

ADSORÇÃO DE 2,4-DICLOROFENOL EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS FUNCIONALIZADAS COM NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA

Aliçon Douglas Zaparte¹
Jaqueline Suave²

Resumo: Agrotóxicos como o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) vêm aparecendo em amostras de água para consumo no Brasil. Embora estejam dentro do limite permitido por lei, sua presença revela uma disseminação no ambiente. O 2,4-D se destaca pelo potencial de toxicidade e por se degradar no 2,4-diclorofenol (2,4-DCP), que apresenta características mutagênicas, carcinogênicas, teratogênicas, além de potencial bioacumulativo. Nesse contexto, o estudo teve por objetivo desenvolver membranas biodegradáveis de poli(ácido láctico) (PLA) funcionalizadas com nanopartículas de quitosana (nQS) para a remoção de 2,4-DCP em meio aquoso. Inicialmente, foram produzidas e caracterizadas as nQS quanto ao tamanho de partícula, potencial zeta e índice de polidispersão. Posteriormente, membranas de PLA foram preparadas e funcionalizadas pela pulverização das nQS na sua superfície. As membranas com e sem nQS foram caracterizadas quanto à porosidade, raio médio de poros, fluxo de permeado aquoso, molhabilidade, resistência mecânica, estabilidade térmica e identificação química e morfológica. Em seguida, avaliou-se a eficiência de rejeição do 2,4-DCP pelas membranas usando um delineamento composto central rotacional (DCCR). As nanopartículas produzidas apresentaram tamanho médio de $287,22 \pm 16,11$ nm. A incorporação das nQS foi confirmada por FTIR, que evidenciou alterações na superfície das membranas, sem mudança significativa nas propriedades mecânicas e na porosidade. Ademais, os maiores percentuais de rejeição foram obtidos em pHs ácidos, alcançando até 44,89%, em pH 2,5, com capacidade de adsorção de $115 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Por fim, o estudo indica que o sistema híbrido proposto é uma alternativa promissora para a remoção de 2,4-DCP e, possivelmente, de outros compostos fenólicos de águas contaminadas.

Palavras-Chave: 2,4-diclorofenol. Poli(ácido láctico). Quitosana. Adsorção. Membranas de separação.

1 INTRODUÇÃO

Com base no último relatório do IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis), de 2024, o Brasil movimentou cerca de 570 mil toneladas de ingredientes ativos destinados a uso como agrotóxicos químicos, sendo os mais usados: glifosato e seus sais, mancozebe e o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D), com respectivamente 231, 75 e 60 mil toneladas (Brasil, 2024). A ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), através da Resolução RDC nº 296, de 2019, classifica esses compostos em diferentes graus de toxicidade, em uma escala de 1 (extremamente tóxico e possivelmente carcinogênico para

¹ Acadêmico do curso de Engenharia Química do Instituto Federal de Santa Catarina – Câmpus Lages; aliconzaparte@gmail.com

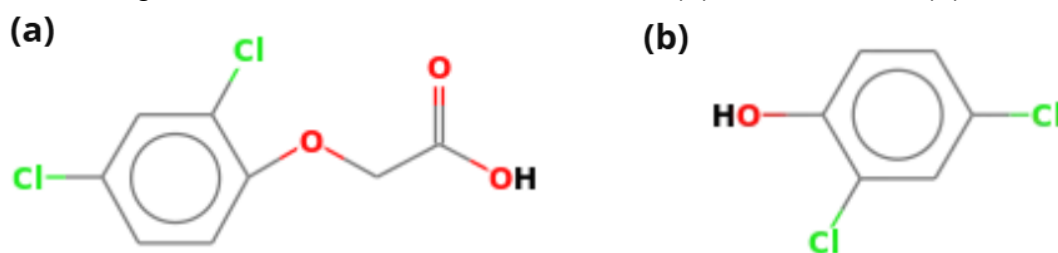
² Orientadora - Docente do curso de Engenharia Química do Instituto Federal de Santa Catarina – Câmpus Lages; jaqueline.suave@ifsc.edu.br

humanos) a 5 (improvável de causar dano agudo) (Brasil, 2019). Nesse contexto, destaca-se que o 2,4-D, que dentre os três compostos, é o único a se enquadrar na categoria 1 (Brasil, 2023). Apesar disso, sua presença é constante em amostras de água coletadas em estações de abastecimento público, sendo detectado em 92% das amostras provenientes de mais de 2.300 municípios, entre 2014 e 2017 (SISAGUA, 2018 *apud* Martins *et al.*, 2025). Dessas amostras, apenas duas excederam o limite de 0,030 ppm estabelecido pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) na Resolução nº 357/2005 (Brasil, 2005). Mas se as medições fossem comparadas com o limite permitido pela União Europeia (0,001 ppm), 4.270 detecções ultrapassariam o valor máximo estipulado (SISAGUA, 2018 *apud* Martins *et al.*, 2025; Zuanazzi *et al.*, 2020 *apud* Martins *et al.*, 2025).

Isso ocorre porque esses compostos, em geral, são aplicados por pulverização em grandes áreas de monocultura, por meio de tratores ou aviões. Contudo, seu efeito não se limita à praga ou ao problema a que se destinou o uso, alcançando o solo, as águas superficiais, o ar e os seres vivos (Pignati *et al.*, 2017). Cerca de 91,7% do 2,4-D aplicado acabam se depositando na água, podendo reduzir taxas de crescimento de plantas, animais e microrganismos, induzir problemas reprodutivos ou ainda causar a morte de espécies não alvo (Mountassif *et al.*, 2008; Islam *et al.*, 2018).

Uma vez liberado na natureza, o 2,4-D se decompõe no seu produto primário e principal metabólito, o 2,4-diclorofenol (2,4-DCP), que também pode ser liberado pela degradação de outros organoclorados, como o triclosan, usado como preservativo de madeira, na agricultura, na indústria e em outras aplicações (Martins *et al.*, 2025). O 2,4-DCP também tem demonstrado efeitos tóxicos, como fitotoxicidade moderada em modelos vegetais a partir de 6 ppm e alta a partir de 20 ppm (Zaparte *et al.*, 2024). Além disso, é considerado um dos poluentes prioritários na China e nos Estados Unidos e apresenta características mutagênicas, carcinogênicas, teratogênicas e potencial bioacumulativo (Kou *et al.*, 2024). As estruturas químicas do 2,4-D e 2,4-DCP são apresentados na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura molecular do 2,4-D (a) e do 2,4-DCP (b)



Fonte: Adaptado de NIST (2025).

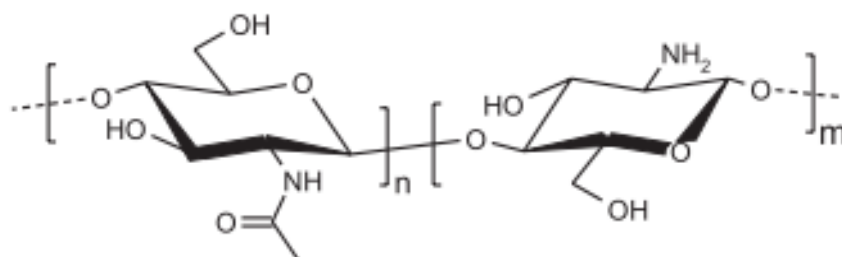
A preocupação quanto à presença desse composto em águas naturais deve-se à sua alta estabilidade química e térmica, o que dificulta sua remoção tanto por processos convencionais de tratamento quanto por processos avançados, uma vez que ele não é efetivamente removido por técnicas como oxidação por ozônio, hidrodessorção catalítica em fase líquida, adsorção por carvão ativado ou biorremediação (Kou *et al.*, 2024).

Em geral, tecnologias de adsorção alternativas têm ganhado atenção para a remoção de compostos organoclorados, devido à simplicidade, custo-benefício e baixo custo de energia (Lyu *et al.*, 2023). Nesse contexto, a adsorção é um processo de transferência de massa, por interação sólido-líquido ou sólido-gás, ao qual se

avalia o potencial de um composto de concentrar na sua superfície substâncias existentes em meios líquidos ou gasosos (Nascimento *et al.*, 2014). Por exemplo, Fernandez *et al.* (2022) usaram bioleito de restolho de trigo, para remoção de 2,4-D e 2,4-DCP, alcançando capacidades máximas de adsorção de 0,1557 e 0,3716 mg·g⁻¹, respectivamente, e remoções superiores a 96%, enquanto Wu *et al.* (2020) empregaram biocarvão derivado da pirólise da quitosana para adsorção de 2,4-DCP, alcançando valores entre 42 e 44 mg·g⁻¹, com remoção próxima a 85%. Nos estudos de Li *et al.* (2025), um polímero à base de quitosana modificada se mostrou efetivo para adsorver 2,4-D em soluções de 1000 ppm, com remoção de 96% e capacidade de adsorção de 309 mg·g⁻¹, frente a 11,1 mg·g⁻¹ para o carvão ativado comercial, conforme Bertolo *et al.* (2024), e ainda superior a outros adsorventes. Nesse contexto, a quitosana (QS) apresenta potencial promissor para a adsorção do 2,4-DCP, metabólito direto do 2,4-D.

A quitosana é proveniente da desacetilação da quitina, um dos biopolímeros mais abundantes na natureza, encontrado em fungos, crustáceos e insetos (Lorena *et al.*, 2017). A QS ainda é classificada como um polieletrólito, uma macromolécula com grupos ionizáveis na extensão de toda sua cadeia, que possibilita sua ação quelante e adsorvente com metais e compostos orgânicos (Lorena *et al.*, 2017). Sua estrutura química e grupos funcionais podem ser identificados na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura molecular da quitosana



Fonte: Adaptado de Silva; Santos; Ferreira (2006).

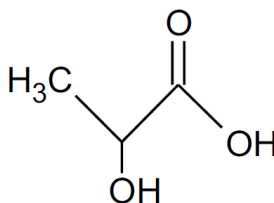
Apesar disso, a quitosana apresenta baixa estabilidade em meio ácido, baixa resistência mecânica e reduzida área superficial, sendo necessárias modificações físicas ou químicas em sua estrutura para aplicação como adsorvente, tais como enxertos com outras substâncias, reticulação ou diminuição do tamanho das partículas (Vakili *et al.*, 2014; Zhang; Zeng; Cheng, 2016). Assim, a produção de nanopartículas de QS se destaca pelo aumento da área superficial da quitosana e pela facilidade de síntese, usando-se principalmente o método de gelificação iônica, considerado uma das alternativas mais ecologicamente adequadas (Vakili *et al.*, 2014). Apesar disso, para a sua aplicação em processos de adsorção faz-se necessário o uso de um material suporte para a incorporação das nanopartículas, como uma membrana de separação.

Membranas de separação são utilizadas para separar ou concentrar solventes e solutos sob uma dada força motriz, permitindo a permeação seletiva dos componentes através da sua estrutura (Chen *et al.*, 2022). As membranas podem ser classificadas quanto ao material de constituição, ao tamanho de seus poros e à natureza da força motriz aplicada (Chen *et al.*, 2022; Mashhadikhan *et al.*, 2024). Considerando os processos acionados por gradiente de pressão, as membranas de microfiltração (MF) apresentam poros com diâmetros de 0,1 a 10 µm, sendo

empregadas principalmente para a remoção de material particulado e coloidal. As membranas de ultrafiltração (UF), com tamanhos de poros de 10 a 100 nm, permitem a separação de macromoléculas, bactérias e vírus. Já as membranas de nanofiltração (NF), com poros de 1 a 10 nm, são capazes de separar moléculas de baixa massa molar e íons multivalentes, enquanto as de osmose reversa (OR), com diâmetros de poros menores que 1 nm, podem remover íons monovalentes (Mashhadikhan *et al.*, 2024).

Essas membranas, em geral, possuem base polimérica e são fabricadas a partir de polímeros sintéticos, como poliamida, polipropileno, polietileno e muitos outros, os quais se destacam pelas boas propriedades mecânicas e/ou de resistência química (Mashhadikhan *et al.*, 2024). Apesar disso, a maioria desses polímeros dependem da exploração fóssil para sua produção e são altamente persistentes no ambiente, causando problemas de gerenciamento e disposição de seus resíduos (Mashhadikhan *et al.*, 2024). Nesse sentido, os biopolímeros podem representar uma alternativa promissora aos polímeros sintéticos devido à sua biodegradabilidade e origem renovável (Vatanpour *et al.*, 2022; Sanches, 2024). Dentre eles, se destaca o poli(ácido láctico) (PLA), um poliéster alifático termoplástico, constituído por unidades de ácido láctico provenientes de fontes renováveis, como milho, mandioca, cana-de-açúcar, beterraba e batata (Vatanpour *et al.*, 2022; Sanches, 2024). Além disso, dependendo das condições de síntese e processamento, o PLA pode apresentar estruturas variadas, como amorfa, semicristalina ou altamente cristalina, alterando suas propriedades físico-químicas (Sanches, 2024). A estrutura molecular do monômero de PLA pode ser observada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura molecular do monômero de PLA



Fonte: Oliveira e Borges (2020).

Autores como Modolon *et al.* (2025) já empregaram o PLA para produzir membranas eletrofiadas puras e contendo diferentes concentrações de quitosana, destinadas à adsorção de metais pesados. Essas membranas foram caracterizadas quanto ao tamanho de poros, mas sem explorar a possibilidade de aplicação híbrida, envolvendo simultaneamente os processos de adsorção e filtração. Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver e avaliar o desempenho de membranas de separação biodegradáveis, elaboradas a partir de PLA, e funcionalizadas com nanopartículas de quitosana na rejeição do composto 2,4-diclorofenol em meio aquoso, por meio da aplicação de um sistema híbrido baseado na filtração associada à adsorção do contaminante.

2 METODOLOGIA

2.1 Preparo das membranas de separação

As membranas foram preparadas pelo método de evaporação do solvente.

Para cada membrana foi misturado 0,75 g de PLA e 0,25 g de metilcelulose (MC) para 10 mL de clorofórmio e, após completa dissolução, o material foi vertido em placa de Petri de 90 mm. As placas foram mantidas em capela de exaustão de gases até a completa evaporação do solvente. Após isso, as membranas foram removidas das placas e submetidas a um banho em água deionizada por 24 horas. Em seguida, cada membrana foi submetida a dez lavagens com jatos de água deionizada, em ambos os lados, para remover a MC e formar os poros na estrutura das membranas. Por fim, as membranas foram secas em temperatura ambiente.

2.2 Preparo e caracterização das nanopartículas de quitosana (nQS)

As nQS foram preparadas pelo método de gelificação iônica, seguindo a metodologia adaptada de Jiang *et al.* (2024). Assim, 50 mL de uma solução de QS ($1,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, pH 4.7), em 1% de ácido acético, foram submetidos à agitação em ultra-Turrax a 10.000 rpm, com adição por gotejamento de 10 mL de solução de tripolifosfato de sódio (TPP, $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), mantendo-se o sistema ainda por 10 minutos sob agitação. Ao final, foi obtida a dispersão de nQS a aproximadamente $0,833 \text{ mg}$ de nQS $\cdot \text{mL}^{-1}$.

As nQS foram caracterizadas por espalhamento dinâmico de luz (DLS), obtendo-se o diâmetro médio, o índice de polidispersão (PDI) e o potencial zeta, em um equipamento Zetasizer Pro (Malvern Instruments). Uma alíquota da dispersão de nQS foi congelada, liofilizada e submetida à análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier em modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR), em um equipamento IRSpirit (Shimadzu). A análise foi feita no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . A estabilidade térmica das nQS foi avaliada simultaneamente por análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) em um analisador DTG-60 (Shimadzu), sob atmosfera de nitrogênio, na faixa de temperatura de 25 a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

2.3 Incorporação das nQS

A dispersão de nQS produzida foi pulverizada sobre a superfície das membranas utilizando um aerógrafo (Vonder), com bico de $0,4 \text{ mm}$. Para cada membrana, foram realizadas dez pulverizações de $0,5 \text{ mL}$ sobre a superfície superior, aguardando-se a completa evaporação do solvente entre cada aplicação. Ao final do processo, foram incorporados cerca de $8,33 \text{ mg}$ de nQS por membrana.

2.4 Caracterização das membranas de separação

As membranas, com e sem revestimento de nQS, foram caracterizadas quanto à porosidade, ao fluxo de permeado, à molhabilidade, ao raio médio de poros, às propriedades mecânicas, à estabilidade térmica, à identificação química e à morfologia superficial.

2.4.1 Porosidade

A porosidade foi determinada pelo método gravimétrico, em triplicata, adaptado de Zinadini *et al.* (2014), conforme Equação 1:

$$\varepsilon = \frac{m_1 - m_2}{A \times l \times d} \quad (1)$$

na qual, ε representa a porosidade, m_1 a massa da membrana úmida (kg), m_2 a massa da membrana seca (kg), A a área efetiva da membrana ($4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$), l a espessura da membrana (m) e d a densidade da água ($998 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Nesse ensaio, seções de $2 \times 2 \text{ cm}$ das membranas foram acondicionadas em dessecador por 24 horas, a fim de remover a umidade, pesadas, e na sequência submergidas em água deionizada por 12 horas. Após isso, foram removidas da água e novamente pesadas, registrando-se a massa úmida. As médias, ainda foram comparadas por teste de Tukey, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

2.4.2 Fluxo de permeado e molhabilidade

O fluxo de permeado aquoso das membranas foi determinado, em triplicata, pela passagem de 100 mL de água deionizada em sistema de filtração a vácuo para membranas de 4 cm de diâmetro, registrando-se o tempo e a pressão de filtração em cada ensaio. Os cálculos foram efetuados conforme a Equação 2 (Zinadini *et al.*, 2014):

$$F = \frac{V}{A \times t} \quad (2)$$

na qual, F representa o fluxo de permeado ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), V é o volume de água usado para o teste (L), A é a área de filtração ($1,3010 \times 10^{-3} \text{ m}^2$), e t aponta o tempo para o processo de filtração (h).

A molhabilidade foi determinada por medidas de ângulo de contato entre a superfície das membranas e uma gota de água, visando verificar a hidrofiliicidade, utilizando um medidor de ângulo de contato automatizado Ramé-Hart, modelo 590. As médias foram comparadas por teste de tukey, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

2.4.3 Raio médio de poros

O raio médio de poros foi determinado, em triplicata, pela equação de Guerout-Elford-Ferry (Equação 3), conforme apresentado por Zinadini *et al.* (2014):

$$r_m = \frac{\sqrt{(2,9 - 1,75 \times \varepsilon) 8 \times \eta \times l \times Q}}{\varepsilon \times A \times \Delta P} \quad (3)$$

na qual, η é a viscosidade da água ($8,9 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ a 20°C), Q é o volume de água deionizada permeada por unidade de tempo ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), P representa a pressão operacional obtida nos ensaios de fluxo de permeado (Pa) e a área de filtração, A , neste ensaio equivale a $1,3010 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. As médias foram comparadas por teste de Tukey, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

2.4.4 Propriedades mecânicas

Os ensaios mecânicos de resistência à tração foram realizados em uma

máquina universal de ensaios (Impac, IP-90COM) de acordo com a norma ASTM D882-02 (ASTM, 2002). Para cada tipo de membrana, foram ensaiados dez corpos de prova, recortados nas dimensões de 70 × 25 mm, cujas espessuras foram medidas por meio de micrômetro digital. Foram determinados o módulo de elasticidade (MPa), a resistência à tração (MPa) e alongamento na ruptura (%). As médias foram comparadas por teste de Tukey, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

2.4.5 Estabilidade térmica e identificação química e morfológica

A estabilidade térmica das membranas foi avaliada por TGA-DTA, enquanto a identificação de grupos funcionais foi feita por FTIR-ATR, empregando-se, em ambas as técnicas, as mesmas condições utilizadas nas análises das nQS. Por fim, a morfologia das membranas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento JCM-7000 (Jeol), após o recobrimento das amostras com ouro.

2.5 Eficiência de rejeição de 2,4-DCP

A eficiência das membranas funcionalizadas foi verificada em função da porcentagem de rejeição do 2,4-DCP, dada pela Equação 4:

$$Rejeição (\%) = \left(1 - \left(\frac{C_1}{C_0} \right) \right) \times 100 \quad (4)$$

Um delineamento composto central rotacional (DCCR) foi usado para avaliar a influência de duas variáveis independentes, pH e concentração de 2,4-DCP, sobre a eficiência de rejeição das membranas funcionalizadas com nQS.

Foram analisados dois níveis principais (+1 e -1), quatro pontos axiais, em duplicata, e três repetições no ponto central, totalizando 19 ensaios, conforme Tabela 1. Os níveis codificados do planejamento são indicados na Tabela 2. O *software* Statistica 7 foi utilizado para o tratamento dos dados experimentais.

Tabela 1 – Planejamento DCCR para duas variáveis independentes

Ensaio	x_1	x_2	Ensaio	x_1	x_2
1	-1	-1	11	0	0
2	-1	1	12	-1	-1
3	1	-1	13	-1	1
4	1	1	14	1	-1
5	-1,41	0	15	1	1
6	1,41	0	16	-1,41	0
7	0	-1,41	17	1,41	0
8	0	1,41	18	0	-1,41
9	0	0	19	0	1,41
10	0	0			

Fonte: Os autores (2026).

Tabela 2 – Níveis codificados para o planejamento DCCR

Variável	-1,41	-1	0	1	1,41
Concentração (ppm)	71,8	80	100	120	128,2
pH	1,3	2,5	5,5	8,5	9,7

Fonte: Os autores (2026).

Os ensaios experimentais foram realizados em um aparato de filtração a vácuo. Inicialmente, as membranas recobertas com nQS foram condicionadas pela passagem, por duas vezes consecutivas, de 100 mL de água deionizada. Em seguida, 25 mL de solução aquosa de 2,4-DCP foi filtrada, por três ciclos sucessivos, de 10 minutos cada, avaliando-se a porcentagem de rejeição, conforme planejamento citado previamente. Adicionalmente, para o ponto central, realizou-se o mesmo procedimento com a membrana sem recobrimento, a fim de aferir a capacidade de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) nesse ponto.

A concentração do permeado após os três ciclos de filtração foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em um cromatógrafo LC-40D XR (Shimadzu), equipado com coluna cromatográfica C-18, seguindo a metodologia descrita por Barik e Gogate (2017). A fase móvel foi composta por metanol e água ultrapura na proporção 60:40 (v/v), empregando-se vazão de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A detecção do 2,4-DCP foi realizada no comprimento de onda em 284 nm. Ainda, uma curva de calibração foi construída com soluções padrão de 2,4-DCP nas concentrações de 10, 25, 50, 75, 100 e 150 ppm, apresentando coeficiente de correlação (R^2) de 0,999.

A partir dos resultados obtidos foi gerado um gráfico de Pareto para identificar quais variáveis e interações são estatisticamente significativas ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$). Além disso, foram geradas superfícies de resposta para avaliar a influência das variáveis independentes sobre a variável resposta.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das nanopartículas de quitosana por DLS

As análises de DLS demonstraram que o diâmetro médio das nQS foi de $287,22 \pm 16,11 \text{ nm}$, o índice de polidispersão de $0,47 \pm 0,02$ e o potencial zeta de $22,70 \pm 1,24 \text{ mV}$. Valores de PDI inferiores a 0,05 indicam amostras altamente monodispersas, enquanto valores superiores a 0,7 estão associados a distribuições de tamanho amplas (Rubio *et al.* 2019). Portanto, o valor obtido para as nQs sugere uma distribuição de tamanho moderadamente heterogênea. Em relação ao potencial zeta, valores inferiores a -30 mV ou superiores a $+30 \text{ mV}$ indicam sistemas fortemente carregados, enquanto valores entre -10 e $+10 \text{ mV}$ correspondem a cargas próximas da neutralidade (Clogston; Patri, 2011). Assim, o potencial zeta observado neste estudo situa-se em uma faixa intermediária, sugerindo estabilidade eletrostática moderada e possibilidade de aglomeração das nQS ao longo do tempo. Entretanto, a incorporação das nQS às membranas ocorreu logo após a sua síntese, minimizando processos de aglomeração das nanopartículas.

Jiang *et al.* (2024), em seu estudo, fabricaram nQS pelo mesmo procedimento, porém usando agitação magnética, por 30 minutos, obtendo um

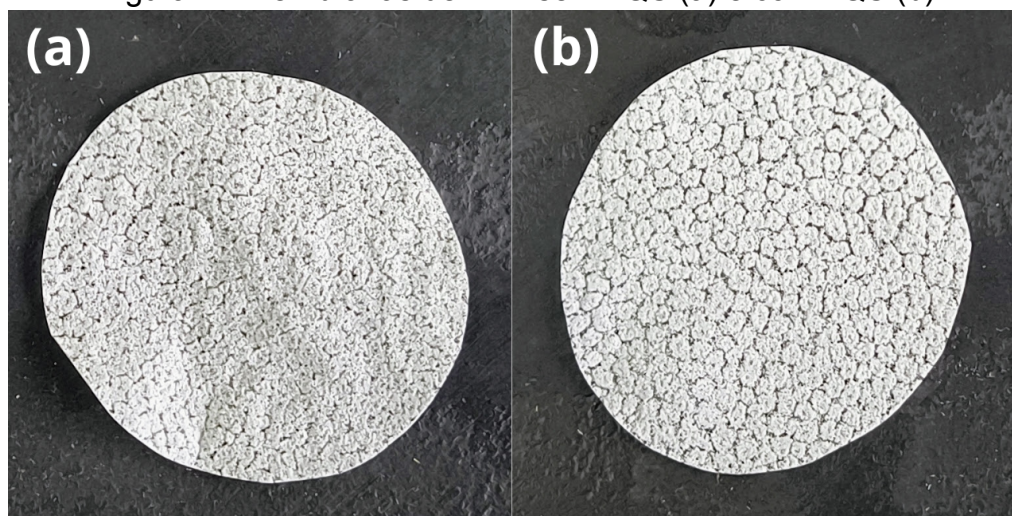
diâmetro de partícula de 379 ± 6 nm, PDI de $0,29 \pm 0,01$ e potencial zeta de $36,03 \pm 1,65$ mV. Portanto, o uso do ultra-Turrax a 10.000 rpm, no presente trabalho, pode ter resultado na produção de nQS menores em relação às obtidas por Jiang *et al.* (2024), bem como no aumento do PDI e na diminuição do potencial zeta.

3.2 Caracterização das membranas de separação

3.2.1 Porosidade, raio médio de poros, molhabilidade e fluxo de permeado

O aspecto visual das membranas produzidas, com e sem nQS, é apresentado na Figura 4. Nota-se a presença de uma coloração esbranquiçada, associada a um padrão visual de rugosidade e porosidade, sem distinção perceptível entre as membranas produzidas. Conforme Wang *et al.* (2022), membranas altamente porosas apresentam grande dispersão de luz, o que as torna opacas, como observado na Figura 4. Isso pode ser corroborado pelo ensaio de porosidade, no qual as membranas preparadas, com e sem nQS, demonstraram alta concentração de poros, resultando em valores de porosidade iguais a $68 \pm 8\%$ e $71 \pm 5\%$, respectivamente, sendo as médias estatisticamente iguais. Esses valores demonstram que a maior parte do volume das membranas é constituído por poros, e que a incorporação das nQS não alterou significativamente a porosidade da matriz.

Figura 4 - Membranas de PLA sem nQS (a) e com nQS (b)



Fonte: Os autores (2026).

O raio médio de poros para as membranas, com e sem recobrimento com nQS, foi de, respectivamente, $382,6 \pm 38,4$ nm e $327,5 \pm 20,6$ nm, sendo as médias estatisticamente iguais. Dessa maneira, as membranas produzidas podem ser classificadas como de microfiltração (100 a 10.000 nm), ainda podendo haver macroporos dado o aspecto heterogêneo da superfície, conforme observado na Figura 1. Em um estudo conduzido por Ramos, Suave e Ponce (2025), membranas de PLA produzidas com o uso de metilcelulose como agente porogênico apresentaram porosidade superior a 80% em proporções de MC:PLA iguais a 1:1 e 1:2 (m/m), com raios médios de poros de cerca de 650 e 900 nm, respectivamente. No presente trabalho, usou-se a proporção de 1:3, o que pode ter reduzido ligeiramente a porosidade, com variação de cerca de 10%, mas significativamente o tamanho de poros, dada uma menor massa de agente porogênico aplicada na

matriz.

A Figura 5, apresenta imagens obtidas durante o ensaio de molhabilidade, permitindo visualizar o perfil da gota de água sobre a superfície das membranas. O ângulo de contato medido foi de $14,6 \pm 1,5^\circ$ e $50,5 \pm 3,6^\circ$, respectivamente, com médias estatisticamente diferentes, para as membranas com e sem nQS.

Figura 5 - Molhabilidade das membranas sem nQS (a) e com nQS (b)



Fonte: Os autores (2026).

Nota-se, portanto, que a incorporação das nQS resultou na diminuição do ângulo de contato e da altura da gota de água no teste de molhabilidade, demonstrando natureza hidrofílica superior à da membrana sem recobrimento. Quanto menor o ângulo de contato, maior a hidrofiliicidade da superfície, indicando maior afinidade do sólido pela água e maior capacidade de ser umedecido por ela (Liu *et al.*, 2022). Extrand (2002) estudou diferentes variações na composição de superfícies de poliamida e observou que a molhabilidade é influenciada principalmente pelas interações interfaciais entre o sólido e o líquido, enquanto fatores como a rugosidade apresentam menor impacto.

De modo geral, filmes, esferas e membranas de quitosana têm baixa hidrofiliicidade e apresentam resistência à transferência de massa, apesar disso as nQS se organizam em estruturas, na qual os seus grupos hidrofílicos ficam dispostos externamente, cercando regiões hidrofóbicas nas partículas (Vakili *et al.*, 2014; Santo *et al.*, 2021). Para Modolon *et al.* (2025), fatores como polaridade, diâmetro e distribuição dos poros, e a disponibilidade de determinados grupos funcionais estão diretamente relacionados à molhabilidade. Portanto, as nQS podem ter causado parte desse aumento na molhabilidade devido à maior disponibilidade de seus grupos hidrofílicos na superfície das membranas.

Em relação ao fluxo de permeado aquoso, a membrana contendo nQS apresentou fluxo de $4146,6 \pm 315,7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, enquanto a membrana não funcionalizada apresentou fluxo de apenas $2712,3 \pm 411,9 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, sendo as médias estatisticamente diferentes. Liu *et al.* (2022) afirmam que fatores como molhabilidade, penetração dos poros e porosidade afetam o fluxo de permeado. Assim, as membranas com nQS podem permitir uma elevação do fluxo de permeação em relação às sem nQS devido à sua maior interação com a água. Ou seja, o aumento do fluxo de permeado pode ser explicado pela melhora da interação sólido-líquido.

3.2.2 Propriedades mecânicas e estabilidade térmica

A Tabela 3 apresenta o módulo de elasticidade, a resistência à tração e alongamento na ruptura para as membranas com e sem nQS.

Os valores obtidos para as membranas com e sem recobrimento de nQS não diferem estatisticamente entre si, indicando que a incorporação das nanopartículas não promoveu alterações significativas nas características mecânicas avaliadas. Modolon *et al.* (2025) obtiveram um módulo de elasticidade de $73,76 \pm 12,03 \text{ MPa}$ e

resistência à tração de $2,06 \pm 0,19$ MPa para membranas eletrofiadas de PLA puro tracionadas no sentido de alinhamento das fibras. Ainda, Ramos, Suave e Ponce (2025), ao elaborarem membranas de PLA com metilcelulose, nas proporções 1:1 e 1:2 (MC:PLA, m/m), obtiveram módulos de elasticidade de $100,3 \pm 26,0$ e $119,2 \pm 17,9$ MPa, com resistência à tração de $2,7 \pm 0,6$ e $3,4 \pm 0,8$ MPa e alongamento na ruptura de $4,1 \pm 1,3$ e $3,7 \pm 1,1\%$, respectivamente. Portanto, observa-se que a menor quantidade de metilcelulose empregada como agente porogênico resultou em valores maiores de módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento na ruptura em comparação aos obtidos por Ramos, Suave e Ponce (2025). Além disso, o processo de preparação, como a eletrofiação, pode alterar as propriedades mecânicas apresentadas. Assim, os dados indicam que as membranas obtidas no presente trabalho apresentam resistência mecânica superior àquelas reportadas por esses autores.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas das membranas

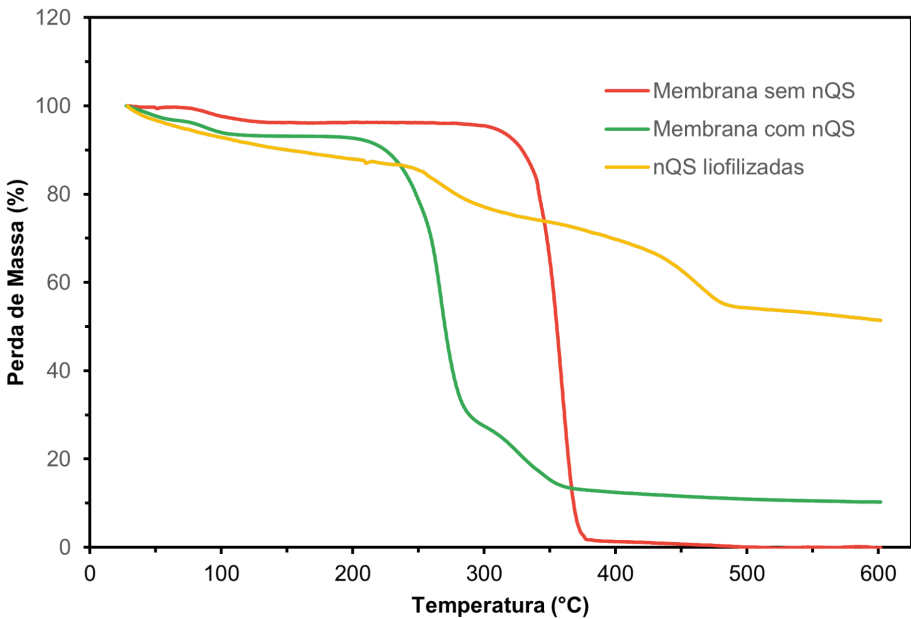
	Módulo de elasticidade (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Membrana sem nQS	$170,0 \pm 57,8$ a	$6,0 \pm 1,9$ b	$5,9 \pm 2,2$ c
Membrana com nQS	$184,1 \pm 30,9$ a	$6,5 \pm 2,0$ b	$5,8 \pm 1,6$ c

Médias seguidas de letras diferentes entre tratamentos diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Fonte: Os autores (2026).

A Figura 6 apresenta a perda de massa em função da temperatura, obtida pela análise de TGA.

Figura 6 - Porcentagem de perda de massa das membranas e das nQS liofilizadas



Fonte: Os autores (2026).

Primeiramente, nota-se que as nQS liofilizadas apresentaram perfil de degradação térmica característico da quitosana, como apresentado por Liu *et al.*

(2022), com uma etapa inicial de perda de massa em baixas temperaturas, atribuída à liberação de água adsorvida, entre 25 a 150 °C, seguida por uma degradação gradual da cadeia polimérica ao longo do aquecimento. Ao final da análise termogravimétrica, as nQS apresentaram massa residual de 51,4% a 600 °C, valor semelhante ao reportado por Alehosseini *et al.* (2022), que observaram resíduo de aproximadamente 48% a 625 °C para nQS obtidas por gelificação iônica, frente a 36,4% para a quitosana não reticulada. De acordo com esses autores, o segundo estágio de degradação térmica envolve a quebra de ligações de hidrogênio, a degradação da cadeia polimérica da quitosana livre e reticulada com tripolifosfato de sódio, bem como a degradação dos subprodutos gerados até a formação de resíduo termicamente estável. Além disso, o estudo de Alehosseini *et al.* (2022) indica que a reticulação da quitosana pelo TPP, na forma de nanopartículas, contribui para o aumento da estabilidade térmica do material e para a ocorrência de degradação distribuída em ampla faixa de temperatura.

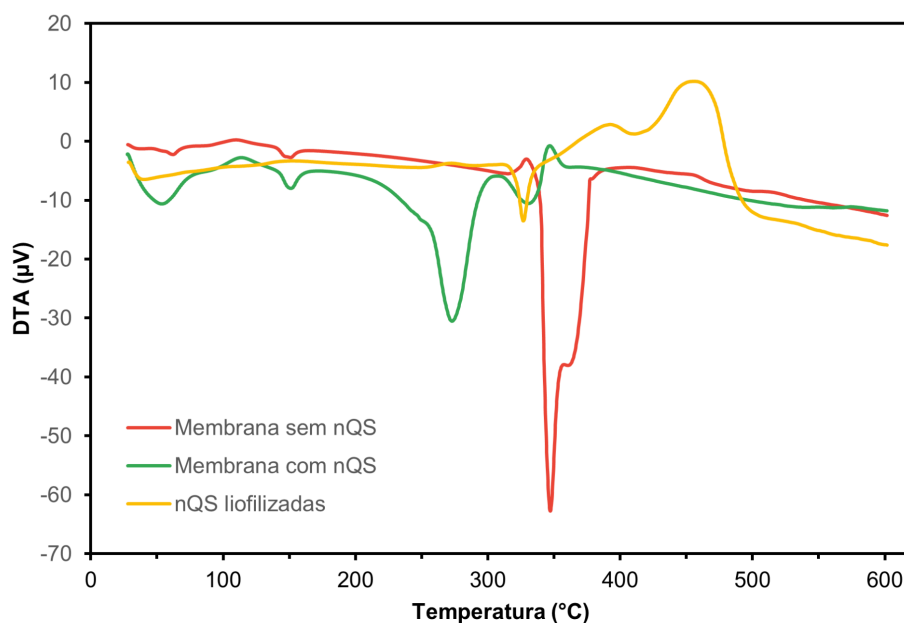
Para as membranas com e sem nQS, não ocorre perda significativa de massa na região atribuída à água adsorvida. Em contrapartida, ambas contêm apenas um estágio significativo de perda, como descrito por Liu *et al.* (2022), que avaliou a estabilidade térmica de membranas de ultrafiltração de PLA com quitosana. Esse estágio apresentou máxima velocidade em 269,29 °C e 362,28 °C, para as membranas com e sem nQS, respectivamente. Além disso, essas curvas não apresentaram etapas de perda de massa atribuíveis à metilcelulose, utilizada como agente formador de poros, indicando sua remoção durante o processo de obtenção das membranas.

As curvas mostram que a membrana com nQS teve menor estabilidade térmica, atingindo máxima temperatura de decomposição cerca de 93 °C antes das sem nQS. Ainda, acima de 400 °C, ambas amostras, com e sem nQS, apresentaram perda de massa quase nula, restando em 600 °C, 10 e 0% em massa, respectivamente, portanto, houve total decomposição da membrana sem nQS. A queda expressiva na estabilidade térmica após incorporação das nQS pode ser devido ao processo de hidrólise do PLA, que promove a clivagem das cadeias poliméricas (Samir *et al.*, 2022). Isso pode ter exposto grupos funcionais, deixando o PLA mais suscetível à degradação térmica, ao aumentar a disponibilidade de grupos reativos sob maiores temperaturas. Liu *et al.* (2022) também observaram redução da estabilidade térmica após incorporação de quitosana ao PLA, em membranas de ultrafiltração. As membranas foram preparadas por inversão de fases em banho aquoso, incorporando-se simultaneamente quitosana e ácido acético. Assim, as membranas contendo quitosana estavam em ambiente ácido em relação às sem. Portanto, a diminuição da estabilidade térmica observada por Liu *et al.* (2022) ocorre também possivelmente pelo ataque ácido ao PLA. Mas apesar da incorporação de nQS diminuir a estabilidade térmica da membrana, processos de tratamento de efluentes e de água não chegam a tais temperaturas, portanto, não implica em prejuízos para essa aplicação.

Na Figura 7 estão apresentadas as curvas de DTA, evidenciando diferenças significativas no comportamento de degradação térmica entre as membranas com e sem nQS e as nQS liofilizadas. Os pequenos picos endotérmicos observados abaixo de 100 °C em todas as amostras estão associados à evaporação de água adsorvida. Por outro lado, os picos endotérmicos próximos de 150 °C, observados apenas nas membranas, são característicos da fusão do PLA. A membrana sem nQS apresentou um evento principal de degradação térmica intenso, com pico máximo próximo de 350 °C, reforçando que a decomposição do material ocorre

predominantemente em uma única etapa e em faixa de temperatura relativamente definida, característica típica do PLA. Em contrapartida, a membrana contendo nQS apresentou deslocamento do evento principal de degradação para menor temperatura, em aproximadamente 273 °C, além de redução da intensidade do pico. Esse comportamento sugere que o processo de incorporação das nQS altera o mecanismo de degradação térmica do sistema, promovendo maior heterogeneidade estrutural, possivelmente devido à clivagem das cadeias e ao ataque ácido previamente mencionados e, conseqüentemente, favorecendo a decomposição do PLA. Quanto às nQS liofilizadas, o pico observado próximo a 327 °C está associado à decomposição térmica da quitosana. Já em temperaturas superiores, os picos observados são atribuídos à eventos exotérmicos relacionados à degradação gradual dos subprodutos gerados durante o aquecimento da QS. Esse mesmo comportamento também pode ser observado, em menor grau, nas membranas com nQS após cerca de 340 °C.

Figura 7 - Análise térmica diferencial das membranas e das nQS liofilizadas



Fonte: Os autores (2026).

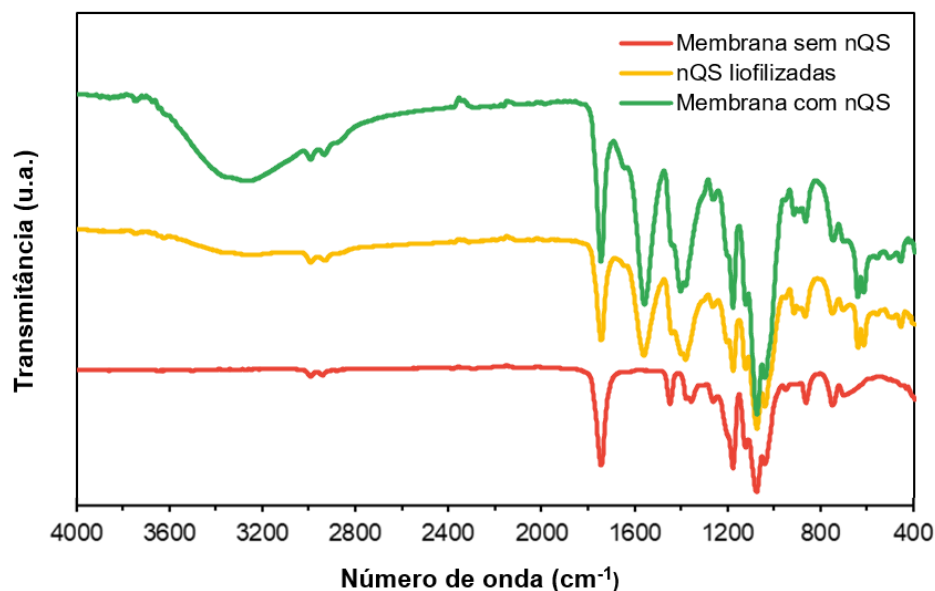
3.2.3 Identificação química e morfológica

O FTIR é uma técnica que permite a identificação de vibrações moleculares, e por consequência grupos funcionais, através da absorção de luz infravermelha, servindo como impressão digital de compostos, especialmente na região entre 400 a 1500 cm^{-1} (Alberts; Laino; Vaucher, 2024). Os espectros de FTIR das membranas com e sem nQS, bem como das nanopartículas de quitosana liofilizadas estão apresentados na Figura 8.

Primeiramente, em aproximadamente 3350 cm^{-1} , uma banda larga é observada nas membranas com nQS, e em menor grau nas nQS liofilizadas, isso ocorre devido à combinação dos picos referentes a grupos $-\text{NH}_2$ e $-\text{OH}$, típicos da estrutura da quitosana e fortemente influenciados por ligações de hidrogênio intermoleculares (Liu *et al.*, 2022; Jiang *et al.*, 2024). Entretanto, essa região também pode refletir a presença de umidade na amostra, devido às vibrações associadas aos grupos hidroxila da moléculas de água. Apesar disso, a amostra de

PLA sem nQS, não apresenta umidade, conforme análise termogravimétrica, nem grupos nitrogenados, por isso não apresenta tal banda.

Figura 8 - Espectros de infravermelho das membranas e das nQS liofilizadas



Fonte: Os autores (2026).

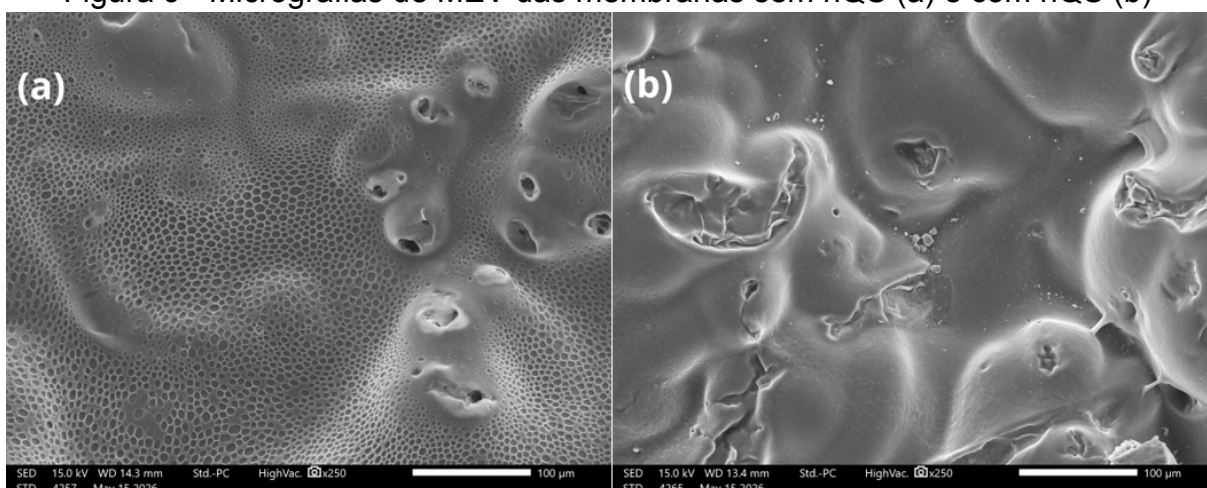
As bandas características do PLA são visualizadas no espectro da membrana sem nQS. Conforme Liu *et al.* (2022), o pico em 1746 cm^{-1} corresponde ao estiramento da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) de grupos éster, presentes em abundância no PLA, e também visualizado nos demais espectros. Após esse pico, próximo de 1580 cm^{-1} , surge um pico apenas para as nQS liofilizadas e a membrana com nQS, que caracteriza a vibração de flexão do grupo $-\text{NH}_2$ (Liu *et al.*, 2022; Jiang *et al.*, 2024). Portanto, o aparecimento desse pico, associado ao estiramento em cerca de 3350 cm^{-1} , na membrana com nQS, indica que houve eficiência na incorporação, uma vez que os grupos $-\text{NH}_2$ se mostram presentes. Ademais, os espectros de FTIR das membranas não evidenciaram bandas características da metilcelulose, corroborando a ausência de resíduos desse agente formador de poros após o processo de preparação.

Por fim, o espectro apresentado para as nQS liofilizadas se assemelha muito ao apresentado por Jiang *et al.* (2024), produzido em meio aquoso, dessa maneira, isso pode indicar que as nQS possuem estabilidade quando não estão em suspensão aquosa.

Na Figura 9 são apresentadas as micrografias de MEV das membranas funcionalizadas e não funcionalizadas com nQS, com ampliação de 250 vezes. Ao analisar a micrografia da membrana sem nQS, nota-se uma superfície relativamente homogênea com ampla presença de poros, além de regiões mais lisas e elevadas contendo poros de maior tamanho. A formação desses poros está relacionada à remoção da metilcelulose durante a lavagem das membranas com água, resultando em espaços vazios na matriz polimérica. Apesar disso, os poros menores não são notados na membrana com nQS. Possivelmente, em virtude que a dispersão de nQS pulverizada sobre as membranas apresenta pH ácido (4,7), logo, é provável que tenha ocorrido ataque químico à matriz de PLA, promovendo a remoção desses poros superficiais. Segundo Samir *et al.* (2022), álcalis e ácidos degradam

polímeros, tais como o PLA, por hidrólise, promovendo a clivagem de grupos funcionais. As micrografias, portanto, confirmam que há mudanças na superfície das membranas, que podem ter resultado no aumento da molhabilidade e do fluxo de permeado aquoso, bem como nas mudanças observadas na análise termogravimétrica, discutidas anteriormente. Entretanto, destaca-se que o ensaio de porosidade das membranas resultou em valores considerados estatisticamente iguais, indicando que a porosidade interna de ambas deve ser semelhante, o que contribui para a manutenção das propriedades mecânicas, apesar do possível ataque ácido na superfície.

Figura 9 - Micrografias de MEV das membranas sem nQS (a) e com nQS (b)



Fonte: Os autores (2026).

Ademais, na membrana funcionalizada, é possível observar pequenas partículas dispersas, sugerindo a deposição das nQS sobre sua superfície. Apesar disso, as partículas identificadas apresentaram diâmetro de 1 a 10 µm, indicando que parte das nQS podem ter se aglomerado, uma vez que o tamanho médio determinado por DLS foi de $287,22 \pm 16,11$ nm (aproximadamente 0,3 µm), valor inferior ao limite de resolução dessa imagem.

3.3 Eficiência de rejeição de 2,4-DCP

A Tabela 4 apresenta os resultados da eficiência de rejeição de 2,4-DCP pelas membranas funcionalizadas, obtidos a partir dos ensaios do planejamento DCCR e avaliados após três ciclos de filtração.

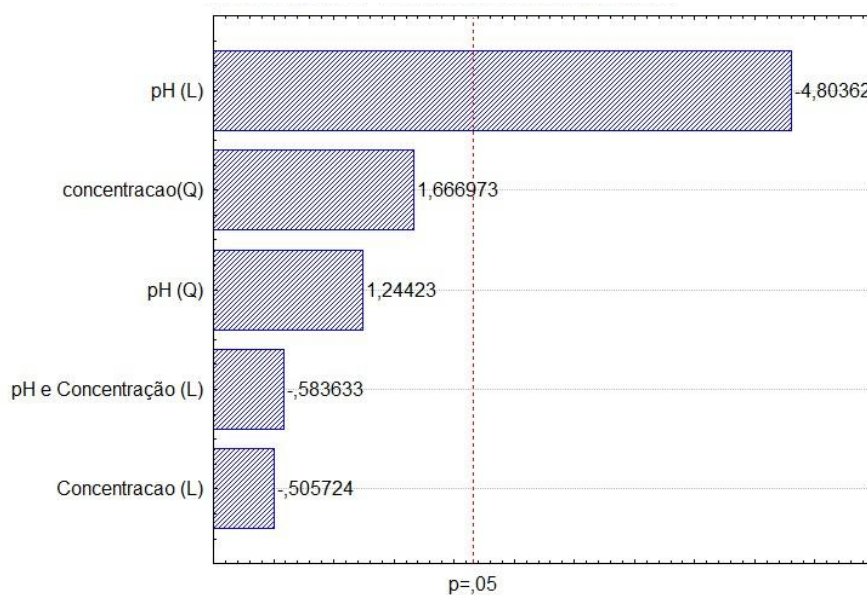
A partir desses dados, foi gerado um gráfico de Pareto contendo os efeitos das variáveis independentes e de suas interações (Figura 10). Nele observa-se que apenas o efeito linear do pH foi significativo para o processo de adsorção. Além disso, na Tabela 4, nota-se que valores de pH ácidos proporcionaram os maiores resultados de adsorção, atingindo até 44,89%, em pH 2,5. Por outro lado, a variação da concentração inicial do contaminante não apresentou efeito significativo sobre a adsorção. Dessa forma, torna-se possível avaliar isoladamente o efeito do pH, desconsiderando a influência da concentração inicial de 2,4-DCP, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 4 - Porcentagem de rejeição de 2,4-DCP

Planejamento DCCR - 2 variáveis				
Concentração inicial	pH	Concentração inicial (ppm)	pH	Rejeição (%)
0	0	100	5,5	21,26%
0	0	100	5,5	19,09%
0	0	100	5,5	16,18%
1,41	0	128,2	5,5	22,86%
1,41	0	128,2	5,5	14,52%
-1,41	0	71,8	5,5	23,09%
-1,41	0	71,8	5,5	26,77%
-1	1	80	8,5	21,29%
-1	1	80	8,5	20,98%
1	1	120	8,5	18,00%
1	1	120	8,5	21,35%
0	1,41	100	9,7	8,58%
0	1,41	100	9,7	14,65%
-1	-1	80	2,5	40,16%
-1	-1	80	2,5	34,97%
1	-1	120	2,5	37,86%
1	-1	120	2,5	44,89%
0	-1,41	100	1,3	27,99%
0	-1,41	100	1,3	27,96%

Fonte: Os autores (2026).

Figura 10 - Gráfico de Pareto para os fatores a 5% de significância



Fonte: Os autores (2026).

Tabela 5 - Rejeições médias de 2,4-DCP em função do pH

pH	Rejeição (%)
1,3	27,98 ± 0,02%
2,5	39,47 ± 4,19%
5,5	20,54 ± 4,25%
8,5	20,41 ± 1,61%
9,7	11,62 ± 4,29%

Fonte: Os autores (2026).

Conforme apresentado na Tabela 5, os menores valores de pH apresentaram as maiores rejeições, observadas em pH 1,3 e 2,5. No outro extremo, o aumento do pH de 8,5 para 9,7 reduziu a rejeição.

O efeito significativo do pH em processos de adsorção é amplamente conhecido, pois essa variável interfere diretamente nas cargas dos grupos funcionais ou partículas envolvidas no processo. Em pHs baixos, ocorre a protonação dos grupos funcionais da quitosana, formando espécies positivas como NH_3^+ e OH_2^+ . Segundo Zhang, Zeng e Cheng (2016), em faixas de pH mais altos, a concentração de íons H^+ diminui, e a superfície da quitosana se torna negativamente carregada. Além disso, os grupos amina das nQS possuem pares de elétrons não compartilhados, com forte capacidade de doação, o que favorece tanto mecanismos de quimissorção quanto fisissorção (Modolon *et al.*, 2025). Da mesma maneira, o PLA apresenta grupos terminais $-\text{OH}$ e $-\text{COOH}$, que podem sofrer ionização dependendo do pH do meio. Em condições ácidas, esses grupos tendem a permanecer protonados, enquanto em meios mais básicos podem estar presentes nas formas de $-\text{O}^-$ e $-\text{COO}^-$, favorecendo interações com compostos carregados positivamente (Modolon *et al.*, 2025).

De acordo com Li *et al.* (2009), o 2,4-diclorofenol predomina em sua forma molecular neutra em valores de pH inferiores ao seu pK_a (7,85). Em contrapartida, em meios com pH superiores ao pK_a , ocorre a desprotonação do grupo fenólico, resultando no predomínio da sua forma negativa. Considerando que, em condições ácidas, os grupos amino da quitosana encontram-se fortemente protonados, conferindo uma superfície positiva nas nQS e no PLA, e que o 2,4-DCP apresenta-se predominantemente em sua forma neutra, a adsorção observada em pH 2,5 e 5,5 provavelmente não ocorre por interações eletrostáticas. Nesse caso, o processo deve estar associado principalmente às interações com os átomos de cloro eletronegativos do composto, cuja polarização pode favorecer a interação com o adsorvente. Esse efeito pode ser acentuado pelo aumento da densidade de carga positiva dos adsorventes em pHs mais ácidos (Li *et al.* 2009).

Dessa forma, isso pode explicar o aumento da remoção observado em pH 2,5, alcançando rejeições de até 44,89% e média de $39,47 \pm 4,19\%$, apesar de uma redução na rejeição observada no pH 1,3, para $27,98 \pm 0,02\%$. Ainda assim, esse valor se manteve superior ao registrado para o ponto central, apesar da diminuição de cerca de 12%. Isso pode ocorrer devido a mudanças na disponibilidade e/ou estrutura dos sítios ativos ou ainda a alterações no adsorvente provocadas pelo pH altamente ácido, uma vez que a membrana de PLA pode sofrer hidrólise ácida (Samir *et al.*, 2022). A análise de MEV revelou uma alteração na morfologia superficial da membrana recoberta com a dispersão de nQS, cujo pH encontrava-se em 4,7. Portanto, um pH ainda mais extremo, como 1,3, poderia causar efeitos mais

intensos na membrana.

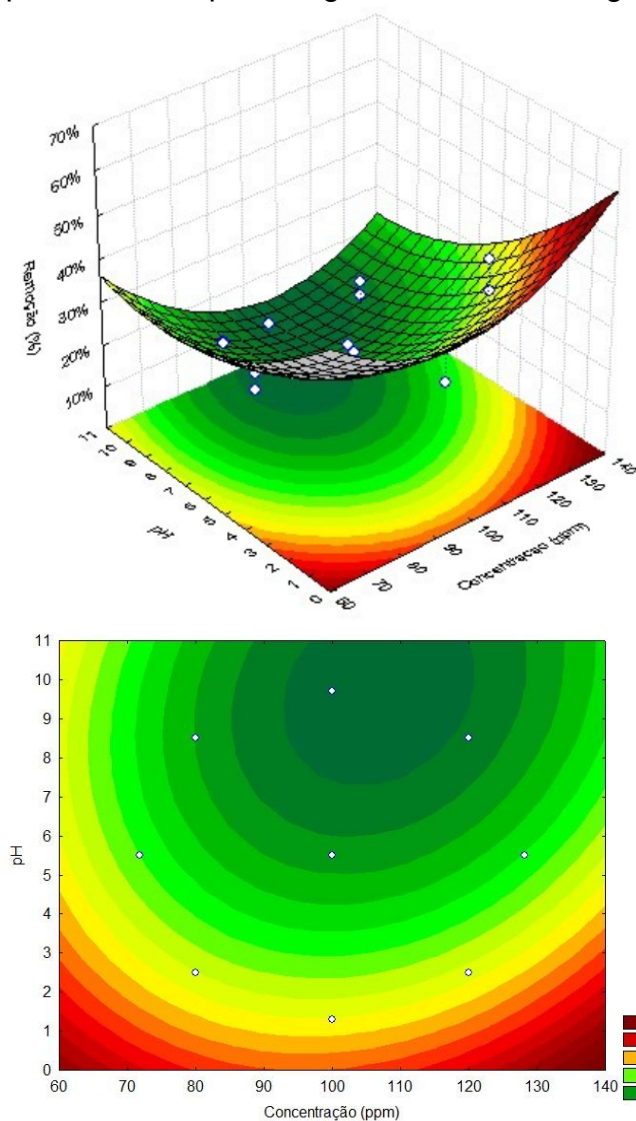
Em pH 5,5 e 8,5, não há mudança nos percentuais de rejeição, apesar do meio mudar de ácido para básico e ultrapassar o pK_a do 2,4-DCP. Em meios básicos, tanto a membrana quanto as nQS se apresentam negativamente carregadas, assim como o 2,4-DCP, podendo favorecer uma repulsão eletrostática. Apesar disso, Li *et al.* (2009) observaram que ocorre decréscimo na rejeição de fenois e clorofenois por quitosana apenas em regiões acima de pH 9 e 10. Esses autores consideram que a adsorção em meio básico ocorre predominantemente com moléculas não ionizadas. Dessa forma, o aumento do pH acima dessa faixa, favorece a ionização dos fenois e clorofenois, como o 2,4-DCP. Portanto, o mecanismo de adsorção em pH 8,5 no presente estudo pode ser semelhante ao reportado para o pH 5,5. Em contrapartida, o aumento do pH para 9,7 resultou em comportamento condizente com o descrito por Li *et al.* (2009), sendo observado 50% de redução na eficiência de rejeição em comparação aos valores obtidos em pH 8,5.

Para o ponto central do planejamento DCCR, ou seja, no pH 5,5, ainda foi determinada a remoção de 2,4-DCP, em triplicata, para membranas sem a presença de nQS, resultando em $16,43 \pm 0,70\%$. Com isso, foi determinada a capacidade de adsorção das nQS após os três ciclos de filtração, resultando em aproximadamente $115 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Bertolo *et al.* (2024) indicam que a capacidade de adsorção do carvão ativado comercial para o 2,4-D, composto do qual se origina o 2,4-DCP, é de $11,1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Por sua vez, outros autores como Wu *et al.* (2020) e Fernandez *et al.* (2022) com uso de biocarvão e bioleito de trigo atingiram capacidades de adsorção de $43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,3716 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para o 2,4-DCP, respectivamente. Embora os estudos citados tenham alcançado altas rejeições para os contaminantes, menores capacidades de adsorção implicam a necessidade de maiores quantidades de adsorvente para atingir uma mesma rejeição. Nesse sentido, apesar das membranas funcionalizadas produzidas atingirem remoções de até cerca de 44%, elas se mostram superiores ao carvão ativado comercial e aos trabalhos citados. Outras modificações na quitosana, como a proposta por Li *et al.* (2025), atingiram capacidades de adsorção de $309 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para a remoção de 2,4-D, indicando que o potencial da quitosana e das nQS pode ser explorado a fim de melhorar sua eficiência.

As Figuras 11 e 12 apresentam, respectivamente, a superfície de resposta gerada pelo planejamento DCCR e o histograma de resíduos derivado do ajuste do modelo, com base nos dados da Tabela 2, em função do pH e da concentração inicial de 2,4-DCP. Na Figura 11, todos os efeitos padronizados demonstrados no gráfico de Pareto (Figura 10) foram considerados para o ajuste matemático do modelo. Assim, a incorporação de termos de ordem quadrática resultou em uma superfície de resposta com comportamento paraboloide. Os pontos marcados sobre a superfície representam os ensaios realizados no planejamento experimental (Tabela 4). A partir da superfície de resposta, observa-se a influência mais pronunciada do pH sobre a rejeição do 2,4-DCP pelas membranas funcionalizadas, sendo verificados os menores percentuais em regiões básicas e próximas da neutralidade, enquanto a região ácida apresentou os maiores índices de rejeição.

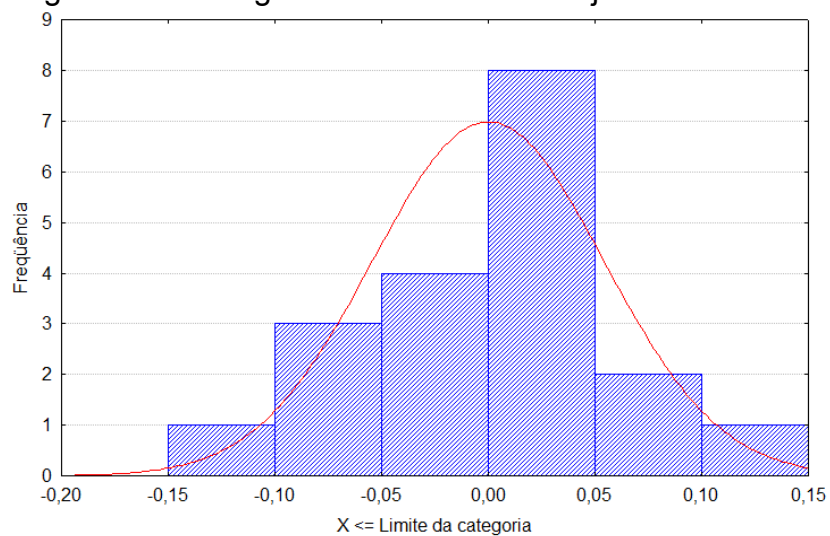
Apesar do modelo indicar que a região ácida tem melhores índices de rejeição, há indícios, através das análises de MEV e termogravimetria, que a membrana de PLA sofre ataque ácido durante a deposição das nQS, o que modificou a superfície e a estabilidade térmica do material, sem afetar as características mecânicas. Mas, pHs extremos, como 1,3, poderiam ainda causar outros tipos de efeitos na membrana, além de não apresentar benefício comprovado, uma vez que em pH 1,3 foi observado experimentalmente redução na rejeição.

Figura 11 - Superfície de resposta e gráfico de contorno gerados pelo DCCR



Fonte: Os autores (2026).

Figura 12 - Histograma de resíduos do ajuste do modelo



Fonte: Os autores (2026).

Ainda, a Figura 12 apresenta o histograma de resíduos do ajuste do modelo, cujo comportamento normalizado indica que o modelo se ajustou bem aos dados, na formação da superfície de resposta. Apesar disso, sua aplicabilidade prática demanda validação quanto à capacidade de predição do modelo, aspecto que não constituiu o foco do presente trabalho. Por fim, é apresentada a Equação 5 referente à geração da superfície de resposta, em que x representa a concentração inicial de 2,4-DCP, em ppm, e y corresponde ao pH da solução.

$$z = 130,74 - 1,8434x + 0,0096187x^2 - 3,927y + 0,3231y^2 - 0,02196xy \quad (5)$$

4 CONCLUSÕES

Conclui-se que o estudo foi capaz de desenvolver membranas de PLA funcionalizadas com nQS para remoção de 2,4-DCP em água. Os resultados demonstraram que o pH foi o único fator significativo no processo de rejeição, enquanto a concentração inicial do contaminante não teve efeito significativo sobre a remoção. As maiores eficiências de rejeição foram obtidas em meio ácido, com destaque para o pH 2,5, alcançando remoção de até 44,89%. Além disso, as nQS apresentaram capacidade de adsorção estimada em $115 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ em pH 5,5. As nQS produzidas apresentaram tamanho médio de $287,22 \pm 16,11 \text{ nm}$, e sua incorporação à superfície das membranas de PLA, tornou o material mais hidrofílico e com maior fluxo de permeado, sem modificar a porosidade interna da estrutura, apesar de alterações evidenciadas quanto aos poros superficiais e à estabilidade térmica. As análises de FTIR, TGA-DTA e MEV confirmaram a presença das nQS sobre a superfície das membranas de separação, demonstrando que a funcionalização modificou as características da membrana de PLA, porém, mantendo suas propriedades mecânicas constantes e similares ou superiores às apresentadas por outros trabalhos, que tiveram foco na elaboração de membranas poliméricas para tratamento de água.

Esses resultados indicam que o sistema híbrido proposto é uma alternativa promissora para remover 2,4-DCP e, possivelmente, outros compostos fenólicos de águas contaminadas, abrindo espaço para o desenvolvimento de novos estudos sobre o tema. Além disso, os achados ampliam as perspectivas para a aplicação comercial do PLA, explorando a sinergia entre os mecanismos de separação por membranas e adsorção.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e ao Instituto Federal de Santa Catarina, por meio do Edital nº 03/2025/PROPPi - PIBITI, pelo apoio financeiro e pela concessão de bolsa de pesquisa que possibilitou o desenvolvimento do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D882-02: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**. West Conshohocken: ASTM International, 2002.

ALBERTS, M.; LAINO, T.; VAUCHER, A. C. Leveraging infrared spectroscopy for

automated structure elucidation. **Communications Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 268, 2024.

ALEHOSSEINI, E. *et al.* Physicochemical, thermal, and morphological properties of chitosan nanoparticles produced by ionic gelation. **Foods**, v. 11, n. 23, p. 3841, 2022.

BARIK, A. J.; GOGATE, P. R. Degradation of 2,4-dichlorophenol using combined approach based on ultrasound, ozone and catalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 36, p. 517-526, 2017.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: Brasília, DF, n. 053, p. 58-63, 18 de março de 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada – **RDC nº 296, de 29 de julho de 2019**, Dispõe sobre as informações toxicológicas para rótulos e bulas de agrotóxicos, afins e preservativos de madeira. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, n. 146, p. 78-85, 31 de jul. 2019.

BRASIL. **Agrotóxico**. 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/causas-e-prevencao-do-cancer/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxico>. Acesso em: 12 nov. 2025.

BRASIL. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 12 nov. 2025.

BERTOLO, J. P. *et al.* Adsorção de 2,4-D a partir de soluções aquosas em carvão ativado comercial e zeólita natural funcionalizados com surfactantes. **Revista Geama**, v. 10, n. 1, p. 10-19, 2024.

CHEN, Z. *et al.* Recent advances in selective separation technologies of rare earth elements: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 107104, 2022.

CLOGSTON, J. D.; PATRI, A. K. Zeta potential measurement. **Methods in Molecular Biology**, v. 697, p. 63-70, 2011.

EXTRAND, C. W. Water contact angles and hysteresis of polyamide surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 248, n. 1, p. 136-142, 2002.

FERNANDEZ, M. E. *et al.* Effectiveness of a simple biomixture for the adsorption and elimination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) herbicide and its metabolite, 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP), for a biobed system. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 106877, 2022.

ISLAM, F. *et al.* Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on

human and ecosystems. **Environment International**, v. 111, p. 332-351, 2018.

JIANG, T. *et al.* Synthesis, characterization of chitosan/tripolyphosphate nanoparticles loaded with 4-chloro-2-methylphenoxyacetate sodium salt and its herbicidal activity against *Bidens pilosa* L. **Nature**, v. 14, n. 1, p. 18754, 2024.

KOU, M. *et al.* Efficient degradation of 2,4-DCP by bicarbonate-modified Fenton under near-neutral conditions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 63, p. 105515, 2024.

LI, J.-M. *et al.* Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1168-1173, 2009.

LI, Q. *et al.* Crosslinking polymer based on amino chitosan for the adsorption of phenoxy-carboxylic acids: Kinetics, isotherm, and thermodynamics. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 323, p. 147040, 2025.

LIU, F. *et al.* The effect of chitosan (CS) coagulation bath on structure and performance of polylactic acid (PLA) microfiltration membrane. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 39, n. 5, p. 1307-1315, 2022.

LORENA, F. O. *et al.* Quitosana: da química básica à bioengenharia. **Química Nova na Escola**, v. 39, n. 4, p. 312-320, 2017.

LYU, H. *et al.* Functional materials contributing to the removal of chlorinated hydrocarbons from soil and groundwater: Classification and intrinsic chemical-biological removal mechanisms. **Science of the Total Environment**, v. 879, p. 163011, 2023.

MARTINS, R. X. *et al.* A network toxicology and molecular docking-based approach revealed shared hepatotoxic mechanisms and targets between the herbicide 2,4-D and its metabolite 2,4-DCP. **Toxicology**, v. 513, p. 154086, 2025.

MASHHADIKHAN, S. *et al.* Breaking temperature barrier: Highly thermally heat resistant polymeric membranes for sustainable water and wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 189, p. 113902, 2024.

MODOLON, H. B. *et al.* Electrospun adsorbent membrane of PLA containing chitosan for toxic metal ions removal from aqueous solution: Effect of chitosan incorporation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 297, p. 139435, 2025.

MOUNTASSIF, D. *et al.* Biochemical and histological alterations of cellular metabolism from jerboa (*Jaculus orientalis*) by 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: Effects on d-3-hydroxybutyrate dehydrogenase. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 90, n. 2, p. 87-96, 2008.

NASCIMENTO, R. F. do *et al.* **Adsorção**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014. 258 p.

NIST. **Chemistry WebBook**: NIST standard reference database number 69. Gaithersburg: NIST, 2025.

OLIVEIRA, A. C. S. de; BORGES, S. V. Poli(ácido láctico) aplicado para embalagens de alimentos: Uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 15, n. 1, p. 1-10, 2020.

PIGNATI, W. A. *et al.* Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 22, n. 10, p. 3281-3293, 2017.

RAMOS, N. C.; SUAVE, J.; PONCE, G. H. S. F. P. **Remoção do antibiótico sulfametoxazol por oxidação fotocatalítica em membranas poliméricas recobertas com dióxido de titânio**. 2025. 20 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Instituto Federal de Santa Catarina, Lages, 2025.

RUBIO, L. A. *et al.* General introduction and overview of the book. In: RUBIO, L. A. *et al.* (ed.) **Nanomaterials for Food Applications**. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 1-9.

SAMIR, A. *et al.* Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications. **NPJ Materials Degradation**, v. 6, n. 1, p. 68, 2022.

SANCHES, F. Z. **Filmes de poli(ácido láctico) – PLA, incorporados com quitosana e nanopartículas de ZnO, para aplicação em embalagens alimentícias**: Propriedades microbiológicas e funcionais. 2024. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2024.

SANTO, M. C. Di *et al.* Chitosan-tripolyphosphate nanoparticles designed to encapsulate polyphenolic compounds for biomedical and pharmaceutical applications: A review. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 142, p. 111970, 2021.

SILVA, H. S. R. C.; SANTOS, K. S. C. R. dos; FERREIRA, E. I. Quitosana: Derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 776-785, mar. 2006.

VAKILI, M. *et al.* Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115-130, 2014.

VATANPOUR, V. *et al.* Polylactic acid in the fabrication of separation membranes: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 296, p. 121433, 2022.

WANG, C. *et al.* Highly transparent nanofibrous membranes used as transparent masks for efficient PM_{0.3} removal. **ACS Nano**, v. 16, n. 1, p. 119-128, 2022.

WU, J. *et al.* The adsorption properties of 2,4-DCP on biochar derived from chitosan in aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 190, p. 193-202, 2020.

ZHANG, L.; ZENG, Y.; CHENG, Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, p. 175-191, 2016.

ZINADINI, S. *et al.* Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates. **Journal of Membrane Science**, v. 453, p. 292-301, 2014.

ZAPARTE, A. D. *et al.* Determinação do índice de fitotoxicidade do composto 2,4-diclorofenol. In: SEMINÁRIO DE PESQUISA ENSINO E EXTENSÃO DO IFSC, 10., 2024, São Miguel do Oeste. **Anais [...]**. São Miguel do Oeste: IFSC, 2024. p. 597-601.