P., JASEMIZAD, T., GOVARTHANAN, M., KARMEGAM, N., WIJESKARA, H., BOLAN, N. Impacts of climate change on the fate of contaminants through extreme weather events. **Science of The Total Environment**, v. 909, p. 168388, 2024.

BURNETT, A. "O ponto de mutação" da Sulanca no Agreste de Pernambuco. **História Oral**, v. 17, n. 2, 2014.

CETESB, **Fundamentos do controle de poluição de águas**. São Paulo, novembro de 2018.

CHAMEH, B., MORADI, M., HAJATI, S., HESSARI, F. A., KIANI, M. A. Morphology control of Ni doped rod like MIL-88A derived FeS₂ embedded in nitrogen-rich carbon as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. **Journal of Molecular Structure**, v. 1237, p. 130329, 2021.

CHAVEANGHONG, S., KOBKEATTHAWIN, T., TRAKULMUTUTA, J., AMORNSAKCHAI, T., KAJITVICHYANUKUL, P., SMITH, S. M. Photocatalytic removal of 2-chlorophenol from water by using waste eggshell-derived calcium ferrite. **RSC advances**, v. 13, n. 26, p. 17565-17574, 2023.

CHEN, L., WANG, F., ZHANG, J., WEI, H., DANG, L. Integrating g-C₃N₄ nanosheets with MOF-derived porous CoFe₂O₄ to form an S-scheme heterojunction for efficient pollutant degradation via the synergy of photocatalysis and peroxymonosulfate activation. **Environmental Research**, v. 241, p. 117653, 2024.

CHEN, C., CHEN, L., ZHU, X., CHEN, B. Graphene nanofiltration membrane intercalated with AgNP@ g-C₃N₄ for efficient water purification and photocatalytic self-cleaning performance. **Chemical Engineering Journal**, 441, 136089, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136089>

CHEN, M., SONG, Q., LI, Z., BAI, W., XU, M., LI, X., WANG, Y. COFs functionalized self-cleaning loose nanofiltration membranes for efficient dye/salt separation. **Desalination**, v. 593, p. 118206, 2025.

CHEN, X., LI, A., WU, J., CHENG, J., SHA, D., SUN, Y., CHEN, G. In-situ growth coating of MIL-88/100 (Fe) on carbon cloth for adsorption and photocatalytic degradation of Methylene Blue. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 683, p. 133009, 2024.

CHEN, W., DU, L., WU, C. Hydrothermal synthesis of MOFs. In: **Metal-organic frameworks for biomedical applications**. Woodhead Publishing, 2020. p. 141-157.

COELHO, L. L., WILHELM, M., HOTZA, D., DE FÁTIMA PERALTA MUNIZ MOREIRA, R. Oily wastewater treatment by photocatalytic membranes: a review. **Environmental Technology Reviews**, v. 13, n. 1, p. 96-120, 2024.

COELHO, L. L., VIEIRA, J. D. S., HISSANAGA, A. M., ROSSETI, M., WILHELM, M., HOTZA, D., DE AND FÁTIMA PERALTA MUNIZ MOREIRA, R. Photocatalytic and antifouling performance of titania-coated alumina membranes produced using a facile sol-gel dip-coating approach. **Environmental Technology**, v. 45, n. 23, p. 4750-4765, 2024.

COSTA, G.; CANGERANA, F. Estudo do processo oxidativo avançado como uma alternativa tecnológica e eficaz no tratamento de efluentes. **Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura**, v. 19, p. 63-84, 2016.

CUI, Y., WANG, Z., ZHENG, J., LI, B., YAN, Y., MENG, M. Fabrication of silver vanadate quantum dots/reduced graphene oxide/graphitic carbon nitride Z-scheme heterostructure modified polyvinylidene fluoride self-cleaning membrane for enhancing photocatalysis and mechanism insight. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 614, p. 677-689, 2022.

CUI, F., HUA, D., CHENG, X., LUO, C., HE, J., ZHOU, Y., ZHAN, G. Design of ternary GO@AgNPs@g-C₃N₄ membranes for efficient dye removals in integrated photocatalysis-filtration reactors. **Separation and Purification Technology**, v. 356, p. 129930, 2025.

ÇALIK, Ç., ÇİFÇİ, D. İ. Comparison of kinetics and costs of Fenton and photo-Fenton processes used for the treatment of a textile industry wastewater. **Journal of environmental management**, v. 304, p. 114234, 2022.

DĄBROWSKA, J., ORELLANA, A. E. M., KILIAN, W., MORYL, A., CIELECKA, N., MICHAŁOWSKA, K., WŁÓKA, A. Between flood and drought: How cities are facing water surplus and scarcity. **Journal of Environmental Management**, v. 345, p. 118557, 2023.

DINDAS, G. B., KOSEOGLU-IMER, D. Y., YATMAZ, H. C. A novel Fe/HNT visible light-driven heterogeneous photocatalyst: Development as a semiconductor and photocatalytic application. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 32, n. 3, p. 273-281, 2022.

DOLTSHAH, M., ZINATIZADEH, A. A., ZINADINI, S., ZANGENEH, H., AZIZI, S., ABDULGADER, M., MAAZA, M. Enhancement in performance and self-cleaning properties of PES membrane surface tailored by modified TiO₂. **Journal of Applied Research in Water and Wastewater**, v. 9, n. 2, p. 147-153, 2022.

DOJČINOVIĆ, B., ROGLIĆ, G., OBRADOVIĆ, B. M., KURAICA, M. M., TOSTI, T., MARKOVIĆ, M., MANOJLOVIĆ, D. Decolorization of Reactive Black 5 using a dielectric barrier discharge in the presence of inorganic salts. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 77, n. 4, p. 535-548, 2012.

DUAN, C., CHE, S., TIAN, G., CHE, Y., NIE, X., DAI, L. Mussel-inspired polydopamine and Zr-porphyrin MOF co-decoration of a cellulose paper-based composite membrane for efficient photoreduction of Cr (VI) and photothermal antibacterial in wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 353, p. 128255, 2025.

DUTTA, S., ADHIKARY, S., BHATTACHARYA, S., ROY, D., CHATTERJEE, S., CHAKRABORTY, A., RAJAK, P. Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. **Journal of Environmental Management**, v. 353, p. 120103, 2024.

EMBRAPA, **Onde está a água no planeta Terra?** Disponível em: https://www.embrapa.br/contandociencia/agua//asset_publisher/EljjNRSeHvoC/content/vamos-economizar-agua-/1355746?inheritRedirect=false, acesso em 15/07/2024.

ESTY, D. C.; WINSTON, A. **Green to gold: How smart companies use environmental strategy to innovate, create value, and build competitive advantage.** John Wiley & Sons, 2009.

FATAHI, F., FARHADI, S., ZABARDASTI, A., MAHMOUDI, F. H3PW12O40/MIL-88A (Fe)/MIL-88B (Fe)/NiFe₂O₄ nanocomposite: A new magnetic sorbent based on MOF/MOF hybrid coupled with PW12O40³⁻-polyanions for efficient removal of hazardous antibiotics and dyes from water. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 162, p. 112231, 2024.

FIGUEIREDO, F. F., DE SOUZA FREITAS, T. K. F., DIAS, G. G., GERALDINO, H. C. L., SCANDELAI, A. P. J., VILVERT, A. J., GARCIA, J. C. Textile-effluent treatment using Aloe vera mucilage as a natural coagulant prior to a photo-Fenton reaction. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 429, p. 113948, 2022.

FREITAS, E. **Gigante no Agreste de PE: Polo de Confecções garante renda e emprego para mais de 24 mil pequenos empreendedores.** <https://g1.globo.com/pe/caruaru-regiao/noticia/2023/05/29/gigante-no-agreste-de-pe-polo-de-confeccoes-garante-renda-e-emprego-para-mais-de-24-mil-pequenos-emprededores.ghtml>. Acesso dia 05-01-2025.

FU, H., SONG, X. X., WU, L., ZHAO, C., WANG, P., WANG, C. C. Room-temperature preparation of MIL-88A as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of rhodamine B and bisphenol a under visible light. **Materials Research Bulletin**, v. 125, p. 110806, 2020.

FUNDAJ – Fundação Joaquim Nabuco, **Colapso dos rios brasileiros: mortos ou na UTI.** Disponível em: <https://www.gov.br/fundaj/pt-br/destaques/observa-fundaj-itens/observa-fundaj/revitalizacao-de-bacias/colapso-dos-rios-brasileiros-mortos-ou-na-uti>. Acesso 13/01/2025.

GAMARRA-GÜERE, C. D., DIONISIO, D., SANTOS, G. O. S., LANZA, M. R. V., DE JESUS MOTHEO, A. Application of Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes for the methylparaben degradation: A comparative study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 106992, 2022.

GAO, J., MA, S., XU, M., YUAN, M., LI, J., XUE, J., WANG, M. Photo-Fenton superwetable NiFe₂O₄/TA/PVDF composite membrane for organic pollutant degradation with successively oil-in-water separation. **Chemosphere**, v. 286, p. 131705, 2022.

GAO, M., LI, B., LIU, J., HU, Y., CHENG, H. Adsorption behavior and mechanism of modified Fe-based metal-organic framework for different kinds of arsenic pollutants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 654, p. 426-436, 2024.

GHALY, H. A., SOUAYA, E. R., ALLAM, N. K., EL-DEEN, A. G. Constructing of FeNi₃ nano-necklaces intercalated 3D graphene as an efficient and robust heterogeneous catalyst for photo-Fenton degradation of hazardous organic pollutants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 681, p. 132704, 2024.

GHARANI, M., BAHARI, A., GHASEMI, S. MOF-derived MoS₂@ Co₃S₄ nanoparticles modified with Ag as efficient sensor for glucose determination. **Synthetic Metals**, v. 293, p. 117252, 2023.

GHERNAOUT, D., ELBOUGHDIRI, N., GHAREBA, S. Fenton technology for wastewater treatment: dares and trends. **Open Access Library Journal**, v. 7, n. 1, p. 1-26, 2020.

GOH, P. S.; ISMAIL, A. F. A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. **Desalination**, v. 434, p. 60-80, 2018.

GUIMOND, J. A., MOHAMMED, A. A., WALVOORD, M. A., BENSE, V. F., KURYLYK, B. L. Sea-level rise and warming mediate coastal groundwater discharge in the Arctic. **Environmental Research Letters**, v. 17, n. 4, p. 045027, 2022.

GÜRSES, A., AÇIKYILDIZ, M., GÜNEŞ, K., GÜRSES, M. S., GÜRSES, A., AÇIKYILDIZ, M., GÜRSES, M. S. Dyes and pigments: their structure and properties. **Dyes and pigments**, p. 13-29, 2016.

GUASTAFERRO, M., VAIANO, V., BALDINO, L., CARDEA, S., REVERCHON, E. Production of Photocatalytic Membranes by Supercritical Phase Inversion for the Removal of Antibiotics from Waste-Water. **Chemical Engineering Transactions**, v. 110, p. 7-12, 2024.

HASI, Q. M., YU, J., GUO, Y., HU, S., JIANG, S., XIAO, C., CHEN, L. Study on photocatalytic degradation and antibacterial properties of conjugated microporous polymers/TiO₂ composite membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 679, p. 811-823, 2025.

HAARSTRICK, A., BAHADIR, M. (2022). Water and its Global Meaning. In *Water and Wastewater Management: Global Problems and Measures* (pp.3-14). Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-95288-4_1

HARIKRISHNAN, L.; RAJARAM, A. Constructive Z-scheme interfacial charge transfer of a spinel ferrite-supported g-C₃N₄ heterojunction architect for photocatalytic degradation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 976, p. 172987, 2024.

HEMKUMAR, K., ANANTHI, P., PIUS, A. Enhanced photocatalytic activity of MIL-88 a impregnated with Ag₃PO₄/GCN for the degradation of diclofenac sodium. **Materials Science and Engineering: B**, v. 292, p. 116453, 2023

HENG, S., LU, X., SONG, Y., LIU, Z., HU, L., LIU, Y., ZHEN, G. Oxygen vacancies in Z-scheme r-MIL-88A/OV-BiOBr heterojunctions enhance photo-Fenton degradation of chloroquine phosphate: Mechanisms insight, DFT calculations, degradation pathways and toxicity assessment. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 190, p. 172-187, 2024.

HMOUDAH, M., EL-QANNI, A., TESSER, R., ESPOSITO, R., PETRONE, A., JUNG, O. S., DI SERIO, M. Assessment of the robustness of MIL-88A in an aqueous solution: Experimental and DFT investigations. **Materials Science and Engineering: B**, v. 288, p. 116179, 2023.

HISAINDEE, S.; MEETANI, M. A.; RAUF, M. A. Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 49, p. 31-44, 2013.

HU, D., CHEN, Y., PAN, S., FU, H., LIU, C., MA, R., LIN, Y. TiO₂/CNC interlayer assisted photocatalytic nanofiltration membrane for enhanced self-cleaning performance. **Separation and Purification Technology**, v. 359, p. 130799, 2025.

HUANG, J., HU, J., SHI, Y., ZENG, G., CHENG, W., YU, H., YI, K. Evaluation of self-cleaning and photocatalytic properties of modified g-C₃N₄ based PVDF membranes driven by visible light. **Journal of colloid and interface science**, v. 541, p. 356-366, 2019.

HUANG, C., ZHOU, S., HSIAO, W. Multifunctional TiO₂/MIL-100 (Fe) to conduct adsorption, photocatalytic, and heterogeneous photo-Fenton reactions for removing organic dyes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 158, p. 104850, 2024.

IBRAHIM, S. M.; NAGHMASH, M. A.; EL-MOLLA, S. A. Synthesis and application of nanohematite on the removal of carcinogenic textile remazol red dye from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 180, p. 370-386, 2020.

IKI, N., NAKANE, R., MASUYA-SUZUKI, A., OZAWA, Y., MARUOKA, T., IIYAMA, M., AOKI, I. MRI Contrasting Agent Based on Mn-MOF-74 Nanoparticles with Coordinatively Unsaturated Sites. **Molecular Imaging and Biology**, p. 1-9, 2023.

JÁCOME, A. **Professor e perito ambiental demonstra preocupação em torno da poluição do rio Ipojuca, em Caruaru: 'aumentou em 25 vezes'** <https://g1.globo.com/pe/caruaru-regiao/noticia/2022/03/22/professor-e-perito-ambiental-demonstra-preocupacao-em-torno-da-poluicao-do-rio-ipojuca-em-caruaru-aumentou-em-25-vezes.ghtml> Acesso dia 05-01-2025.

JAFRI, N. N. M., JAAFAR, J. Dip coating technique. In: **Advanced Ceramics for Photocatalytic Membranes**. Elsevier, 2024. p. 101-127.

JEONG, H., LEE, J. 3D-Superstructured Networks Comprising Fe-MIL-88A Metal-Organic Frameworks Under Mechanochemical Conditions. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2019, n. 42, p. 4597-4600, 2019.

JIANG, Y., SUN, A., HUANG, X., WANG, J. Study on the crystal structure and magnetic properties of Zn-Cu-Co nano ferrite doped with Yb³⁺. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 931, p. 167527, 2023.

KARKI, S., HAZARIKA, G., YADAV, D., INGOLE, P. G. Polymeric membranes for industrial applications: Recent progress, challenges and perspectives. **Desalination**, v. 573, p. 117200, 2024.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676-4697, 2018.

KHAN, I. A., BAIG, N., FALATH, W., ALJUNDI, I. Photo-stimulated self-cleaning oxidized g-C₃N₄-polypyrrole composite membrane for fractionating EBT dyes from salts and separating oil-in-water emulsions. **Separation and Purification Technology**, v. 359, p. 130680, 2025.

KHAN, AAMIR; KHAN, SHER JAMAL. 5 Theory of Membranes. **Membrane Technologies for Heavy Metal Removal from Water**, p. 79, 2024.

KHANDELWAL, G., RAJ, N. P. M. J., VIVEKANANTHAN, V., KIM, S. J. Biodegradable metal-organic framework MIL-88A for triboelectric nanogenerator. **Isience**, v. 24, n. 2, 2021.

KISHOR, R., PURCHASE, D., SARATALE, G. D., SARATALE, R. G., FERREIRA, L. F. R., BILAL, M., BHARAGAVA, R. N. Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105012, 2021.

KOMATSU, J. S., MOTTA, B. M., TIBURCIO, R. S., PEREIRA NETO, A. M., DE PAPE, P. W., MANDELLI, D., CARVALHO, W. A. Iron Nitrate Modified Cotton and Polyester Textile Fabric Applied for Reactive Dye Removal from Water Solution. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, p. 964-977, 2021.

KUSWORO, T. D., YULFARIDA, M., KUMORO, A. C., SUMARDIONO, S., DJAENI, M., KURNIAWAN, T. A., BUDIYONO, B. A highly durable and hydrophilic PVDF-MoS₂/WO₃-PVA membrane with visible light driven self-cleaning performance for pollutant-burdened natural rubber wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 2, p. 109583, 2023.

LABVIRTUAL, disponível em:
http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=57&Itemid=206#1. Acesso em 08/08/2024.

LAI, K. C., LEE, L. Y., HIEW, B. Y. Z., YANG, T. C. K., PAN, G. T., THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S., GAN, S. Utilisation of eco-friendly and low cost 3D graphene-based composite for treatment of aqueous Reactive Black 5 dye: Characterisation, adsorption mechanism and recyclability studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 114, p. 57-66, 2020.

LENG, X., ZENG, J., YANG, M., LI, C., VATTIKUTI, S. P., CHEN, J., KO, T. J. (2023). Bimetallic Ni-Co MOF@ PAN modified electrospun separator enhances high-performance lithium-sulfur batteries. **Journal of Energy Chemistry**, v. 82, p. 484-496, 2023.

LI, N., DU, H., TAN, M., YANG, L., XUE, B., ZHENG, S., WANG, Q. Construction of Z-scheme CuBi₂O₄/MIL-88A (Fe) heterojunctions with enhanced LED light driven photocatalytic Cr (VI) reduction and antibacterial performance. **Applied Surface Science**, v. 614, p. 156249, 2023.

LI, C., SUN, T., YI, G., ZHANG, D., ZHANG, Y., LIN, X., LIU, J., SGI, Z., LIN, Q. Fabrication of a Ag/CNQDs/g-C₃N₄-PVDF photocatalytic composite membrane with excellent photocatalytic and self-cleaning properties. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108488, 2022.

LI, M., LI, C., CHUNRUI, Z., LI, T., JIANG, J., HAN, Z., DONG, S. Citric acid-modified MIL-88A (Fe) for enhanced photo-Fenton oxidation in water decontamination. **Separation and Purification Technology**, v. 308, p. 122945, 2023.

LI, N., WANG, W., ZHU, L., CUI, W., CHEN, X., ZHANG, B., ZHANG, Z. A novel electro-cleanable PAN-ZnO nanofiber membrane with superior water flux and electrocatalytic properties for organic pollutant degradation. **Chemical Engineering Journal**, 421, 127857. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127857>

LI, X., YU, Z., SHAO, L., FENG, X., ZENG, H., LIU, Y., LONG, X., ZHU, X. Self-cleaning photocatalytic PVDF membrane loaded with NH₂-MIL-88B/CDs and Graphene oxide for MB separation and degradation. **Optical Materials**, v. 119, p. 111368, 2021.

LI, N., WANG, W., ZHU, L., CUI, W., CHEN, X., ZHANG, B., ZHANG, Z. A novel electro-cleanable PAN-ZnO nanofiber membrane with superior water flux and electrocatalytic properties for organic pollutant degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 421, p. 127857, 2021.

LI, X., WANG, Q., GUO, S., HE, C., MAO, H., MENG, X., ZHENG, T. Ultrasonic assisted in-situ synthesis of photocatalytic ZnO on PVDF membrane surface for fouling degradation. **Journal of Membrane Science**, v. 715, p. 123450, 2025.

LI, H., WU, R., JI, J., LIU, Y., ZHAO, J., SAHAR, S., ZEB, A. Efficient CeO₂/ZnO heterojunction for enhanced heterogeneous photocatalytic application. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 171, p. 113553, 2025.

LI, J., YOU, J., WANG, Z., ZHAO, Y., XU, J., LI, X., ZHANG, H. Application of α -Fe₂O₃-based heterogeneous photo-Fenton catalyst in wastewater treatment: a review of recent advances. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108329, 2022.

LI, X., WANG, T., ZHANG, G., WEN, X., MA, X., XIE, G., ZHANG, L. A multi-layer structure β -FeOOH@GO/AgNWs membrane with robust photo-Fenton self-cleaning property for high-efficiency wastewater remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 115063, 2024.

LI, Y. X., LI, P., WU, Y. Z., XU, Z. L., HUANG, M. L. Preparation and antifouling performance of thin inorganic ultrafiltration membrane via assisted sol-gel method with different composition of dual additives. **Ceramics International**, v. 47, n. 2, p. 2180-2186, 2021.

LIAO, X., WANG, F., WANG, F., CAI, Y., YAO, Y., TENG, B. T., SHUXIANG, L. Synthesis of (100) surface oriented MIL-88A-Fe with rod-like structure and its enhanced fenton-like performance for phenol removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 259, p. 118064, 2019.

LIN, K. Y. A., CHANG, H. A., HSU, C. J. Iron-based metal organic framework, MIL-88A, as a heterogeneous persulfate catalyst for decolorization of Rhodamine B in water. **RSC Advances**, v. 5, n. 41, p. 32520-32530, 2015.

LIN, Y. C., LIU, K. M., CHIU, P. L., CHAO, C. M., WEN, C. S., WANG, C. Y., TSENG, H. H. Enhancing the hydrophilicity and biofoulant removal ability of a PVDF ultrafiltration membrane via π - π interactions as measured by AFM. **Journal of Membrane Science**, v. 641, p. 119874, 2022.

LIN, X., FANG, H., WANG, L., SUN, D., ZHAO, G., XU, J. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole and enrofloxacin in water using electrospun composite photocatalytic membrane. **Water**, v. 16, n. 2, p. 218, 2024.

LIU, N., HUANG, W., ZHANG, X., TANG, L., WANG, L., WANG, Y., WU, M. Ultrathin graphene oxide encapsulated in uniform MIL-88A (Fe) for enhanced visible light-driven photodegradation of RhB. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, p. 119-128, 2018.

LIU, Y., LIAO, M., GAN, D., CHEN, M., MA, L., YANG, B., LI, L., TU, W., ZHU, M., LIU, S. Photocatalytic RGO membrane with carbon nitride nanotube intercalation for enhanced wastewater purification. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 663, p. 131080, 2023.

LIU, J., LIAO, Q., LI, C., JIANG, X., LI, J., JIN, W., ZHU, H. Preparation of a Bi₁₂TiO₂₀/U6M1/PES composite membrane for rhodamine B degradation under visible-light irradiation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 193, p. 940-956, 2025.

LIU, S., JIAO, Z., LI, C., XU, T., LIU, G., ZHU, H., YIN, X. PTFE composite membrane with peroxymonosulfate activation self-cleaning for highly-efficient oil-water emulsion separation and dye degradation. **Journal of Membrane Science**, v. 713, p. 123342, 2025.

LOURES, C. C., ALCÂNTARA, M. A., IZÁRIO FILHO, H. J., TEIXEIRA, A. C. S. C., SILVA, F. T., PAIVA, T. C. Advanced oxidative degradation processes: fundamentals and applications. **International Review of Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 102-120, 2013.

LOURENÇO, N. D., FRANCA, R. D. G., MOREIRA, M. A., GIL, F. N., VIEGAS, C. A., PINHEIRO, H. M. Comparing aerobic granular sludge and flocculent sequencing batch reactor technologies for textile wastewater treatment. **Biochemical Engineering Journal**, v. 104, p. 57-63, 2015.

LOU, Y., XI, J., MENG, L., YAN, Z., DENG, W., BIAN, H., WU, W. High-permeance nanocellulose/ZnO hybrid membranes with photo-induced anti-fouling performance for wastewater purification. **Carbohydrate Polymers**, v. 348, p. 122807, 2025.

MA, W., PAN, J., REN, W., CHEN, L., HUANG, L., XU, S., JIANG, Z. Fabrication of antibacterial and self-cleaning CuxP@ g-C₃N₄/PVDF-CTFE mixed matrix membranes with enhanced properties for efficient ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 659, p. 120792, 2022.

MAHMOUDI, S., CHAICHI, M. J., SHAMSIPUR, M., NAZARI, O. L., MAYBODI, A. R. S. Modification of bimetal Zn/Mg MOF with nanoparticles Fe₃O₄ and Fe₃O₄@ SiO₂, investigation of the peroxidase-like activity of these compounds by calorimetry and fluorimetry methods. **Heliyon**, p. e12866, 2023.

MAHMOUD, M. E., ELSAYED, S. M., MAHMOUD, S. E. M., ALJEDAANI, R. O., SALAM, M. A. Recent advances in adsorptive removal and catalytic reduction of hexavalent chromium by metal–organic frameworks composites. **Journal of Molecular Liquids**, v. 347, p. 118274, 2022.

MARADDI, A., HALAKARNI, M., HALANUR, M. M., NATARAJ, S. K. Fe-MOF induced biopolymer-based sustainable self-cleaning membranes for effective selective separation and wastewater treatment. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 35, p. e00537, 2023.

MI, X., WANG, T., CHEN, Y., CAO, D., MA, N., DAI, W. Ingenious construction of a magnetic-recyclable photo-Fenton catalyst ZnFe₂O₄@ MIL-88A (Fe) and its adsorption-degradation activity toward levofloxacin. **Journal of Environmental Sciences**, v. 151, p. 677-691, 2025.

MILLER, SABBIE A.; HORVATH, ARPAD; MONTEIRO, PAULO JM. Impacts of booming concrete production on water resources worldwide. **Nature Sustainability**, v. 1, n. 1, p. 69-76, 2018.

MODA CENTER, disponível em: <https://www.modacentersantacruz.com.br/sobre> (Acesso 29/07/2024)

MORAES, K. **Lavanderias de Toritama são suspeitas de despejo irregular e por colorir rio de jeans**. Disponível em <https://jc.ne10.uol.com.br/pernambuco/2023/10/15608811-lavanderias-de-toritama-sao-suspeitas-de-despejo-irregular-e-por-colorir-rio-de-jeans.html>. Acesso em 06/01/2025.

MIERZWA, J. C., SILVA, M. C. C. D., RODRIGUES, L. D. B., HESPANHOL, I. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, p. 78-87, 2008.

MRUTHUNJAYAPPA, M. H.; KOTRAPPAVAR, N. S.; MONDAL, D. Bioinspired engineering protein nanofibrils-based multilayered self-cleaning membranes for universal water purification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, p. 127561, 2022.

MUJTABA, G., MUHAMMAD, N., SHAH, Q., KHAN, M., ABBOOD, N. K. Water Pollution Hazards and Toxicity Caused by Textile Industries Effluent. **Journal of ICT, Design, Engineering and Technological Science**, p. 22-27, 2023.

MUSA, E. N., STYLIANOU, K. C. Metal–organic framework-derived semiconductors for photocatalytic hydrogen production. **Molecular Systems Design & Engineering**, 2023.

NANOSURF AG. EasyScan DFM: Operating Instructions. Switzerland, 2003. Version 2.3.
NANOSURF AG. EasyScan DFM: Software Reference. Version 2.3., Liestal-Switzerland, 2003.

NGUYEN, H. T., PHAM, M. T., NGUYEN, T. M. T., BUI, H. M., WANG, Y. F., YOU, S. J. Modifications of conventional organic membranes with photocatalysts for antifouling and self-cleaning properties applied in wastewater filtration and separation processes: A review. **Separation Science and Technology**, v. 57, n. 9, p. 1471-1500, 2022.

NIKSERESHT, M., IRANSHAHI, D., BADIEI, A. Fabrication of novel eco-friendly visible-light responsive MIL88A decorated with uniform titanium dioxide for efficient phenol removal. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 35, n. 3, p. 205, 2024.

NOREK, M.; KRASIŃSKI, A. Controlling of water wettability by structural and chemical modification of porous anodic alumina (PAA): Towards super-hydrophobic surfaces. **Surface and Coatings Technology**, v. 276, p. 464-470, 2015.

NUNES, A. CBN Caruaru, **Reutilização e tratamento de água é saída para uma produção de jeans sustentável no Agreste de Pernambuco**, disponível em: <https://www.cbncaruaru.com/artigo/reutilizacao-e-tratamento-de-agua-e-saida-para-uma-producao-de-jeans-sustentavel-no-agreste-de-pernambuco>, acesso em 01/08/2024.

PARIENTE, M. I., MARTÍNEZ, F., MELERO, J. A., BOTAS, J. Á., VELEGRAKI, T., XEKOUKOULOTAKIS, N. P., MANTZAVINOS, D. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of benzoic acid in water: effect of operating conditions, reaction by-products and coupling with biological treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, n. 1-2, p. 24-32, 2008.

PARVIN, F., SHETU, M. H., TAREQ, S. M., AHMED, S. M. Groundwater Pollution in Urban Areas. **Hydrology and Urban Water Supply**, p. 123-135, 2024.

PATIL, P. S., UBALE, Y. P., GAWALI, S. S., PAI, M. R., JADHAV, K. M. Hybrid magnetic nanocomposite NiFe₂O₄/TiO₂ for photocatalytic dye degradation and green hydrogen (H₂) generation. **Ceramics International**, v. 50, n. 24, p. 54155-54173, 2024.

PENG, W., TIAN, S., LI, S., WU, J., WU, D., ZHOU, P., BAI, Y. Self-cleaning micro/nano graded porous groove structure fiber membranes by coaxial spinning for purification of dye wastewater. **Environmental Research**, p. 120660, 2024.

PREMARATNE, M., NISHSHANKA, G. K. S. H., LIYANAARACHCHI, V. C., NIMARSHANA, P. H. V., ARIYADASA, T. U. Bioremediation of textile dye wastewater using microalgae: current trends and future perspectives. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 96, n. 12, p. 3249-3258, 2021.

PINTON, J. H. B., OLIVEIRA, A. F., HUANCA, D. R., MOHALLEM, N. D. Development of an automated and cost-effective apparatus for sol-gel solution deposition using spray coating technique and its application for TiO₂-based photocatalytic films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 318, p. 129213, 2024.

Polo Caruaru, disponível em: <https://www.polocaruaru.com.br/o-polo/> (Acesso 29/07/2024)
QI, L., YANG, Y., YANG, Z., QI, J., ZHOU, Y., ZHU, Z., LI, J. Antifouling characteristics and mechanisms in visible-light photocatalytic membrane bioreactor based on g-C₃N₄ modified membrane. **Water Research**, v. 268, p. 122581, 2025.

RABUNI, M. F., NIK SULAIMAN, N. M., AROUA, M. K., HASHIM, N. A. Effects of alkaline environments at mild conditions on the stability of PVDF membrane: an experimental study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 45, p. 15874-15882, 2013.

RANGARAJ, V. M., DEVARAJU, S., REDDY, T. G., ZAFAR, H., ANJUM, D. H., MITTAL, V. MOF-derived Co₃O₄@ P-doped carbon nitride/ α -Fe₂O₃ nanocomposite as a dual Z-scheme photocatalyst for persulfate mediated Bisphenol-A degradation. **Materials Research Bulletin**, v. 179, p. 112925, 2024.

RANGEL, F.; DE FÁTIMA CORTELETTI, R. O polo de confecções do Agreste Pernambucano: Origens e configurações atuais. **Estudos de Sociologia**, p. e022013-e022013, 2022.

RICHARDSON, C. M., DAVIS, K. L., RUIZ-GONZÁLEZ, C., GUIMOND, J. A., MICHAEL, H. A., PALDOR, A., PAYTAN, A. The impacts of climate change on coastal groundwater. **Nature Reviews Earth & Environment**, v. 5, n. 2, p. 100-119, 2024.

ROCHA, G. A., VIANA DE ASSIS, N. M. M., DE OLIVEIRA MACHADO, R. M., DA SILVA MELO, M. T., BARBOSA, V. B. W. E. Governo do Estado de São Paulo, Cadernos de Educação Ambiental n° 14, Secretaria do Meio Ambiente, **Recursos hídricos**, São Paulo, 2014. (Citação livro)

RONG, H., SONG, P., GAO, G., JIANG, Q., CHEN, X., SU, L., LIU, Q. A three-dimensional Mn-based MOF as a high-performance supercapacitor electrode. **Dalton Transactions**, v. 52, n. 7, p. 1962-1969, 2023.

RUBIO-MARTINEZ, M., AVCI-CAMUR, C., THORNTON, A. W., IMAZ, I., MASPOCH, D., HILL, M. R. New synthetic routes towards MOF production at scale. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 11, p. 3453-3480, 2017.

SAMUEL, O., OTHMAN, M. H. D., KAMALUDIN, R., ZAKRIA, H. S., RAHMAN, M. A., JAAFAR, J. Spray coating techniques for fabrication of photocatalytic membrane. In: **Advanced Ceramics for Photocatalytic Membranes**. Elsevier, 2024. p. 129-153.

SANTOS, E., CARVALHO, M., MARTINS, S. Sustainable water management: Understanding the socioeconomic and cultural dimensions. **Sustainability**, v. 15, n. 17, p. 13074, 2023.

SANTOS, FERNANDA PEREIRA DOS. **Indicadores de desenvolvimento sustentável pela caracterização química e tecnológica de corantes, efluentes e lodos provenientes do polo têxtil de Pernambuco**. Recife, 2023. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2023.

SHARMA, R.; BANSAL, S.; SINGHAL, S. Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferrites (MFe₂O₄) by incorporating different cations (M= Cu, Zn, Ni and Co) in the structure. **Rsc Advances**, v. 5, n. 8, p. 6006-6018, 2015.

SHAMIM, M. A., ZIA, H., ZEESHAN, M., KHAN, M. Y., SHAHID, M. Metal organic frameworks (MOFs) as a cutting-edge tool for the selective detection and rapid removal of heavy metal ions from water: Recent progress. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 106991, 2022.

SISAY, E. J., AL-TAYAWI, A. N., LÁSZLÓ, Z., KERTÉSZ, S. Recent Advances in Organic Fouling Control and Mitigation Strategies in Membrane Separation Processes: A Review. **Sustainability**, v. 15, n. 18, p. 13389, 2023.

SONG, R., HAN, W., YANG, Z., YE, Z., YANG, Y., ZHENG, H., ZENG, G. Mixed matrix membranes (MMMs) for dyes and antibiotics removal from wastewater using photo-Fenton catalysis MOFs as additives. **Journal of Water Process Engineering**, v. 69, p. 106614, 2025.

SOUTO, THAÍS JERUZZA MACIEL PÓVOAS. **Estudo do comportamento químico e ambiental de efluentes industriais e resíduos sólidos oriundos de lavanderias do polo têxtil no agreste pernambucano**. Recife, 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Tecnologia Rural, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2017.

SRIVASTAVA, R. C., JOSHI, C. S., VERMA, H. K. Zinc oxide and nickel ferrite nanocomposite as an efficient photocatalyst for crystal violet dye degradation. **Solid State Communications**, v. 386, p. 115517, 2024.

SUN, L. Q., SHEN, X. F., ZHANG, H. M., PANG, Y. H. Amino-functionalized iron-based MOFs for Rhodamine B degradation in heterogeneous photo-Fenton system. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 452, p. 115544, 2024.

SWETHA, S., JANANI, B., KHAN, S. S. A critical review on the development of metal-organic frameworks for boosting photocatalysis in the fields of energy and environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 333, p. 130164, 2022.

TAHIR, M., AJIWOKEWU, B., BANKOLE, A. A., ISMAIL, O., AL-AMODI, H., KUMAR, N. MOF based composites with engineering aspects and morphological developments for photocatalytic CO₂ reduction and hydrogen production: A comprehensive review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 109408, 2023.

TALEBNIYA, S., SHARIFI, I., SAERI, M. R., DOOSTMOHAMMADI, A. Study of cation distribution and magnetic properties of MFe₂O₄ (M= Fe, Co, Zn, Mn, and Cu) nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 35, n. 3, p. 899-908, 2022.

TAN, C., SU, E., WEY, M. Development of physicochemically stable Z-scheme MIL-88A/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst with excellent charge transfer for improving acid red 1 dye decomposition efficiency. **Applied Surface Science**, v. 590, p. 152954, 2022.

TANAKA, S. Mechanochemical synthesis of MOFs. **Metal-organic frameworks for biomedical applications**, p. 197-222, 2020.

TECMA, Soluções ambientais para reúso de água. Disponível em: <https://www.tecma-tecnologia.com.br/web/solucoes-ambientais/reuso-de-agua/tratamento-por-membranas/> acesso 08/08/2024.

TEIXEIRA, C., JARDIM, W. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos, Caderno Temático 03. **LQA/Unicamp. Campinas/SP**, 2004.

THE GUARDIAN, Hottest year on record sent planet past 1.5C of heating for first time in 2024. (<https://www.theguardian.com/environment/article/2024/jul/08/temperatures-1-point-5c-above-pre-industrial-era-average-for-12-months-data-shows>), Jan 2025 (accessed 12 January 2025).

TOMAR, S., SHAHADAT, M., ALI, S. W., JOSHI, M., BUTOLA, B. S. Treatment of Textile-Wastewater Using Green Technologies. **Green Chemistry for Sustainable Water Purification**, p. 129-156, 2023.

ULUSOY, A., ATILGAN, A., ROLBIECKI, R., JAGOSZ, B., ROLBIECKI, S. Innovative Approaches for Sustainable Wastewater Resource Management. **Agriculture**, v. 14, n. 12, p. 2111, 2024.

UNIDO - UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION. INDSTAT 2 2021, ISIC Revision 3 (Demo), 2018. Available at: <<https://stat.unido.org/>> Accessed on: 25 Aug. 2021.

UZUNOĞLU, D., ERGÜT, M., KARACABEY, P., ÖZER, A. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles via chemical precipitation as an effective photocatalyst for photo-Fenton-like degradation of methylene blue. **Desalination and Water Treatment**, v. 172, p. 96, 2019.

VALIZADEH, K., HEYDARINASAB, A., HOSSEINI, S. S., BAZGIR, S. Fabrication of modified PVDF membrane in the presence of PVI polymer and evaluation of its performance in the filtration process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 106, p. 411-428, 2022.

VAITSIS, C., SOURKOUNI, G., ARGIRUSIS, C. Metal organic frameworks (MOFs) and ultrasound: a review. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 52, p. 106-119, 2019.

VISWANATHAN, V. P., MATHEW, S. V., DUBAL, D. P., ADARSH, N. N., MATHEW, S. Exploring the effect of morphologies of Fe (III) metal-organic framework MIL-88A (Fe) on the photocatalytic degradation of rhodamine B. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 25, p. 7534-7542, 2020.

WANG, J., WAN, J., MA, Y., WANG, Y., PU, M., GUAN, Z. Metal-organic frameworks MIL-88A with suitable synthesis conditions and optimal dosage for effective catalytic degradation of Orange G through persulfate activation. **RSC advances**, v. 6, n. 113, p. 112502-112511, 2016.

WANG, Y., ZHU, Y., BINYAM, A., LIU, M., WU, Y., LI, F. Discovering the enzyme mimetic activity of metal-organic framework (MOF) for label-free and colorimetric sensing of biomolecules. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 86, p. 432-438, 2016.

WANG, H., YU, S., GAO, T., TAN, X., MENG, X., XIAO, S. The efficient degradation of organic pollutants by Z-scheme MIL-88A@TiO₂ heterojunction photo-Fenton catalyst: The synergistic effect of photocatalysis and Fenton catalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 960, p. 170688, 2023.

WANG, Q., GAO, Q., AL-ENIZI, A. M., NAFADY, A., MA, S. Recent advances in MOF-based photocatalysis: environmental remediation under visible light. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 7, n. 2, p. 300-339, 2020.

WANG, Y., ZHANG, J., BAO, C., XU, X., LI, D., CHEN, J., HONG, M., PENG, B., ZHANG, Q. Self-cleaning catalytic membrane for water treatment via an integration of Heterogeneous Fenton and membrane process. **Journal of Membrane Science**, v. 624, p. 119121, 2021.

WANG, Q., GAO, Q., AL-ENIZI, A. M., NAFADY, A., MA, S. Recent advances in MOF-based photocatalysis: environmental remediation under visible light. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 7, n. 2, p. 300-339, 2020.

WANG, Y., LI, Q., MIAO, W., LU, P., YOU, C., WANG, Z. Hydrophilic PVDF membrane with versatile surface functions fabricated via cellulose molecular coating. **Journal of Membrane Science**, v. 640, p. 119817, 2021.

WANG, L., ZHAO, L., XIAO, X., WANG, X., CAO, J., YE, H., ZHANG, Y. Two-dimensional Cu-FeTCPP nanozyme incorporated loose nanofiltration membrane with self-cleaning property for dye/salt separation. **Separation and Purification Technology**, v. 359, p. 130551, 2025.

WANG, X., LI, S., CHEN, P., LI, F., HU, X., HUA, T. Photocatalytic and antifouling properties of TiO₂-based photocatalytic membranes. **Materials Today Chemistry**, v. 23, p. 100650, 2022.

WIELEWSKI, L. P., ZUCCOLOTTO, T., SOARES, M., PROLA, L. D. T., LIZ, M. V. D. Degradation of the textile dye reactive black 5 by basidiomycetes. **Revista Ambiente & Água**, v. 15, n. 1, p. e2464, 2020.

WU, D., HE, Y., WU, J., HE, Y., PENG, W. Photocatalytic self-cleaning holey graphene oxide membranes by a synergistic strategy of etching and intercalation for efficient dye separation. **Journal of Membrane Science**, v. 716, p. 123514, 2025.

WWF Brasil, **As mudanças Climáticas**, disponível em: https://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/reducao_de_impactos2/clima/mudancas_climaticas2/#:~:text=Como%20muitas%20atividades%20humanas%20emitem,e%20ocasionando%20o%20aquecimento%20global. Acesso em 05/08/2024.

XIA, M., ZHANG, S., XU, K., ZHANG, C., WANG, X. Synergistic effects of adsorption and photocatalysis in MIL-88A (Fe) catalyst for remediation of phenanthrene-contaminated saline-alkaline soils. **Applied Catalysis A: General**, v. 689, p. 120010, 2025.

XIA, G., SHAO, W., WANG, X., REN, X., ZHANG, J. Long-life and self-cleaning membrane by dissolved oxygen activation in natural conditions. **Separation and Purification Technology**, v. 353, p. 128470, 2025.

XIE, W., LI, J., SUN, T., SHANG, W., DONG, W., LI, M., SUN, F. Hydrophilic modification and anti-fouling properties of PVDF membrane via in situ nano-particle blending. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 25227-25242, 2018.

XIE, A., CUI, J., YANG, J., CHEN, Y., LANG, J., LI, C., DAI, J. Graphene oxide/Fe (III)-based metal-organic framework membrane for enhanced water purification based on synergistic separation and photo-Fenton processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 264, p. 118548, 2020.

XU, M., FENG, X., HAN, X., ZHU, J., WANG, J., VAN DER BRUGGEN, B., ZHANG, Y. MOF laminates functionalized polyamide self-cleaning membrane for advanced loose nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 275, p. 119150, 2021.

XU, W. T., MA, L., KE, F., PENG, F. M., XU, G. S., SHEN, Y. H., YUAN, Y. P. Metal–organic frameworks MIL-88A hexagonal microrods as a new photocatalyst for efficient decolorization of methylene blue dye. **Dalton transactions**, v. 43, n. 9, p. 3792-3798, 2014.

YAN, X. Y., WANG, Q., WANG, Y., FU, Z. J., WANG, Z. Y., MAMBA, B., SUN, S. P. Designing durable self-cleaning nanofiltration membranes via sol-gel assisted interfacial polymerization for textile wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 289, p. 120752, 2022.

YAN, Z., CHEN, X., BAO, S., CHANG, H., LIU, H., FAN, G., LIANG, H. Integration of in situ Fenton-like self-cleaning and photothermal membrane distillation for wastewater treatment via Co-MoS₂/CNT catalytic membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 303, p. 122207, 2022.

YANG, H., WANG, T., YAN, X., CHEN, Y., JIA, F., GAO, Y., GAO, G. Nanofiber membranes fabricated by coaxial electrospinning with porous channel structure for high-efficiency oil-water separation. **Separation and Purification Technology**, v. 354, p. 128835, 2025.

YANG, Q., LIU, Y., HUANG, W., LIU, Z., GUO, R., CHEN, J. Synchronous complete COD reduction for persistent chemical-industrial organic wastewater using the integrated treatment system. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, p. 133136, 2022.

YANG, R., WANG, Y., DENG, Q., HUI, P., LUO, Z., YAN, Y., WANG, L. Metal–organic framework derived Fe₃O₄/C/rGO composite as an anode material in lithium-ion batteries. **Ionics**, v. 27, n. 8, p. 3281-3289, 2021.

YANG, C. R., CHENG, P. W., TSENG, S. F. Highly responsive and selective NO₂ gas sensors based on titanium metal organic framework (Ti-MOF) with pyromellitic acid. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 354, p. 114301, 2023.

YEKKEZARE, H.; TAJIK, H.; MAHMOODI, N. M. Green halogenation of aromatic compounds using environmentally friendly synthesized rod-like metal-organic framework (MIL-88A) catalyst. **Journal of Molecular Structure**, v. 1285, p. 135454, 2023.

YUAN, F., WEI, Y. D., GAO, J., CHEN, W. Water crisis, environmental regulations and location dynamics of pollution-intensive industries in China: A study of the Taihu Lake watershed. **Journal of Cleaner Production**, v. 216, p. 311-322, 2019.

ZADEH, M. K., MORADI, O., ARAB-SALMANABADI, S. A Study on the Novel Use of Metal-organic Frameworks (MOFs) as a Nanocomposite of MIL-88A (Fe) for the Photocatalytic Degradation of Azo Dyes From Aqueous Solutions: Synthesis and Characterization. **ChemistrySelect**, v. 9, n. 45, p. e202404797, 2024.

ZANINI, F. **No agreste, polo de confecções serve de laboratório para reforma de Guedes.** Folha de São Paulo, abr. 2019. Disponível em: <https://www1.folha.uol.com.br/mercado/2019/04/no-agreste-polo-de-confeccoesserve-de-laboratorio-para-reforma-de-guedes.shtml>. Acesso em: 05/01/2025

ZELINSKI, R., SILVESTRE, W. P., DUARTE, J., LIVINALI, N. F., ZENI, M., BALDASSO, C. Evaluation of the use of reverse osmosis in the treatment of galvanic effluents. **Journal of Membrane Science and Research**, v. 9, n. 1, 2023.

ZENG, G., HE, Z., WAN, T., WANG, T., YANG, Z., LIU, Y., PU, S. A self-cleaning photocatalytic composite membrane based on g-C₃N₄@MXene nanosheets for the removal of dyes and antibiotics from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 292, p. 121037, 2022.

ZHAO, S., LI, Y., WANG, M., CHEN, B., ZHANG, Y., SUN, Y., JIN, Y. ZHAO. Efficient adsorption of Congo red by micro/nano MIL-88A (Fe, Al, Fe-Al)/chitosan composite sponge: Preparation, characterization, and adsorption mechanism. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 239, p. 124157, 2023.

ZHAO, S., LI, Y., WANG, M., CHEN, B., ZHANG, Y., SUN, Y., JIN, Y. Preparation of MIL-88A micro/nanocrystals with different morphologies in different solvents for efficient removal of Congo red from water: Synthesis, characterization, and adsorption mechanisms. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 345, p. 112241, 2022.

ZHAO, X., YOU, Y., MA, Y., MENG, C., ZHANG, Z. Ti₃C₂/W18O₄₉ hybrid membrane with visible-light-driven photocatalytic ability for selective dye separation. **Separation and Purification Technology**, v. 282, p. 120145, 2022.

ZHAO, S., LI, Y., WANG, M., CHEN, B., ZHANG, Y., SUN, Y., JIN, Y. Preparation of MIL-88A micro/nanocrystals with different morphologies in different solvents for efficient removal of Congo red from water: Synthesis, characterization, and adsorption mechanisms. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 345, p. 112241, 2022.

ZHANG, J. J., KAI, C. M., ZHANG, F. J., WANG, Y. R. Novel PAN/Bi₂MoO₆/Ti₃C₂ ternary composite membrane via electrospinning with enhanced photocatalytic degradation of tetracycline. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 648, p. 129255, 2022.

ZHANG, Y., SUN, M., YANG, R., LI, X., ZHANG, L., LI, M. Decoupling water environment pressures from economic growth in the Yangtze River Economic Belt, China. **Ecological Indicators**, v. 122, p. 107314, 2021.

ZHANG, L., HE, Y., LUO, P., MA, L., LI, S., NIE, Y., CHEN, L. Photocatalytic GO/M88A “interceptor plate” assembled nanofibrous membrane with photo-Fenton self-cleaning performance for oil/water emulsion separation. **Chemical Engineering Journal**, v. 427, p. 130948, 2022.

ZHENG, S., CHEN, H., TONG, X., WANG, Z., CRITTENDEN, J. C., HUANG, M. Integration of a photo-Fenton reaction and a membrane filtration using CS/PAN@ FeOOH/g-C₃N₄ Electrospun nanofibers: synthesis, characterization, self-cleaning performance and mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 281, p. 119519, 2021.

ZHENG, S., CHEN, H., TONG, X., WANG, Z., CRITTENDEN, J. C., HUANG, M. Integration of a photo-Fenton reaction and a membrane filtration using CS/PAN@ FeOOH/g-C₃N₄ Electrospun nanofibers: synthesis, characterization, self-cleaning performance and mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 281, p. 119519, 2021.

ZHENG, H., LI, M., JIANG, S., XIAO, C., ZHU, M., ZHOU, Y., ZHANG, L. ZHENG, H. MIL-88A/carbon quantum dots nanomaterials promote the photo-fenton reaction to enhance the fouling resistance of PVDF membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 684, p. 121855, 2023.

ZHOU, J., LIU, G., YI, X., LIAO, Y., WANG, C., CHANG, S., HU, J. Tangential veneer fabrication of Fenton-like catalyst for the removal of organic dye from wastewater. **Wood Science and Technology**, v. 59, n. 1, p. 6, 2025.

ZHOU, S., FENG, X., ZHU, J., SONG, Q., YANG, G., ZHANG, Y., VAN DER BRUGGEN, B. Self-cleaning loose nanofiltration membranes enabled by photocatalytic Cu-triazolate MOFs for dye/salt separation. **Journal of Membrane Science**, v. 623, p. 119058, 2021.

ZHU, D., XU, T., LI, C., XU, D., LIU, G., ZHU, H., GUO, Y. PES/Fe₃S₄@ Al₂O₃ self-cleaning membrane with rapid catalysis for effective emulsion separation and dye degradation. **Process Safety and Environmental Protection**, 2024.