



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I - CAMPINA GRANDE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
AMBIENTAL
MESTRADO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

JOSÉ EVERTON SOARES DE SOUZA

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO INDUSTRIAL DE POLIAMIDA PARA OBTENÇÃO
DE MEMBRANAS APLICADAS NO TRATAMENTO DE EMULSÕES OLEOSAS**

**CAMPINA GRANDE - PB
FEVEREIRO/2022**

JOSÉ EVERTON SOARES DE SOUZA

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO INDUSTRIAL DE POLIAMIDA PARA OBTENÇÃO
DE MEMBRANAS APLICADAS NO TRATAMENTO DE EMULSÕES OLEOSAS**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA), da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Linha de pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e de Resíduos.

Orientadora: Profa. Dra. Keila Machado de Medeiros

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima

CAMPINA GRANDE - PB

FEVEREIRO/2022

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S719u Souza, José Everton Soares de.
Utilização de resíduo industrial de poliamida para obtenção de membranas aplicadas no tratamento de emulsões oleosas [manuscrito] / José Everton Soares de Souza. - 2022.
100 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.

"Orientação : Profa. Dra. Keila Machado de Medeiros, UFRB - Universidade Federal do Recôncavo da Bahia."

"Coorientação: Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Resíduo de poliamida. 2. Membranas híbridas. 3. Inversão de fases. 4. Tratamento de efluentes oleosos. I. Título

21. ed. CDD 628.3

JOSÉ EVERTON SOARES DE SOUZA

**UTILIZAÇÃO DE POLIAMIDA ORIUNDA DE RESÍDUO INDUSTRIAL PARA
OBTENÇÃO DE MEMBRANAS UTILIZADAS NO TRATAMENTO DE EMULSÕES
OLEOSAS.**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA), da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Linha de pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e de Resíduos.

Aprovado em: 02/02/2022



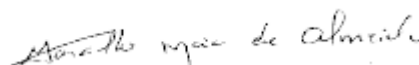
Prof. Dra. Keila Machado de Medeiros (Orientadora)
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB)



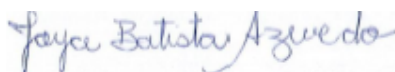
Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima (Coorientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Marcello Maia Almeida
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Joyce Batista Azevedo
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB)

RESUMO

A necessidade de aplicação de tecnologias mais limpas para o tratamento de efluentes é fundamental para minimizar os impactos causados ao meio ambiente e a recuperação dos recursos hídricos. Dentre essas tecnologias, a tecnologia de membrana se destaca por apresentar vantagens como economia de energia, facilidade de operação, substituição de processos convencionais e flexibilidade no projeto de sistemas e no desenvolvimento de processos híbridos. Membranas microporosas foram obtidas a partir de resíduos de poliamida 66 (PA66) pura dissolvidas em ácido fórmico (AF) e híbridas com adição de 1, 3 e 5% em peso de óxido de zinco (ZnO), ambas introduzindo sal cloreto de potássio (KCl) por meio da técnica de inversão de fases pelo método imersão-precipitação. As membranas foram caracterizadas por microscopia de força atômica (MFA), absorção de água, porosidade, raio médio de poros (RMP), ângulo de contato (AC), microscopia óptica (MO), permeação a vapor d'água, medidas de fluxo de água, teste de separação das emulsões oleosas, cor, turbidez e rendimento. Os resultados da MFA indicaram que todos os parâmetros de rugosidade das membranas híbridas foram superiores aos da membrana pura. A permeação a vapor d'água das membranas híbridas foi inferior do que a de PA66 pura, devido o ZnO ter agido como barreiras físicas, atuando como agente nucleante, impedindo a passagem do vapor. A adição do ZnO potencializou as propriedades de fluxo e permeabilidade das membranas híbridas, bem como apresentou resultados significativos para remoção das gotículas de óleo presentes nas emulsões oleosas, sendo justificados pelos resultados positivos do ângulo de contato, porosidade, absorção de água, diminuição dos raios médios dos poros, salientando que a membrana PA66/3%ZnO foi a que apresentou os melhores resultados. As análises físico-químicas de cor e turbidez das emulsões oleosas apresentaram resultados acima de 95%. As membranas testadas na separação de óleo das emulsões, nas concentrações (50, 100 e 200 mg.L⁻¹), obtiveram uma redução significativa de óleo no permeado, principalmente as membranas híbridas com remoções acima de 95%, atendendo ao limite máximo de 20 mg.L⁻¹ permitido por lei. Além disso, é importante destacar, que pelos excelentes resultados obtidos, utilizando um resíduo industrial, a importância do aproveitamento desse descarte para a obtenção de membranas para microfiltração, confirmando ser uma tecnologia viável e sustentável se comparados com outros processos de tratamento de efluentes.

Palavras-chaves: Resíduo de poliamida 66. Membranas híbridas. Inversão de fases. Tratamento de efluentes oleosos.

ABSTRACT

The need to apply cleaner technologies for the treatment of effluents is essential to minimize the impacts caused to the environment and the recovery of water resources. Among these technologies, membrane technology stands out for presenting advantages such as energy savings, ease of operation, replacement of conventional processes, and flexibility in system design and in the development of hybrid processes. Microporous membranes were obtained from pure polyamide 66 (PA66) waste dissolved in formic acid (FA) and hybrids with the addition of 1, 3 and 5% by weight of zinc oxide (ZnO), both by introducing potassium chloride salt (KCl) through the phase inversion technique by the immersion-precipitation method. The membranes were characterized by atomic force microscopy (AFM), water absorption, porosity, mean pore radius (MPR), contact angle (CA), optical microscopy (OM), water vapor permeation, water flow measurements, oil emulsion separation test, color, turbidity, and yield. The MFA results indicated that all roughness parameters of the hybrid membranes were higher than those of the pure membrane. The water vapor permeation of the hybrid membranes was lower than that of the pure PA66, due to ZnO acting as physical barriers, acting as a nucleating agent, preventing vapor passage. The addition of ZnO increased the flow and permeability properties of the hybrid membranes, as well as showed significant results for the removal of oil droplets present in oil emulsions, justified by the positive results of contact angle, porosity, water absorption, decrease in the average pore radii, highlighting that the PA66/3%ZnO membrane showed the best results. The physicochemical analysis of color and turbidity of the oil emulsions showed results above 95%. The membranes tested for separation of oil from emulsions, at concentrations (50, 100 and 200 mg.L⁻¹), obtained a significant reduction of oil in the permeate, especially the hybrid membranes with removals above 95%, meeting the maximum limit of 20 mg.L⁻¹ allowed by law. Furthermore, it is important to emphasize that due to the excellent results obtained using an industrial waste, the importance of using this waste to obtain membranes for microfiltration, confirming that it is a viable and sustainable technology when compared with other wastewater treatment processes.

Keywords: Polyamide 66 waste. Hybrid membranes. Phase inversion. Treatment of oily emulsions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama esquemático de um homogeneizador mecânico.	17
Figura 2: Representação dos diferentes tipos de morfologia das membranas.	21
Figura 3: Obtenção de uma membrana plana pelo método de precipitação por imersão.	23
Figura 4: Polimerização por condensação do nylon 66.	24
Figura 5: Estrutura química do nylon 66.	25
Figura 6: Célula unitária representando a estrutura hexagonal da wurtzita de ZnO.	26
Figura 7: Resíduos de Fibra de Poliamida 66.	37
Figura 8: Petróleo Bruto	38
Figura 9: Soluções das membranas. a) PA66 pura b) PA66/1% ZnO c) PA66/3% ZnO	39
Figura 10: Fluxograma da preparação das membranas por inversão de fases.	40
Figura 11: Liquidificador industrial de alta rotação.	41
Figura 12: Viscosímetro Rotativo Microprocessado.	42
Figura 13: Microscópio de força atômica acoplado ao computador.	42
Figura 14: Goniômetro Portátil.	43
Figura 15: Sistema de medidas de fluxo de água e do efluente oleoso.	45
Figura 16: Turbidímetro e Colorímetro.	46
Figura 17: Espectrofotômetro de UV- visível.	47
Figura 18: Microscópio óptico.	49
Figura 19: Fotos das membranas obtidas sob agitação, variando o percentual do polímero (PA66)/solvente (AF): (a) 10%PA66/90%AF, (b) 15%PA66/85%AF e (c) 20%PA66/80%AF.	50
Figura 20: Viscosidade das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO.	51
Figura 21: Imagens das superfícies obtidas por MFA das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO, analisando: (a) altura e (b) rugosidade.	53
Figura 22: Absorção de água das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO.	55
Figura 23: Porosidade das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO.	56
Figura 24: Raio médio dos poros das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO.	57
Figura 25: Ângulo de contato para água destilada de membranas.	58
Figura 26: Imagens dos ângulos de contato das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO, nos tempos (a) t = 10 s; (b) t = 120 s; (c) t = 210 s e (d) t = 250 s.	58

Figura 27: MO com a distribuição dos diâmetros das emulsões oleosas nas concentrações de: (a) 50 mg.L ⁻¹ , (b) 100 mg.L ⁻¹ e (c) 200 mg.L ⁻¹	59
Figura 28: Permeação a vapor d'água para as membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO.....	60
Figura 29: Teste de fluxo permeado com água para membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de ZnO na pressão de 0,5 bar.	61
Figura 30: Teste de fluxo permeado com água para membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de ZnO na pressão de 1,0 bar.	62
Figura 31: Teste de fluxo permeado com água para membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de ZnO na pressão de 1,5 bar.	63
Figura 32: Fator de fluxo (J/J ₀) da membrana PA66 pura, nas concentrações de 50, 100 e 200 mg.L ⁻¹ e nas pressões de: (a) 0,5; (b) 1,0 (c)1,5 bar.	65
Figura 33: Fator de fluxo (J/J ₀) da membrana PA66/1%ZnO, nas concentrações de 50, 100 e 200 mg.L ⁻¹ e nas pressões de: (a) 0,5; (b) 1,0 e (c) 1,5 bar.	66
Figura 34: Fator de fluxo (J/J ₀) da membrana PA66 3%/ZnO, nas concentrações (50, 100 e 200 mg.L ⁻¹) e nas pressões de: (a) 0,5; (b) 1,0 bar (c)1,5 bar.....	67
Figura 35: Fator de fluxo (J/J ₀) da membrana PA66 5%ZnO/KCl, nas concentrações (50, 100 e 200 mg.L ⁻¹) e pressões de: (a) 0,5; (b) 1,0 bar (c)1,5 bar.	68
Figura 36: Varredura do óleo nas concentrações de 25, 50, 100, 150, 200 e 250 mg.L ⁻¹ . 69	
Figura 37: Curva de calibração da concentração de óleo.	70

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Características das emulsões.	16
Quadro 2: Nível do tratamento e operações unitárias aplicadas.....	18
Quadro 3: PSM comerciais, força motriz, materiais retidos e algumas aplicações....	20
Quadro 4: Parâmetros físico-químicos e metodologias utilizadas.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: características físico-químicas intrínseca do petróleo bruto a 25 °C.....	38
Tabela 2: Composição das membranas de poliamida e de seus respectivos híbridos.	39
Tabela 3: Parâmetros de rugosidade (Ra, Rz e Rzjis) da superfície das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO com adição do sal KCl.....	54
Tabela 4: Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO nas pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar.	64
Tabela 5: Valores de C_p e Rendimento, calculado para todas as membranas na pressão de 0,5 bar, usando emulsão oleosa (C_0) de 50, 100 e 200 mg.L ⁻¹	71
Tabela 6: Valores de C_p e Rendimento, calculado para todas as membranas na pressão de 1,0 bar, usando emulsão oleosas (C_0) de 50, 100 e 200 mg.L ⁻¹	71
Tabela 7: Valores de C_p e Rendimento, calculado para todas as membranas na pressão de 1,5 bar, usando emulsão oleosas (C_0) de 50, 100 e 200 mg.L ⁻¹	72
Tabela 8: Resultados da análise de cor para a concentração de 50 mg.L ⁻¹	73
Tabela 9: Resultados da análise de cor para a concentração de 100 mg.L ⁻¹	73
Tabela 10: Resultados da análise de cor para a concentração de 200 mg.L ⁻¹	74
Tabela 11: Resultados da análise de turbidez para a concentração de 50 mg.L ⁻¹	74
Tabela 12: Resultados da análise de turbidez para a concentração de 100 mg.L ⁻¹	75
Tabela 13: Resultados da análise de turbidez para a concentração de 200 mg.L ⁻¹	75

LISTA DE ABREVIACOES

AC	Ângulo de Contato
AF	Ácido Fórmico
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
D	Diálise
DESA	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
DRX	Difração de raios-X
ED	Eletrodiálise
EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
LAPECA	Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais
LDM	Laboratório de Desenvolvimento de Membranas
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MF	Microfiltração
MFA	Microscopia de Força Atômica
MO	Microscopia Óptica
NCPF	Nanocompósitos de Película Fina
NCs	Nanocompósitos
NF	Nanofiltração
NPs	Nanopartículas
OI	Osmose Inversa
OMMT	Montmorilonita Organofílica
PA	Poliamida
PG	Permeação de Gases
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIM	Porosimetria por intrusão de Mercúrio
PSM	Processos de Separação por Membranas
PV	Pervaporação
TFC	Composta de Filme Fino
TG	Termogravimetria
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UEPB	Universidade Estadual da Paraíba
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UF	Ultrafiltração

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo Geral	14
2.2	Objetivos Específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Efluentes Oleosos	15
3.1.1	<i>Emulsões Oleosas</i>	15
3.2	Processos de Tratamentos de Efluentes Industriais	17
3.3	Processo de Separação por Membranas (PSM)	19
3.3.1	<i>Morfologia de Membranas, Força Motriz e Transporte</i>	20
3.3.2	<i>Materiais e Técnicas Para Obtenção de Membranas Poliméricas</i>	22
3.4	Matriz Utilizada na Obtenção da Membrana Polimérica	24
3.5	Material Inorgânico Utilizado na Obtenção das Membranas Híbridas	25
3.6	Estado da Arte	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Materiais	37
4.1.1	<i>Óxido de Zinco</i>	37
4.1.2	<i>Fibra Sintética de Poliamida</i>	37
4.1.3	<i>Solvente</i>	37
4.1.4	<i>Sal Inorgânico</i>	38
4.1.5	<i>Petróleo Utilizado para Formação das Emulsões Oleosas</i>	38
4.2	Metodologia	38
4.2.1	<i>Preparação das Membranas</i>	39
4.2.2	<i>Preparação das Emulsões Oleosas</i>	41
4.3	Caracterizações das Soluções Poliméricas e das Membranas	41
4.3.1	<i>Viscosidade</i>	41
4.3.2	<i>Microscopia de Força Atômica (MFA)</i>	42
4.3.3	<i>Ângulo de Contato (AC)</i>	43
4.3.4	<i>Permeação a Vapor D'água</i>	44
4.3.5	<i>Medidas de Fluxo (MF)</i>	44
4.3.6	<i>Parâmetros Físico-químicos dos Efluentes Oleosos</i>	46
4.3.7	<i>Teor de Óleos e Graxas (TOG)</i>	46
4.3.8	<i>Seletividade das Membranas</i>	47
4.3.9	<i>Absorção de água e Porosidade</i>	47
4.3.10	<i>Raio médio dos poros</i>	48
4.3.11	<i>Microscopia Óptica</i>	49

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Análise Visual das Membranas	50
5.2 Viscosidade	51
5.3 Microscopia de Força Atômica.....	52
5.4 Absorção de Água e Porosidade	54
5.5 Raio Médio dos Poros (RMP)	56
5.6 Ângulo de Contato (AC).....	57
5.7 Microscopia Óptica	59
5.8 Permeação a Vapor D'água (PVA).....	60
5.9 Medidas de Fluxo	61
5.9.1 Medidas de Fluxo com Água	61
5.9.2 Medidas de Fluxo com os Efluentes Oleosos	64
5.10 Teor de Óleos e Graxas (TOG) e Seletividade das Membranas.....	69
5.11 Parâmetros Físico-Químicos.....	73
5.11.1 Cor e Turbidez	73
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
7 CONCLUSÕES	78
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
REFERÊNCIAS.....	80
APÊNDICE A – ÂNGULO DE CONTATO	92
APÊNDICE B - MICROSCOPIA ÓPTICA.....	100

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda de água vem aumentando em todo o mundo, seja para abastecimento humano, irrigação, processos industriais, geração de energia elétrica ou qualquer outro tipo de uso que água possa vir a ter. Esse crescimento tem por consequência, a necessidade de tratamento da água tanto para o seu reuso quanto para o descarte de forma adequada. O descarte inapropriado de efluentes no meio ambiente causa preocupação pública, além de possíveis sanções legais, conforme legislação vigente (ARAÚJO et al., 2016).

Uma parcela desses efluentes está contaminada por óleo e o seu descarte só é permitido depois que estiver de acordo com a concentração máxima autorizada, e que depende da legislação de cada país. No Brasil, os padrões de lançamento de efluentes são definidos pela Resolução nº 430, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, que determina que óleos e graxas de origem mineral, só poderão ser descartados no meio ambiente quando apresentar uma concentração máxima de 20 mg. L⁻¹ (CONAMA, 2011).

Os processos unitários de separação mais utilizados para tratamento de águas e efluentes são: triagem, decantação, coagulação, floculação, filtração, troca iônica, adsorção, tratamento biológico, desinfecção, oxidação, precipitação química e separações por membranas (HENDRICKS, 2011). Os tratamentos de efluentes utilizando os processos convencionais tem custo elevado e consome muita energia. Portanto, se faz necessário pesquisas para purificar a água utilizando menos energia e, minimizando o impacto ambiental.

Neste cenário, destacam-se os processos de separação por membranas (PSM), pois apresentam economia de energia, é uma tecnologia limpa, de fácil operação, substitui os processos convencionais, recupera produtos de alto valor agregado, apresenta flexibilidade no projeto de sistemas e no desenvolvimento de processos híbridos (NATH, 2017). Membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT; BORGES e NOBREGA, 2006).

A utilização dos PSM depende de sua área de aplicação como nas indústrias químicas, farmacêuticas, tratamento de águas e efluentes, medicina, entre outras. Os processos que utilizam membranas variam de: microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa, diálise, eletrodialise, permeação de gases e pervaporação (BAKER, 2004; SINGH, 2006). As membranas de microfiltração mostram-se como uma solução eficaz para o tratamento de efluentes industriais e águas residuárias, devido ao tamanho de seus poros que normalmente varia de 0,1 a 10 µm (BASILE, CASSANO e RASTOGI, 2015).

As membranas comerciais são preparadas a partir de duas classes distintas os polímeros que são os orgânicos, e os inorgânicos à base de metal, vidro ou materiais cerâmicos. Normalmente, as membranas de natureza orgânica são mais utilizadas por apresentarem menor custo de produção que as inorgânicas, oferecendo perspectivas de crescimento em termos mercadológicos (MULDER, 1996; ANADÃO, 2010).

A técnica de inversão de fases se apresenta como uma das técnicas mais utilizadas e versáteis para produção de membranas poliméricas assimétricas como as poliamidas (SHABAN et al., 2015; FATHOLLAH, 2014). Basicamente, na inversão de fases, o polímero é modificado, do estado de solução para o sólido. Este método permite uma grande variação morfológica, a depender do solvente e do não solvente utilizado (KAUSAR, 2017).

As membranas mais utilizadas são produzidas a partir de polímeros sintéticos como as poliamidas, polietersulfona, poliacrilonitrila, polisulfonas, entre outros (GEBRESLASE, BOUSQUET e BOUYER, 2018). As poliamidas são utilizadas porque exibem excelente desempenho, com um alto fluxo na rejeição de sal e estabilidade aprimorada em uma ampla faixa de pH e temperatura, resistência anti-incrustante, efeito antibacteriano, bons resultados entre permeabilidade à água e seletividade de solutos (LI et al., 2014; LAU et al., 2015).

As membranas híbridas tem capacidade de combinar os componentes inorgânicos e orgânicos durante a formação ou polimerização da membrana, oferecendo vantagens em relação ao tratamento de águas e efluentes (GOHIL e RAY, 2017). A adição de nanopartículas inorgânicas como a argila (MEDEIROS et al., 2017; FERREIRA et al., 2019), óxido de zinco (ZnO) (PONNAMMA et al., 2019), entre outros, em soluções poliméricas para obter membranas híbridas é uma alternativa para a melhoria de propriedades físico-químicas, além de apresentar bom desempenho em diferentes processos de separação e na dessalinização de águas salobras e salinas (ESFAHANI, 2018).

Até o presente momento não foram identificados outros estudos com a utilização de resíduos industriais para produção de membranas poliméricas. Os resíduos provenientes da fiação de fibras sintéticas de poliamida, quando utilizados em tecidos, na maioria das vezes são reutilizados no seu próprio processo produtivo, mas se descartado no meio ambiente, o seu tempo de decomposição é em torno de 30 anos (ANNIS, 2012; KIRSTEIN, 2013; WARDMAN, 2018). Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo utilizar resíduos industriais de fibras sintéticas de poliamida para a obtenção de membranas microfiltrantes de compostos orgânico/inorgânico por meio da técnica de inversão de fases, com características adequadas para o tratamento de emulsões oleosas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Utilizar resíduos de fibras sintéticas de poliamida para obter membranas poliméricas e híbridas, através da técnica de inversão de fases, visando sua aplicação no tratamento de emulsões oleosas.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir membrana de poliamida com a introdução do sal cloreto de potássio;
- Obter membranas híbridas pela adição do óxido de zinco com as concentrações de 1, 3 e 5%, bem como estudar o efeito causado na viscosidade e morfologia das membranas;
- Avaliar a permeabilidade das membranas obtidas em escala de bancada, através do fluxo permeado da água e do efluente;
- Analisar a eficiência das membranas obtidas, através da separação do óleo presente nas emulsões oleosas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Efluentes Oleosos

Grandes quantidades de efluentes na forma de emulsão óleo em água (O/A) são produzidas por várias atividades, como refinarias de petróleo, plantas petroquímicas, derramamento de óleo cru no mar e águas residuais produzidas por óleo de cozinha residual (SULYMAN et al., 2018; CUI et al., 2021).

A concentração de óleo em águas residuais pode variar amplamente dependendo de sua fonte. Por exemplo, o conteúdo de óleo e graxa em águas residuais domésticas está entre 50–100 mg.L⁻¹. A maior fonte de emulsão oleosa é gerada durante os processos de extração e exploração de petróleo e essas águas residuais contêm altas concentrações de óleo (4000 a 6000 mg.L⁻¹). Além disso, a concentração de óleo em águas residuais produzidas na indústria de processamento de metal (por exemplo, fluidos de lubrificação, óleos de corte, óleos de moagem e óleos refrigerantes) está na faixa de 100-5000 mg.L⁻¹. Outro processo para a produção de águas residuais oleosas está relacionado à indústria de processamento de alimentos, laticínios, matadouros e aves. Além disso, a concentração de óleo e graxa nas águas residuais produzidas por embalagens de alimentos é de cerca de 1000 mg.L⁻¹ (LIANG E HOSSEIN, 2021).

3.1.1 Emulsões Oleosas

Emulsões são sistemas dispersos que consiste na mistura de dois líquidos imiscíveis. Emulsões oleosas consistem em óleo, água e um emulsificante. Se a fase dispersa é óleo e a fase contínua é água, o sistema é referido como uma emulsão óleo/água (O/A), enquanto que se a fase dispersa é água e a fase contínua é óleo, o sistema é referido como emulsão água/óleo (A/O). Uma classe especial é onde a fase dispersa é um óleo polar e a fase contínua é óleo e vice-versa é referido como uma emulsão óleo/óleo (O/O) (CALDERON, SCHMITT e BIBETTE, 2007). As emulsões apresentam características diferenciadas de acordo com o seu tamanho, que podem ser observadas no Quadro 1.

As emulsões são termodinamicamente instáveis, devido à elevada energia livre (tensão interfacial) existente entre as duas fases, uma vez que a energia livre da formação é positiva, isso quer dizer que não se formam de maneira espontânea, sendo necessária a utilização de um emulsificante (PEREIRA e ROJAS, 2015), além disso, possuem estabilidade cinética (resistência a mudanças físicas), que é perdida após um período de tempo. A estabilização

pode ser alcançada mecanicamente ou pela adição de agentes físico-químicos (CASTELI et al., 2008; FRANGE e GARCIA, 2009).

Quadro 1: Características das emulsões.

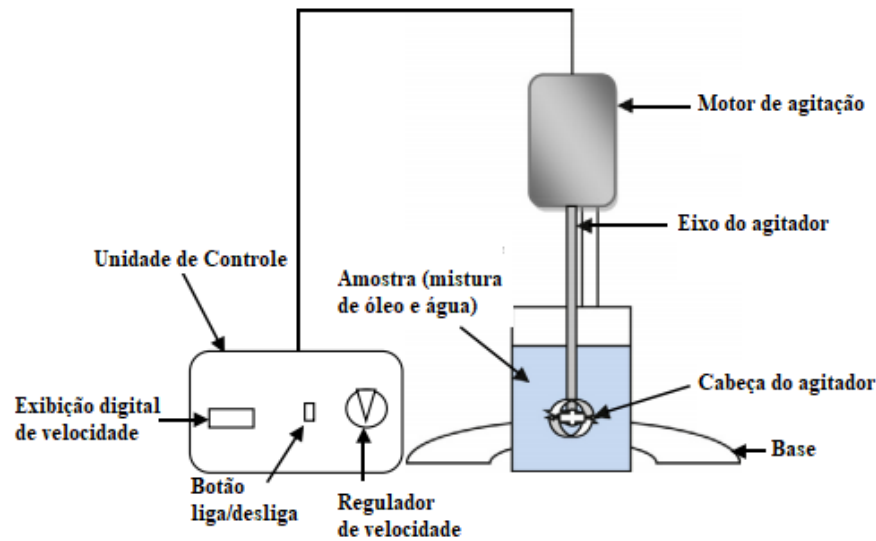
Tipo de emulsão	Características
Macroemulsões (O/A e A/O)	Geralmente têm uma faixa de tamanho de 0,1 a 5 μm com uma média de 1 a 2 μm . Estes sistemas são geralmente opacos ou leitosos, devido ao grande tamanho das gotículas e a diferença significativa no índice de refração entre as fases de óleo e água.
Nanoemulsões	Geralmente têm uma faixa de tamanho de 20 a 100 nm. Elas podem ser transparentes, translúcida ou opaca, dependendo do tamanho da gota, a diferença do índice de refração entre as duas fases e a fração de volume da fase dispersa.
Emulsões duplas e múltiplas	São emulsões de emulsões, A/O/A e sistemas O/A/O. Eles geralmente são preparados usando um processo de duas etapas. Por exemplo, uma emulsão múltipla de A/O/A é preparada através da formação de emulsão A/O, que é então emulsionado em água para formar a emulsão múltipla final.
Emulsões mistas	São sistemas constituídos por duas gotículas dispersas diferentes que não se misturam em um meio contínuo.
Emulsões micelares ou microemulsões	Emulsões micelares ou microemulsões: geralmente têm o tamanho variando de 5 a 50 nm. Eles são termodinamicamente estáveis e também podem ser descritas como micelas inchadas ou sistemas micelares.

Fonte: Adaptado de TADROS, 2016.

Grandes volumes de água contaminada por óleo emulsionado precisam ser tratados para o descarte seguro ou reutilização eficiente. Entre as tecnologias capazes de remover o óleo disperso em gotículas de tamanho menor ($<15 \mu\text{m}$), os processos por membrana ocupam um nicho único, onde o desempenho e a produtividade necessários de separação podem ser alcançados a um custo relativamente baixo (TUMMONS et al., 2020).

A homogeneização ou emulsificação é um processo mecânico relativamente simples de dispersar pequenas gotas de um fluido em outro. O método convencional de emulsificação envolve bombear os dois fluidos juntos em um campo de alto cisalhamento ou turbulento. Estes são tipicamente preparados passando uma emulsão de óleo em água e através de um homogeneizador, conforme visualizado na Figura 1 (LOBO, SVEREIKI e NAIR, 2002).

Figura 1: Diagrama esquemático de um homogeneizador mecânico.



Fonte: Adaptada de MONDAL e MANDAL, 2019.

Vários fatores influenciam na estabilidade das emulsões, incluindo viscosidade, tamanho da gota, razão volumar da fase, temperatura, pH, envelhecimento da emulsão, tipo do emulsificante presente, diferença de densidade e agitação. A instabilidade termodinâmica de uma emulsão é regida pela variação do tamanho das partículas dispersas, ou seja, à medida que a fase dispersa tenta se aglomerar, esta tende a se separar como uma segunda fase. Os surfactantes (emulsificantes) são adicionados ao meio de forma a retardar a segregação das fases (GOODWIN, 2004).

A formação de um filme molecular, ordenado nas interfaces reduz a tensão interfacial e evita ou retarda a coalescência e a floculação. Estas propriedades fazem os surfactantes serem adequados para uma ampla gama de aplicações industriais envolvendo: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, solubilização e dispersão de fases (NITSCHKE e PASTORE, 2002).

3.2 Processos de Tratamentos de Efluentes Industriais

Um sistema de tratamento de águas residuais/industriais é uma combinação de operações e processos unitários projetados para reduzir os contaminantes a um nível aceitável. Os processos unitários referem-se a técnicas que usam métodos de tratamento físico, químico e/ou biológico. As operações e processos podem ser agrupados, fornecendo níveis de

tratamento preliminar, primário, secundário e terciário (RIFFAT, 2013). O Quadro 2 apresenta o nível de tratamento e alguns dos processos utilizados.

Quadro 2: Nível do tratamento e operações unitárias aplicadas

Tratamento	Operações Unitárias
Primário	Triagem Gradeamento Sedimentação Equalização Floculação mecânica Coagulação química
Secundário	Lagoa Aerada Filtração lenta Processo de lodo ativado Digestão anaeróbica
Terciário	Técnica de oxidação Precipitação eletrolítica Método de troca iônica Degradação fotocatalítica Adsorção Evaporação térmica Processo de Separação por Membranas

Fonte: Adaptado de MISHRA, 2015; RANADE e BHANDARI, 2014.

As tecnologias convencionais de tratamento incorporam novas técnicas ou variantes, tais como a flotação, a filtração direta, a filtração em múltiplas etapas, além do emprego de novos e a geração de produtos secundários de tratamento. Em paralelo, o desafio da remoção de substâncias químicas e, mais recentemente de microcontaminantes, impôs o emprego/desenvolvimento de outras técnicas de tratamento como a adsorção em carvão ativado, a oxidação, a precipitação e a volatilização, além dos processos de separação por membranas (PÁDUA, 2009).

O objetivo do tratamento primário é a remoção dos sólidos em suspensão sedimentáveis, materiais flutuantes e parte da matéria orgânica em suspensão. Alguns efluentes contêm grande quantidade de óleos, graxas, gorduras, ceras ou outros materiais de densidade inferior à da água como nas indústrias de alimentos, esgotos sanitários, refinarias de petróleo, entre outras (AMJAD, 2010). A necessidade da remoção da gordura contida nos efluentes está condicionada aos problemas que esse material trará às unidades de um sistema de tratamento de efluentes, se presente em grandes proporções. Além disso, tem como finalidade de evitar: a obstrução dos coletores, a aderência nas peças da rede de tratamento, o acúmulo de resíduos nas unidades de tratamento que provoca odores desagradáveis,

perturbações no funcionamento dos dispositivos de tratamento e os aspectos desagradáveis nos corpos receptores (VON SPERLING, 2005).

O tratamento secundário é empregado para a remoção, via ação biológica, do material em solução de natureza biodegradável. Sendo assim, característico de todos os processos de tratamento por ação de microorganismos, podendo ser classificados como aeróbios e anaeróbios como: lagoas de estabilização, lagoas aeradas, lodos ativados e suas variantes, filtração biológica aeróbica ou anaeróbica e reatores anaeróbios. Uma das modalidades mais largamente utilizadas é o processo de lodos ativados, que pode ser enquadrado como tratamento aeróbio, de crescimento em suspensão na massa líquida e com retenção de biomassa. A introdução de oxigênio pode ser feita através de diferentes formas, como por meio de aeradores superficiais, sistemas com difusores, até mesmo oxigênio puro pode ser introduzido diretamente nos tanques (DEZOTTI, 2008).

O tratamento terciário visa à remoção do material em solução que não foi tratado nas etapas anteriores, como é o caso da remoção de macronutrientes (N e P), de metais pesados, compostos orgânicos recalcitrantes e/ou refratários ou ainda na remoção da cor ou até mesmo na desinfecção do despejo. Os principais tratamentos são: precipitação e coagulação, adsorção (carvão ativado), troca iônica, eletrodialise, processos de remoção de nutrientes, cloração, ozonização, processos oxidativos avançados e processos de separação por membranas (CAVALCANTI, 2017).

3.3 Processo de Separação por Membranas (PSM)

Membrana é definida essencialmente como uma barreira, que separa duas fases e restringe o transporte de maneira seletiva (TAKHT et al., 2009). Os PSM tornaram-se uma alternativa importante para produzir água de boa qualidade, atingindo os padrões de água potável devido à maior taxa de remoção de poluentes orgânicos de baixo peso molecular, minimizando o risco associado à fonte e seus contaminantes, bem como sua modularidade e capacidade para integrar com outros sistemas (COUTO, LANGE e AMARAL, 2018).

Além da aplicação para tratamento de águas e efluentes, outras aplicações são possíveis como na indústria química, petroquímica, agroalimentar, dessalinização de águas, separação de gases, entre outras (IULIANELLI e DRIOLI, 2020). A tecnologia de membrana é considerada atraente devido às vantagens como flexibilidade na operação, simplicidade, eficiência energética, compactidade, tamanho reduzido, menor custo operacional e seletividade (PAL et al., 2020).

3.3.1 Morfologia de Membranas, Força Motriz e Transporte

Os PSM que utilizam diferença de pressão através da membrana como força motriz têm sido utilizados para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, em particular soluções aquosas. Em função da natureza e do tipo de solutos e da presença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos e distribuição de poros são empregadas, caracterizando os processos conhecidos como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) (TAWALBEH et al., 2018). O Quadro 3 apresenta os PSM comerciais e suas principais características, a força motriz e exemplos de aplicações.

Quadro 3: PSM comerciais, força motriz, materiais retidos e algumas aplicações.

Processo	Força Motriz	Dimensão da partícula	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5–2 atm)	10^{-5} a 10^{-6} m	Esterilização bacteriana; Clarificação de vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1–7 atm)	10^{-6} a 10^{-7} m	Fracionamento/ Concentração de proteínas, recuperação de pigmento/óleo.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5–25 atm)	10^{-7} a 10^{-9} m	Purificação de enzimas; bioreatores a membrana.
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15–80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas
Diálise (D)	ΔC	Moléculas de massa molar > 5.000 Da	Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH.
Eletrodiálise (ED)	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos	Concentração de soluções salinas; purificação de águas.
Permeação de Gases (PG)	$\Delta P \Rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável	Recuperação de hidrogênio; separação CO_2/CH_4 ; fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Desidratação de álcoois; eliminação de compostos orgânicos voláteis da água.

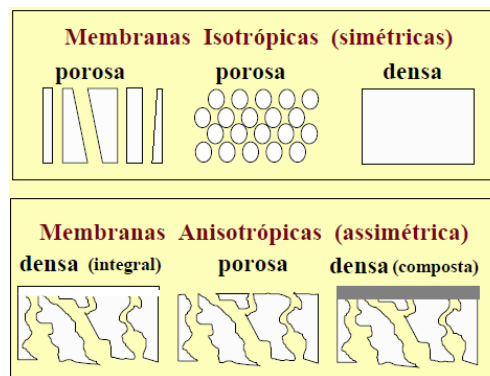
Fonte: HABERT; BORGES e NOBREGA, 2006.

As membranas podem ser classificadas em duas categorias: densas ou porosas, de acordo com as características da superfície da membrana que está em contato com a solução

de alimentação. Em relação à morfologia elas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), podendo ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (KHULBE, FENG e MATSUURA, 2008).

As membranas isotrópicas são conhecidas por possuir estrutura unicamente densa ou porosa com poros de diâmetros regulares ao longo da membrana (ZHU et al., 2018). As membranas anisotrópicas se caracterizam por apresentarem uma região superior muito fina, chamada de camada seletiva, mais fechada com poros muito pequenas ou densa (sem poros), responsável pela seletividade, e por uma estrutura porosa de suporte, que proporciona resistência mecânica e oferece pouca resistência ao transporte. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral (TORRES-TRUEBA et al, 2008; PARK E KHANG, 2016; WU et al, 2020). Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região, a membrana será do tipo anisotrópica composta. A Figura 2 apresenta um esquema dos diferentes tipos de morfologias das membranas.

Figura 2: Representação dos diferentes tipos de morfologia das membranas.



Fonte: HABERT; BORGES e NOBREGA, 2006.

As membranas isotrópicas densas consistem em um filme não poroso de diâmetro de poros muito menor que 0,1 nm e geralmente tem menos de 20 μm de espessura, através do qual as misturas de moléculas são transportadas por sorção e difusão. Como o fluxo obtido dessas membranas é baixo, sua utilização é restrita a separação de gases e pervaporação. As membranas isotrópicas microporosas consistem em poros uniformes em toda a membrana e contém um tamanho de poros variando entre 0,01 a 10 μm . Essas membranas são usadas como filtros, pois partículas maiores que o tamanho dos poros é retida na superfície da membrana, permitindo a passagem de apenas alguns componentes. Essas membranas são caracterizadas por porosidade, diâmetro dos poros e tortuosidade (MOULIK, ARAKALA e SRIDHAR, 2019).

As membranas anisotrópicas possuem uma camada ativa densa (espessura $<1 \mu\text{m}$) e uma camada de suporte poroso (espessura $100\text{-}150 \mu\text{m}$) que consiste do mesmo material polimérico. Por outro lado, membranas nas quais essas camadas são feitas de diferentes materiais poliméricos são chamados de membranas compostas. A camada de pele densa da membrana anisotrópica composta é a camada ativa para a separação e a camada de esponja porosa tem a função de suporte para a camada de pele densa. Nas membranas compostas, uma vez que a camada ativa densa e a camada de suporte poroso consistem em materiais diferentes, a flexibilidade no design mais adequado dessas camadas é significativamente alta em comparação com as membranas anisotrópicas (URAGAMI, 2017).

3.3.2 Materiais e Técnicas Para Obtenção de Membranas Poliméricas

Os materiais utilizados para obtenção de membranas sintéticas são diferenciados em duas classes: os inorgânicos e orgânicos. De forma geral, as membranas inorgânicas consistem em membranas cerâmicas, metálicas e membranas à base de carbono. Óxidos como alumina, sílica, titânia ou as misturas desses componentes são algumas das membranas cerâmicas comumente comercializadas. Do ponto de vista econômico e de manutenção, as membranas inorgânicas são ideais para limpeza química no local, onde altas temperaturas e limpeza química subsequente podem facilmente gerar fluxo de recuperação sustentável. Além disso, são menos suscetíveis à deterioração por bactérias (GOH e ISMAIL, 2018).

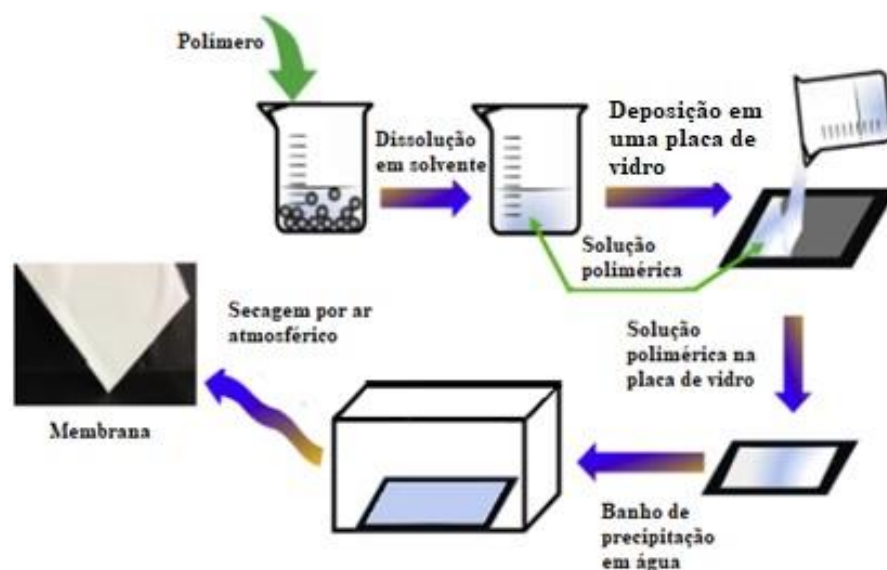
Os principais materiais para a formação das membranas orgânicas, em sua maioria, são polímeros, como acetato de celulose, poliamida (PA), polieterimida (PEI), poliimida (PI), polisulfona (PS) e poliétersulfona (PES). As membranas de acetato de celulose e PI geralmente possuem estrutura isotrópica, já as membranas fabricadas de PA, PES e híbridas apresentam estrutura anisotrópica (AGBOOLA et al., 2020). Os polímeros são os materiais mais atraentes na indústria de membranas devido às suas diversidades e métodos simples de fabricação (YONG e ZHANG, 2021).

A principal técnica de preparo de membranas microporosas poliméricas é a inversão de fases que pode ser efetuada por diferentes métodos, incluindo, precipitação por evaporação de solvente, precipitação térmica e precipitação por imersão. Esta técnica é bastante utilizada para preparar membranas porosas e não porosas. A maioria das membranas comerciais poliméricas é produzida pela técnica de inversão de fases, devido a sua facilidade de obtenção e baixo custo (NAZ et al., 2020).

No método de precipitação por evaporação, o polímero é dissolvido em uma mistura de um solvente volátil e um não solvente menos volátil que induz a queda da solubilidade do polímero, acarretando na separação de fase. Na precipitação em presença de vapores a separação de fase é motivada pela exposição da solução polimérica numa atmosfera que contém vapores do próprio solvente e de um não solvente (ALTUN, REMIGY e VANKELECOM, 2017).

A precipitação térmica caracteriza-se por induzir instabilidade a uma solução polimérica através da aplicação de elevada temperatura seguida de resfriamento, onde ocorre a diminuição da solubilidade do polímero no solvente. O solvente é removido ao final por extração, evaporação ou secagem (MATSUYAMA et al., 2002). Já a precipitação por imersão, caracteriza-se por precipitar uma solução polimérica, na forma de filme fino ou extrusada na forma de fibra oca, em um banho de não solvente. Neste processo, a solução polimérica homogênea é separada em duas fases: uma fase sólida rica em polímero, a qual forma a matriz da membrana e uma fase líquida pobre em polímero a qual forma a estrutura porosa. Após a imersão da solução polimérica no banho de coagulação contendo o não solvente, este irá difundir para a solução, enquanto o solvente se difundirá no banho, conforme ilustrado na Figura 3. A força motriz para este processo é a diferença de potencial químico existente entre o filme e o banho. A transferência de massa entre o solvente e o não solvente é um fator determinante na morfologia e nos fenômenos envolvidos na síntese de membranas (BELLINCANTA et al, 2011).

Figura 3: Obtenção de uma membrana plana pelo método de precipitação por imersão.



Fonte: Adaptada de CHINYERENWA et al., 2018.

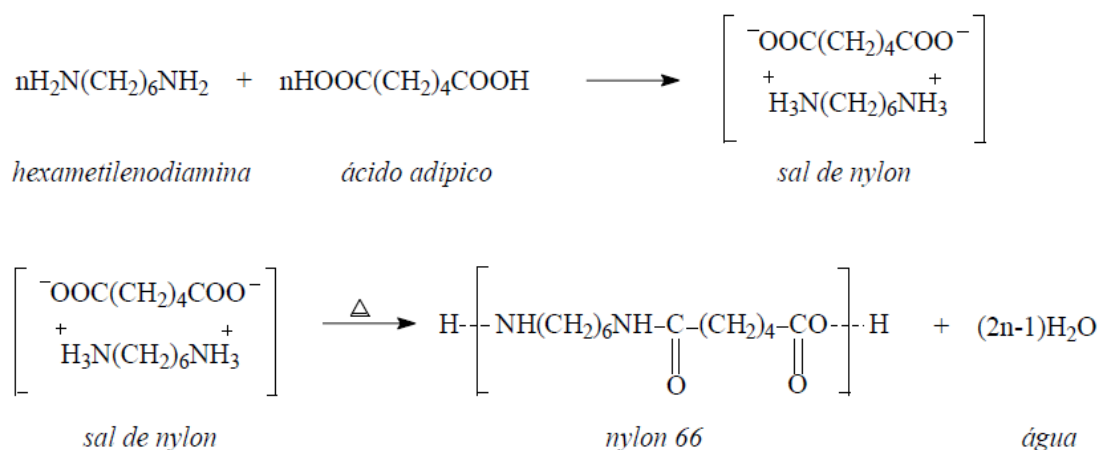
3.4 Matriz Utilizada na Obtenção da Membrana Polimérica

Nylon é o nome genérico para uma classe de polímeros como as poliamidas. Em geral, existem dois tipos de nylon, isto é, nylon XY e nylon Z. No tipo XY, o X se refere ao número de átomos de carbono no monômero da diamina, enquanto Y representa o número de átomos de carbono no monômero do diácido. No tipo Z, o Z refere-se ao número de átomos de carbono no monômero. O nylon 66 e nylon 6 são exemplos dos tipos XY e Z, respectivamente (DEOPURA, 2008).

As propriedades, físicas, térmicas e mecânicas das fibras de nylon, fazem com que possa ter inúmeras aplicações como polímero de engenharia, por causa da elevada resistência à tração, química, à abrasão e alto ponto de fusão e são bastante utilizados nas indústrias têxteis e automotivas (PASQUINI, 2015; KUNISHIMA et al, 2019; ROCETTO, ZENI e BRANDALISE, 2016). Além disso, por possuir essas características, as poliamidas vêm sendo utilizadas como matrizes para a obtenção de nanocompósitos (LEITE et al., 2009).

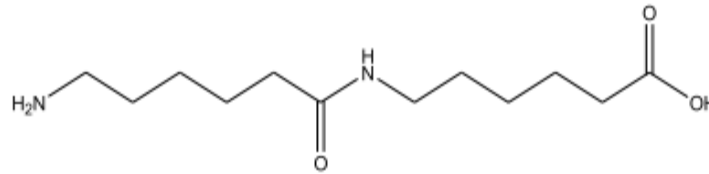
A formação do nylon 66 consiste em duas etapas: a reação ácido-base entre o ácido adípico e a hexametilenodiamina gerando um sal carboxilato de amônio (sal de nylon), seguida por uma etapa de aquecimento onde há a formação de ligações estruturais amidas (nylon 66) através de uma reação de condensação (Figura 4), eliminando água (COLOMBI, 2016). A estrutura química do nylon 66 (Figura 5) apresenta polaridade na carbonila ($-C=O$), produzindo pontes de hidrogênio entre ela e o hidrogênio do grupo amida ($-NH$) da cadeia vizinha, gerando fortes ligações secundárias, aumentando as suas forças intermoleculares (AUCLERC et al., 2019).

Figura 4: Polimerização por condensação do nylon 66.



Fonte: EVANGELISTA, 2010.

Figura 5: Estrutura química do nylon 66.



Fonte: AUCLERC et al., 2019.

As poliamidas são uma das primeiras e mais importantes famílias de plásticos de engenharia por causa de suas excelentes propriedades, como alta resistência a tensões mecânicas (resistência à tração, comportamento à fadiga, rigidez) e substâncias químicas (por exemplo, óleos, graxas, solventes) e boas propriedades dielétricas. Essas propriedades notáveis levaram ao amplo uso de poliamidas em vários campos industriais, como automotivo, têxtil, distribuição elétrica e campos offshore (PLIQUET et al., 2021). A utilização da poliamida na tecnologia de membranas tem vasta aplicação como: dessalinização (RIDGWAY, ORBELL, e GRAY, 2017), separação de água/óleo (MOUSA et al., 2020), separação de gases (ALI et al., 2021), tratamento de água (CHENG et al., 2020) entre outros. Nesse contexto não foi identificado, até o fim dessa pesquisa, estudos que utilizem resíduos de poliamida para obtenção de membranas, fazendo com que se abra oportunidades de estudos para utilização desse polímero em aplicações de PSM.

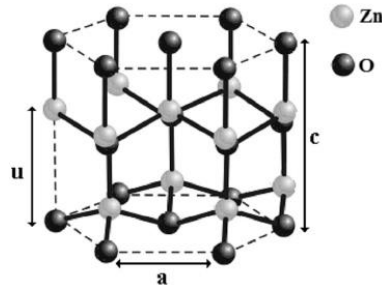
3.5 Material Inorgânico Utilizado na Obtenção das Membranas Híbridas

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor, encontrado naturalmente no mineral chamado zincita e está na classe dos óxidos condutores transparente, é um pó fino, amorfo, de coloração branca e com densidade igual a $5,6 \text{ g.cm}^{-3}$ (MAYRINCK et al, 2014). Além disso, possui propriedades interessantes como uma alta energia de ligação, excelente estabilidade química, amplo gap de banda, não tóxico, hidrofiliabilidade comutável, facilmente dissolvido em ácidos, boa robustez física, entre outros (MISHRA e ADELUNG, 2018; SHOHANY e ZAK, 2020).

O ZnO pode apresentar três estruturas, a sal rocha, a blenda de zinco e a wurtzita, sendo que essa última é a única termodinamicamente estável em condições ambientes e, portanto, a sua síntese não necessita de condições especiais. A estrutura sal rocha é obtida a elevadas pressões, e o tipo blenda de zinco somente se estabiliza por crescimento em substratos cúbicos. A wurtzita de ZnO consiste em uma estrutura hexagonal, na qual, em sua

célula unitária (Figura 6), cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro coordenado a quatro outros átomos de oxigênio (OZGUR et al., 2005).

Figura 6: Célula unitária representando a estrutura hexagonal da wurtzita de ZnO.



Fonte: MARANA, SAMBRANO e SOUZA, 2010.

A maior parte usada comercialmente de ZnO é produzida através de métodos sintéticos, dedicados à formação de nanopartículas de ZnO, como: síntese hidrotérmica, precipitação alcalina, decomposição térmica e método sol-gel (ZANG e TANG, 2015; MIRZAEI e DARROUDI, 2017). As aplicações do ZnO são bastante variadas devido às suas características, tais como: emissores de luz ultravioleta, dispositivos piezoelétricos, sensores químicos e de gás, transistores, células de energia solar, catalisadores, medicamentos, fotocatalisadores para inativar bactérias e para a degradação de poluentes ambientais (KAHOULI et al, 2015; OBREJA et al, 2018). Devido às suas características, o ZnO vem sendo incorporado como nanocompósitos em membranas, apresentando melhorias em suas hidrofiliabilidade, fluxo de água, diminuição da incrustação e as características de resistência ao cloro das membranas (RAJAKUMARAN et al. 2019).

3.6 Estado da Arte

Polleto et al. (2012) estudaram membranas de poliamida 66 (PA 66) que foram preparadas pelo método de inversão de fases e caracterizadas para aplicação em processos de ultrafiltração. As membranas de PA 66 foram preparadas utilizando dois solventes diferentes, ácido fórmico (AF) e ácido clorídrico (HCl) e água como não-solvente. A análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) mostrou que a estrutura química da PA 66 não foi alterada com o uso dos solventes na preparação das membranas. O ensaio de compactação com água pura realizado a 1500 kPa de pressão revelou que as membranas preparadas em AF sofreram maior compactação na sua estrutura

apresentando fluxo de permeado em torno de $17 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ enquanto a membrana preparada em HCl apresentou fluxo de $22,2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Nos ensaios de ultrafiltração (UF), ambas as membranas apresentaram valores de retenção próximos a 70% para albumina de ovo (45 kDa) e 80% para albumina sérica bovina (69 kDa). Com esse resultado, pode-se concluir que ambas as membranas apresentaram ponto de corte nominal para aplicações em processos de UF.

Al-Hobaib et al. (2016) avaliaram membranas de osmose inversa de matriz mista por polimerização interfacial (PI) de nanocompósitos de película fina (NCPF) de poliamida em suportes porosos de polisulfona (PS). Nanopartículas (NPs) de ZnO dopado com Al com um tamanho de 25 nm foram utilizados para a fabricação das membranas de NCPF de poliamida. Essas membranas de NCPF foram caracterizadas e avaliadas em comparação com as membranas puras. Seus desempenhos foram avaliados com base na permeabilidade à água e rejeição de sal. Resultados experimentais indicaram que os NPs melhoraram o desempenho da membrana sob uma concentração ótima de NPs. Alterando o conteúdo do material de enchimento, foi obtida uma melhor hidrofiliabilidade; o ângulo de contato foi reduzido de 74° para 13° . Além disso, o fluxo de água do permeado aumentou de 26 para $32 \text{ L}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ quando o teor de NPs foi de 0,5 % em peso, com uma alta rejeição de sal de 98%.

Biron et al. (2017), estudaram a aplicação de membrana composta de α -alumina/poliamida 66 na retenção de óleo de girassol de emulsões óleo-água e o estudo da resistência de tais membranas em processos de ultrafiltração. Os tubos cerâmicos de α -alumina foram impregnados internamente com solução de poliamida 66 (PA66) (5% p/v) e testados com água destilada e soluções de óleo de girassol nas concentrações de 50, 100 e $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Membranas impregnadas com PA66 mostrou uma retenção de óleo de girassol entre 53,5 e 99,5% e resistência de membrana superior (MR) ao fluxo de permeado ($1,92 \times 10^{13}$ a $5,52 \times 10^{13}$), o que explica a diminuição no volume do permeado.

Dinari et al. (2018) analisaram nanocompósitos (NCs) de poliamida aromática (PA) introduzindo ZnO modificadas com s-triazina (TSC), na superfície para remoção eficiente de cromo hexavalente tóxico (VI) da solução aquosa. Os NCs sintetizados PA/ZnO-TSC foram caracterizados pelos métodos espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), MEV, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e termogravimetria (TG). Imagens de MET mostraram que as nanopartículas de ZnO estavam dispersas homogêneas na matriz polimérica. As remoções máximas de Cr (VI) em pH 4,0 foram de 72%, 81%, 89% e 91% para PA puro, NC5%, NC10% e NC15%, respectivamente. A cinética da adsorção foi investigada e o modelo de pseudo-segunda ordem é um modelo apropriado para interpretação do mecanismo de adsorção de íons Cr (VI).

El-Arnaouty et al. (2018) desenvolveram membranas de poliamida para osmose inversa (OI), com o enxerto de nanopartículas de N-isopropil acrilamida (NIPAM) e ZnO. Foi investigado o efeito da concentração de monômeros, tempo de radiação e concentração de ZnO sobre a porcentagem do enxerto. As propriedades das membranas foram caracterizadas por ângulo de contato (AC), FTIR, DRX e MEV. O desempenho das membranas de PA pura e modificada em termos de fluxo de água e rejeição de sal, a bioincrustação e o cloro nas propriedades de resistência foram avaliados. Verificou-se que a membrana modificada com ZnO-NIPAM é muito melhor quando comparada com a membrana de PA pura.

Isawi (2018) investigou a nanoestrutura superficial da membrana composta de filme fino (TFC) de poliamida PA que foi aprimorada para dessalinização da água por OI, usando nanocompósitos (NCs) sintetizados (ZnO/TiO₂) incorporados à solução de enxerto de ácido metacrílico (MAA) hidrofílico. Os NCs sintetizadas (ZnO/TiO₂) e as propriedades de superfície das membranas foram caracterizadas por FTIR, DRX, MEV e AC. Além disso, o desempenho da membrana também foi avaliado. Os resultados preliminares indicam que as membranas de NCs com ZnO/TiO₂ apresentaram melhores resultados em termos de fluxo de água, rejeição de sal, propriedades mecânicas, resistências de incrustação, estabilidade em soluções alcalinas ácido-alcalinas e propriedades de anti-incrustação biológica do PA (TFC). A membrana dos NCs (ZnO/TiO₂ /PMAA) -g-PA (TFC) apresentou rejeição de sal de 96,8% e fluxo de água de 33,3 L.m².h⁻¹ usando pressão de 15 bar e uma solução salina de cloreto de sódio (NaCl) de 2000 mg.L⁻¹. Além disso, a membrana modificada aumentou consideravelmente a resistência à incrustação da albumina de soro bovino (BSA) como uma incrustação potencial e inibiu a ligação microbiana e o crescimento de biofilme nas superfícies da membrana usando *Escherichia coli* (*E. coli*) como modelo de incrustação.

Medeiros et al. (2018) estudaram membranas híbridas da poliamida 6 (PA6), nas proporções de 1, 3 e 5% em peso de montmorilonita (MMT) e montmorilonita organofílica (OMMT), com agente porogênico cloreto de cálcio (CaCl₂). As membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), microscopia óptica (MO), medidas de fluxo e eficiência. Por MEV, observou-se que a adição de argila e agente porogênico nas membranas causou um aumento na quantidade e distribuição dos poros existentes na superfície e na seção transversal dessas membranas em comparação à membrana PA6 pura. Na PIM, observou-se que a presença de MMT, OMMT e CaCl₂ nas membranas causou um aumento na média dos diâmetros dos poros. Nas fotomicrografias OM, verificou-se que a variação da concentração de óleo e o tempo de agitação utilizados na preparação das emulsões de óleo não alteraram o diâmetro

médio das gotículas de óleo. Os testes de separação óleo-água mostraram uma redução significativa de óleo no permeado com resultados promissores, apresentando potencial para separação de óleo em sistemas de microemulsões.

Darabi, Peyravi e Jahanshahi (2019), estudaram nanopartículas (NPs) funcionalizadas com amino auto-sintetizadas (nanopartículas de óxido de zinco modificadas por 1,3-fenilendiamina (M.ZnO) e trietilenotetramina (T.ZnO)) foram sintetizadas como um novo modificador para criar membranas de nanocompósitos de filme fino para osmose direta processos (FOP). Antes da avaliação da eficiência, as membranas prístinas e amino funcionalizadas foram caracterizadas utilizando o FTIR, o microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FESEM), MFA e o ângulo de contato. Os resultados do FTIR demonstraram que os compostos de amina foram fixados com sucesso na superfície das NPs de ZnO. Em comparação com a membrana de Composto de filme fino (TFC) original, a membrana TFN-M.ZnO 0,3 (membrana de TFC incorporada com 0,3% em peso de M.ZnO) exibiu um incremento insignificante no fluxo de água e também um decréscimo insignificante na rejeição, enquanto a membrana TFN-T.ZnO 0,3 (membrana TFC incorporada com 0,3% em peso de T.ZnO) exibiu incremento notável no fluxo de água e decréscimo insignificante na rejeição. Também para a dessalinização da água do mar Cáspio, TFN-M.ZnO 0,3 e TFN-T.ZnO 0,3 demonstraram fluxo de água de 12,99 e 19,87 L.m⁻².h⁻¹, respectivamente. O incremento insignificante no fluxo da membrana TFN-M.ZnO 0,3 está associado à estrutura rígida e compacta desta membrana devido à presença de monômero de 1,3-fenilendiamina (MPD) nas NPs M-ZnO e o incremento notável no fluxo da membrana TFN-T.ZnO é associado ao grupo pendente de Grupos funcionalizados com trietilenotetramina (TETA) que cria grande volume livre na membrana TFN-T.ZnO 0,3. A excelente eficiência de separação da membrana TFN-T.ZnO 0,3 em FOP está intimamente relacionada aos seus maiores tamanhos de poros, hidrofiliabilidade e porosidade, bem como ao baixo parâmetro S (um dos atributos da subcamada) em comparação com as TFN-M.ZnO e as membranas pura. Nossa pesquisa fornece diretrizes valiosas para a produção de membranas TFN funcionalizadas com amino para FOP.

Rajakumaran et al. (2019) avaliaram membrana para OI de nanocompósitos de película fina (TFN) com óxido de grafeno (GO) e amino-funcionalizado com ZnO com diferentes morfologias, isto é, esféricas (ZnO-S), flor (ZnO-F) e haste (ZnO-R) nanoestruturada em forma. As propriedades da superfície do TFN foram investigadas usando MEV, MET, DRX, FTIR, microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e AC. O desempenho da membrana foi avaliado

usando uma configuração de filtração de fluxo cruzado a 25 °C e pressão de 20 bar para solução de NaCl 2000 mg.L⁻¹. Os resultados experimentais indicaram que 0,02% em peso de GO-ZnO nas membranas, independentemente da sua forma, exibiram hidrofiliçidade, fluxo e permeabilidade aprimorados. A membrana modificada com uma concentração ótima de GO-ZnO de 0,02% em peso apresentou maior fluxo de água do soluto (31,42 L.h⁻¹.m²) em comparação com a membrana sem modificação (14,28 L.h⁻¹.m²) com uma boa rejeição de sal. Além disso, as membranas de nanocompósitos foram resistentes ao cloro e apresentaram melhor desempenho anti-incrustante em comparação com a membrana sem modificação.

Santos Filho et al. (2019) obtiveram membranas de poliamida 6 (PA6) e híbridos com 1, 3 e 5% em peso de argila montmorilonita (MMT), adicionando sal inorgânico. A argila foi caracterizada por DRX e FTIR. As membranas foram caracterizadas por DRX, FTIR, MEV, AC, MF e rendimento. Por MEV, observou-se que a adição gradual de argila nas membranas proporcionou um aumento no número e tamanho dos poros. Por meio do AC, verificou-se que as membranas híbridas apresentaram ângulos menores quando comparadas ao PA6. O óleo presente na água nos testes de separação das membranas, independentemente da pressão utilizada, indicou uma redução significativa de óleo no permeado com rendimentos promissores acima de 87%, apresentando potencial para o tratamento de águas residuais contaminadas por óleo.

Adeniyi et al. (2020), estudaram nanocristais de celulose (NCC) derivados de serragem que foram incorporados com sucesso em uma membrana composta de filme fino feito de poliamida. As características das membranas não modificadas e modificadas foram investigadas usando FTIR, DRX, TG, MEV, espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX), MFA e medição do ângulo de contato. O desempenho das membranas foi avaliado usando uma célula de teste sem saída com soluções de cloreto de sódio (1500 mg.L⁻¹) e cloreto de cálcio (2500 mg.L⁻¹). As análises de FTIR e DRX revelaram que a polimerização ocorreu durante a incorporação dos nanocristais de celulose. A partir da análise de EDX, verificou-se que a incorporação do NCC na membrana resultou em um aumento no conteúdo de oxigênio tanto em nível atômico quanto em massa. Imagens de MEV e MFA revelaram estruturas densas e rígidas para membranas modificadas e não modificadas. A membrana modificada era mais hidrofílica e mais áspera do que a membrana não modificada. O fluxo de água aumentou significativamente (mais de 23%), mantendo altos valores de taxa de rejeição para cloreto de sódio (98,3 ± 0,8%) e cloreto de cálcio (97,1 ± 0,5%). Além disso, também houve aumento da estabilidade térmica da membrana. Os resultados, portanto, têm mostrado uma grande perspectiva no desenvolvimento de membranas de nanocompósitos de

filme fino utilizando nanocristais de celulose derivados de serragem incorporados em poliamida.

Amini et al. (2020) estudaram membranas de nanocompósitos de PA/ZnO pela técnica de inversão de fases. O método de polimerização interfacial foi utilizado para a preparação dos nanocompósitos. O efeito da introdução das nanopartículas de ZnO foi estudada por FTIR, MFA e MEV. Além disso, o fluxo de água e a hidrofiliabilidade das membranas foram investigadas usando uma solução de cloreto de sódio e AC, respectivamente. A partir dos resultados foi constatado que ocorreu um aumento notável na hidrofiliabilidade, porosidade e no fluxo de água das membranas, após a adição de ZnO. Por outro lado, quanto maior o percentual de ZnO menor foi o ângulo de contato obtido. Todas as membranas de nanocompósitos com destaque para a de 0,5% de ZnO exibiram um alto desempenho se comparado com a membrana de PA, evidenciando assim, que estas membranas apresentaram potencial para a dessalinização de águas.

Helali et al. (2020), estudaram poliamida-imida (PAI) para produzir membranas de microfiltração hidrofílica e subaquática superoleofóbica induzida por não-solvente via técnica de separação de fases. As membranas foram modificadas com aditivos hidrofílicos, incluindo polietilenoglicol (PEG, 0,4 e 6 kDa) e polivinilpirrolidona (PVP, 10 e 360 kDa) para melhorar ainda mais sua hidrofiliabilidade. Os experimentos de rejeição de óleo foram conduzidos por três ciclos consecutivos em uma pressão transmembrana muito baixa (0,5 bar) para avaliar a reutilização das membranas sintetizadas. O uso de aditivos resultou em uma ampla gama de morfologia da membrana, porosidade, tamanho dos poros e propriedades químicas da superfície, o que afetou a taxa de permeação e recuperação de fluxo. No entanto, todas as membranas sintetizadas mostraram rejeição de óleo > 98% com taxa de permeação tão alta quanto $210 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Membranas modificadas com PEG 0,4 kDa, PEG 6 kDa e PVP 10 kDa apresentaram ângulo de contato subaquático com óleo (ACO) acima de 150° e mostraram quase 98% de taxa de recuperação de fluxo. No caso de PVP 360 kDa, uma menor recuperação de fluxo foi observada devido a uma propriedade oleofóbica reduzida (ACO = 124°). Este estudo propõe uma abordagem fácil para a produção de membranas de rejeição de óleo de alto desempenho sem o emprego de métodos complexos de modificação de superfície.

Kowalik-Klimczak, Woskowicz e Kacprzyńska-Gołacka (2020) analisaram as modificações superficiais de membranas de poliamida usando óxido de grafeno (OG) para reduzir a contaminação bacteriana. Antes da deposição OG na superfície da membrana, o tratamento com plasma foi utilizado com uma mistura de argônio e oxigênio (ArO_2) para ativar a superfície das membranas planas. Como resultado, foram selecionadas as condições

do processo para a ativação do plasma, que permitiu a aderência do OG à superfície das membranas de poliamida. No estudo, investigou-se o efeito de uma deposição de dispersão aquosa de OG na filtração, propriedades antibacterianas e morfologia dos materiais produzidos. As condições elaboradas permitiram obter membranas com propriedades antibacterianas e alta permeabilidade à água.

Kusworo et al. (2020), desenvolveu membranas nanohíbridas de polietersulfona modificadas que apresentaram excelente desempenho de seletividade e comportamento anti-incrustante. A membrana nanohíbrida PES-nano ZnO foi fabricada através da preparação de solução dope composta de PES, nano ZnO e N-metil pirrolidona como um solvente. Irradiação UV, adição de PVP e tratamentos térmicos foram conduzidos para modificar as membranas nano-híbridas fabricadas. A membrana modificada exibiu aumento significativo de hidrofiliçidade, diminuindo o valor do ângulo de contato com a água de 66,17 para 52,33. O fluxo inicial da membrana modificada aumentou até 200% do fluxo inicial da membrana não modificada. Ambas as membranas modificadas e não modificadas têm rejeição de mais de 91%, o que pode diminuir o teor de glicerol de 3,98 para 0,34% em peso. A membrana modificada apresentou menor deposição de incrustação na superfície da membrana. Esta membrana também apresentou excelente estabilidade em termos de fluxo de permeado e eficiência de rejeição. Verifica-se que o conceito de membrana PES-nano ZnO modificada pode alcançar um maior desempenho de membrana para purificação de biodiesel como aumento de fluxo, redução do teor de glicerol, melhor anti-incrustação comportamento e excelente estabilidade.

Rajakumaran, Kumar e Chetty (2020) estudaram o efeito de nanoestruturas de formato controlado na eficiência de dessalinização de membranas de nanocompósito de filme fino (NFT). Nanoestruturas de ZnO como nanoflores (F-ZnO), nanobastões (R-ZnO) e nanopartículas esféricas (S-ZnO) foram sintetizadas usando processos hidrotérmicos e sol-gel. As características químicas e estruturais das nanopartículas e das membranas NFT foram analisadas usando DRX, FTIR, MEV, medição do ângulo de contato e MFA. O desempenho de dessalinização das membranas NFT foi investigado após a incorporação de diferentes concentrações de nanopartículas de ZnO (S-ZnO, F-ZnO e R-ZnO) variando de 0 a 0,03% em peso. Independentemente da morfologia de ZnO, a membrana NFT mostrou hidrofiliçidade melhorada com um aumento na carga de ZnO. A membrana S- ZnO/0,02 TFN exibiu o maior fluxo de permeado ($23,85 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) e rejeição de NaCl relativamente melhor (97%), o que pode ser atribuído à maior área de superfície e menor tamanho de S-ZnO em comparação com F-Nanoestruturas de ZnO e R-ZnO. Além disso, o estudo anti-incrustante (com cepa DH5-

alfa, *Escherichia coli*) para a membrana S-ZnO/0,02 NFT revelou uma redução nas células viáveis para 70% após 180 min de contato em comparação com a membrana composta de película fina (CFT). A membrana S-ZnO/0,02 NFT exibiu estabilidade operacional aprimorada, o que confirma a incorporação estável de nanopartículas de S-ZnO na camada seletiva de poliamida.

Zhang et al. (2020) desenvolveram membranas de polissulfona de ultrafiltração (UF) e de polipiperazina-amida de nanofiltração (NF) foram obtidas por inversão de fase e a superfície das membranas foi modificada com TiO_2 por polimerização interfacial. As membranas modificadas com nanopartículas de TiO_2 para UF e NF exibiram um desempenho anti-incrustante e separação muito melhor para dois tipos de emulsões de óleo em água. O fluxo de água de UF modificado diminuiu levemente e o fluxo de água estabilizado foi 2,2 vezes e 15,6% superior ao das membranas sem modificação para a emulsão óleo em água preparada e a água produzida, respectivamente. De acordo com os cinco modelos de incrustação para UF, a membrana de UF modificada com TiO_2 poderia aliviar a incrustação na superfície da membrana e aumentar bastante o fluxo de água, reduzindo a adsorção, deposição, bloqueio dos poros da membrana e formação da camada de torta para os dois tipos de emulsão de óleo em água. Para NF, o fluxo de água da membrana modificada aumentou em 66,1% e 22,8% para a emulsão de óleo em água preparada e água produzida, respectivamente. A modificação com TiO_2 aliviou efetivamente a adesão do óleo e a formação da camada de torta na superfície da membrana.

Tang et al. (2020) estudaram e prepararam uma membrana porosa de PA6 com nanopartículas de ZnO fixadas na superfície das paredes internas dos poros. Em primeiro lugar, o SMA (copolímero de estireno-anidrido maleico) foi usado para enxertar na superfície da nanopartícula de ZnO em DMF (dimetilformamida). Em seguida, as nanopartículas de ZnO pré-tratadas (ZnO-SMA) são adicionadas a SEBS (copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno)/PA6 (60/40 peso/peso) com morfologia co-contínua. Os efeitos da estrutura molecular de SMA (peso molecular e conteúdo de anidrido maleico) usada para nanopartículas de ZnO-SMA em seus estados de dispersão em nanocompósitos SEBS / PA6 / ZnO-SMA são investigados. Quando SMA3 (MAH = 8% em peso, $M_n = 250.000 \text{ g.mol}^{-1}$), que tem peso molecular relativamente maior e menor teor de MAH, é usado como o agente de pré-tratamento, as nanopartículas de ZnO-SMA3 tendem a se dispersar na interface de fase em nanocompósitos SEBS / PA6 / ZnOSMA. No entanto, quando SMA2 (MAH = 23% em peso, $M_n = 110.000 \text{ g. mol}^{-1}$) com peso molecular relativamente menor e maior teor de MAH é usado, nenhuma nanopartícula de ZnO-SMA2 se localiza na interface, mas

permanece dentro da fase PA6. Membranas PA6 porosas são obtidas por decapagem seletiva de SEBS com xileno. Pode-se descobrir que a membrana PA6 porosa contendo nanopartículas de ZnO-SMA3 ainda exhibe propriedades antibacterianas muito melhores ($R = 3,76$) em relação a *S. aureus*, mesmo com um teor de ZnO muito baixo (0,5% em peso). Este resultado deve ser atribuído a quase todas as nanopartículas de ZnO-SMA3 sendo expostas à superfície das paredes dos poros internos da membrana PA6. Este trabalho propõe um método eficaz para preparar membranas poliméricas porosas com nanopartículas funcionais localizadas seletivamente nas paredes internas dos poros.

Asad et al. (2021) prepararam membranas de microfiltração de poliamida-imida (PAI) usando recentemente a técnica desenvolvida de separação de fase facilitada por hidrogel (HFPS) e método convencional de separação de fase induzida por não solvente (NIPS). A superfície externa do molde de hidrogel pode ser padronizada conforme desejado. As membranas preparadas, incluindo HFPS-pattern, HFPS-unpatterned e NIPS, mostraram alta porosidade, superhidrofilicidade e superoleofobicidade subaquática. Os ângulos de contato do óleo subaquático de n-hexadecano e óleos minerais foram superiores a 150° , enquanto uma repelência completa para óleo diesel foi observada para todas as membranas. O fluxo de água ultra-alta de membranas HFPS padronizadas foi de $440 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (LMH), as que tornou excelentes candidatas para separar emulsões de óleo/água. Para todas as membranas fabricadas, os experimentos de filtração por gravidade de 9 testes de filtração cíclica de óleo consecutivos renderam $> 99,9\%$ de eficiência de remoção de óleo. Além disso, após 18 experimentos de filtração, a taxa de recuperação do fluxo e o declínio do fluxo estavam na faixa de 90-100% e 3-20%, respectivamente.

Khoo et al. (2021) empregaram uma abordagem ambientalmente correta com base na deposição química de vapor de plasma aumentada (PECVD) para modificar nanotubos de titânia (TNTs), com o objetivo de obter melhor dispersão de nanopreenchimentos em poliamida (PA) formando uma membrana com camada de nanocompósito de filme fino (TFN) para aplicação em osmose inversa. Devido à natureza hidrofílica dos TNTs, é difícil dispersá-los homogeneamente em solvente orgânico durante o processo de polimerização interfacial. Portanto, os TNTs são levemente modificados pela técnica PECVD a fim de melhorar sua estabilidade em solvente orgânico. Nossos resultados mostraram que a deposição de camada fina de metacrilato de metila (MMA) na superfície dos TNTs pode aumentar sua qualidade de dispersão em solvente orgânico e melhorar ainda mais as propriedades da camada de PA, aumentando o fluxo de água na membrana em 16% sem comprometer a rejeição de NaCl. Mais importante ainda, a membrana com TFN desenvolvida

mostrou excelente resistência à incrustação, registrando a taxa de recuperação de fluxo de 85,77% em comparação com 57,94% mostrada pela membrana de controle. Sua propriedade antibacteriana também era obviamente melhor do que a da membrana de controle. No geral, a membrana com TFN desenvolvida demonstrou boa estabilidade de desempenho com relação à rejeição de NaCl e permeabilidade à água e a quantidade de traços de nanopreenchimentos detectados na amostra de água no nível de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ não influenciou negativamente o desempenho de filtração pelas membranas.

Santos et al. (2021) estudaram partículas de óxido de zinco em forma de agulha que foram sintetizadas por rota hidrotérmica variando a velocidade de rotação do reator (600, 1200 e 1800 rpm). As partículas sintetizadas e as nanopartículas de ZnO comercial foram caracterizados por DRX, TGA, FTIR, MEV, com o objetivo de avaliar a influência da variável de síntese sobre suas propriedades térmicas, morfológicas e químicas. Neste estudo, o desempenho dos compósitos compreendendo a matriz de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) com as partículas sintetizadas de ZnO e com as nanopartículas comerciais foram comparados. Os compósitos foram analisados por DRX, TGA, FTIR, MEV, análise dinâmico-mecânica (ADM) e permeabilidade ao CO₂. Os resultados revelaram que as partículas sintetizadas mesmo em diâmetro micrométrico reduziram a permeabilidade muito mais do que as nanopartículas comerciais de ZnO, sendo, portanto, mais adequadas para aplicação como bainha de pressão interna em dutos flexíveis. Além disso, as partículas semelhantes a agulhas de ZnO com uma menor dimensão induziu a fase β do PVDF a mais de 30%.

Zuo et al. (2021) propuseram uma estratégia de projeto de revestimento hidrofílico biomimético bioinspirado, em que pirogalol (PG) e polietilenoimina (PEI) são usados como reagentes, e NaIO₄ (SP) é usado como um oxidante para modificar a membrana de microfiltração de PVDF. Esta estratégia realizou a conversão da hidrofobicidade da superfície da membrana PVDF de hidrofóbica para super-hidrofílica. As estruturas e desempenho da membrana foram investigados por SEM, FT-IR / ATR, XPS, PMI, ângulo de contato com a água, permeabilidade à água pura e rejeição de óleo para emulsão de tolueno em água. Os resultados experimentais mostraram que as membranas depositadas com uma relação de massa PG / PEI de 1: 1 exibiram a melhor hidrofobicidade e fluxo de permeação de água. PVDF-PG / PEI-0,2 / 0,2 foi usado para tratar a emulsão de tolueno em água estabilizada com surfactante com o maior fluxo de $1053 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ a 0,1 bar e rejeição de óleo de 98,3%. Além disso, o fluxo pode ser totalmente restaurado após simples lavagem, indicando que a membrana de PVDF modificada possui boa reutilização. Devido à adesão robusta dos revestimentos compostos PG / PEI, a estratégia proposta para a preparação de revestimentos

hidrofílicos possui potenciais significativos na modificação hidrofílica de membranas poliméricas.

Melo et al. (2022) avaliaram a relação entre a estrutura das argilas modificadas termicamente e a microfiltração de fluxo cruzado usando a emulsão de óleo em água (petróleo bruto pesado do Mar do Norte). Utilizando argila bruta (M1) e argila pré-tratada termicamente (M2), membranas cerâmicas tubulares foram preparadas pelo método de extrusão. Fluxo crítico em diferentes concentrações (250, 500 e 1000 mg.L⁻¹), mecanismos de incrustação e resistência de membrana foram analisados. Os valores iniciais de resistência da membrana para as membranas M1 e M2 foram $2,23 \pm 0,32 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ e $1,72 \pm 0,293 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, respectivamente. A resistência da membrana foi reduzida em 22% devido à modificação da argila, que também diminuiu o ângulo de contato, aumentou o tamanho dos poros e diminuiu a rugosidade da membrana. Em relação à remoção total de carbono orgânico, a membrana M2 não teve perda de eficiência de separação apesar de ter um tamanho de poro ligeiramente maior. Estes resultados indicam que as mudanças estruturais induzidas por argila diminuíram a resistência da membrana e melhoraram o fluxo de permeado, mas não diminuíram a eficiência de separação da emulsão de óleo em água.

Shi et al. (2022) demonstraram a coalescência da emulsão A/O com 50% de água por filtração por uma membrana de microfiltração de poliéter sulfona (PES) com enxerto demulsificador. O material funcionou como coalescer e dividiu a emulsão em camadas de óleo e água com alta pureza após a filtração. O material obtido foi analisado por espectroscopia de infravermelho de refletância total atenuada (ATR-FTIR) e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) para comprovar a existência de demulsificador. Quando a carga do demulsificante foi de 0,8% em peso do solvente, a carga do iniciador foi de 0,8% em peso do desemulsionante e o enxerto de polimerização foi realizado a 50 ° C por 5 h, a eficiência de emulsificação pode chegar a 97,9%. A eficiência de separação do óleo da água e da água do óleo pode chegar a 99,5% simultaneamente.

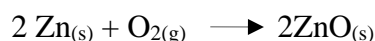
A partir dos estudos elencados percebe-se que a utilização da poliamida está bem consolidada na tecnologia de membranas e que a adição do ZnO potencializou a suas propriedades de fluxo, remoção dos contaminantes presentes nos efluentes, hidrofilicidade e capacidade de anti-incrustação. Diante de toda a pesquisa efetuada não foi identificada em nenhum estudo a utilização de rejeitos de fibras de poliamida para fabricação de membranas com a finalidade de tratamento de efluentes, gerando assim, boas perspectivas na utilização desse rejeito para o tratamento de emulsões oleosas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Óxido de Zinco

O composto inorgânico que foi utilizado para a preparação dos híbridos é o óxido de zinco, que é um composto químico de cor branca, sua fórmula é ZnO, com massa molar média de 81,41 g.mol⁻¹, e é pouco solúvel em água, porém muito solúvel em ácidos, fabricado pela Vetec produtos para laboratório Ltda e foi utilizado na forma de pó com 98% de pureza. O óxido de zinco é o produto de corrosão inicial do zinco em atmosfera relativamente seca e é formado pela reação entre o zinco e o oxigênio presente na atmosfera, conforme na reação:



4.1.2 Fibra Sintética de Poliamida

A matriz polimérica utilizada foi obtida a partir da fibra sintética de Nylon[®] conhecida como poliamida (PA), proveniente de resíduos descartados pela indústria de fios de nylon que produz lonas de pneus e de caminhão, entre outras aplicações. O material polimérico foi disponibilizado por uma indústria localizada em Camaçari - BA. A fibra se apresentava seca e na forma de fibras conforme Figura 7.

Figura 7: Resíduos de Fibra de Poliamida 66.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.3 Solvente

O ácido fórmico (AF) é um ácido orgânico monocarboxílico, sua fórmula é CH₂O₂, com massa molar média de 46 g.mol⁻¹. O AF com 85% de pureza P.A, fabricado pela Vetec produtos para laboratório Ltda, foi utilizado como solvente para dissolver a poliamida e os híbridos para a preparação das membranas.

4.1.4 Sal Inorgânico

O composto inorgânico salino utilizado como aditivo foi o cloreto de potássio P.A, de fórmula química KCl, sólido branco cristalino, com massa molar média de 74.55 g.mol^{-1} , fabricado pela Vetec produtos para laboratório Ltda.

4.1.5 Petróleo Utilizado para Formação das Emulsões Oleosas

As emulsões oleosas serão formadas a partir do petróleo bruto oriundos dos campos de Guamaré (Figura 8). O campo de Guamaré encontra-se na porção emersa da Bacia Potiguar, no Estado do Rio Grande do Norte, entre os municípios de Macau e Guamaré, distando aproximadamente 150 km a noroeste de Natal, constituindo-se, juntamente com a acumulação do campo de Guamaré Sudeste, na acumulação mais a nordeste do trend petrolífero de Estreito-Guamaré. O campo ocupa uma área geológica com hidrocarboneto de $7,6 \text{ km}^2$, enquanto que a área de desenvolvimento possui $38,6 \text{ km}^2$. A Tabela 1 ilustra as características físico-químicas intrínseca do petróleo bruto na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 8: Petróleo Bruto



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 1: características físico-químicas intrínseca do petróleo bruto a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Características físico-químicas	Densidade (g.cm^{-3})	Grau API ($^\circ\text{API}$)	Teor de enxofre (%)	Viscosidade (mPa.s)
Petróleo bruto	0,89	27,49	0,29	$177,53 \pm 0,46$

Fonte: <http://www.fiscosoft.com.br>

4.2 Metodologia

4.2.1 Preparação das Membranas

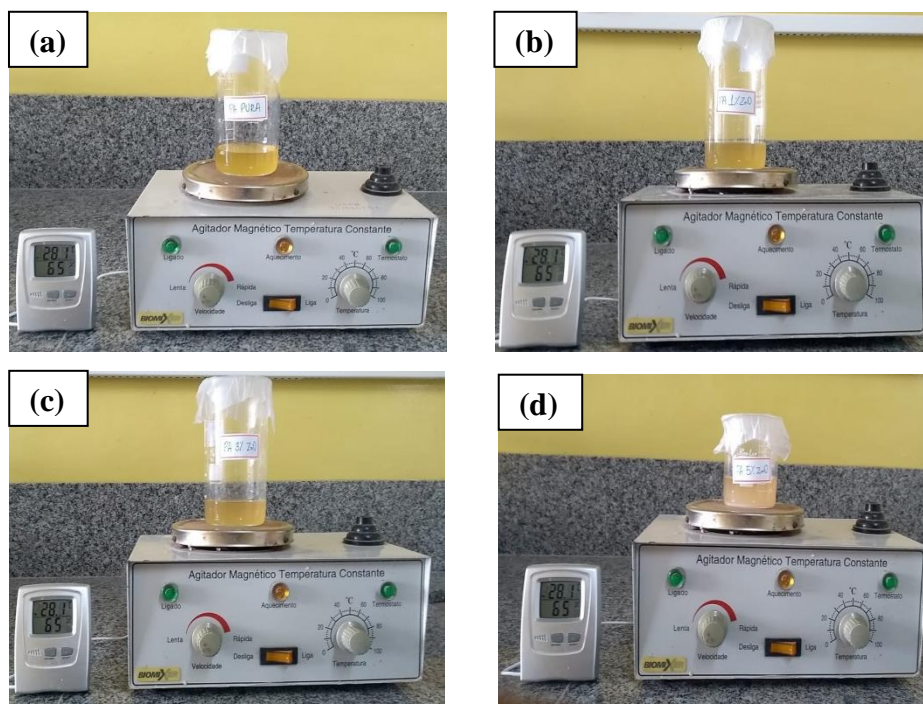
Antes de iniciar a preparação das membranas, as fibras sintéticas de PA66, o KCl e seus respectivos híbridos com 1, 3, 5% em peso de ZnO foram dissolvidos em ácido fórmico, passando por um processo de homogeneização através de um agitador magnético por 4 horas. Portanto, todas as composições com a adição de 10% de KCl, sendo elas: a PA66 pura, a PA66/1% ZnO, PA66/3% ZnO, PA66/5% ZnO. As composições estão descritas na Tabela 1 e as quantidades foram baseadas na literatura (NAZ, et al., 2020), estipulando uma solução com 20% de sólidos e 80% do solvente que foram preparadas com o auxílio de agitadores magnéticos por 4 horas e temperatura média de 28,1 °C e umidade relativa do ar média de 65%, conforme visto na Figura 9.

Tabela 2: Composição das membranas de poliamida e de seus respectivos híbridos.

Membranas	AF (g)	PA (g)	ZnO (g)	KCl (g)
PA66 pura	80	20,0	-	2
PA66/1% ZnO	80	19,8	0,2	2
PA66/3% ZnO	80	19,4	0,6	2
PA66/5% ZnO	80	19,0	1,0	2

Fonte: Elaborada pelo autor.

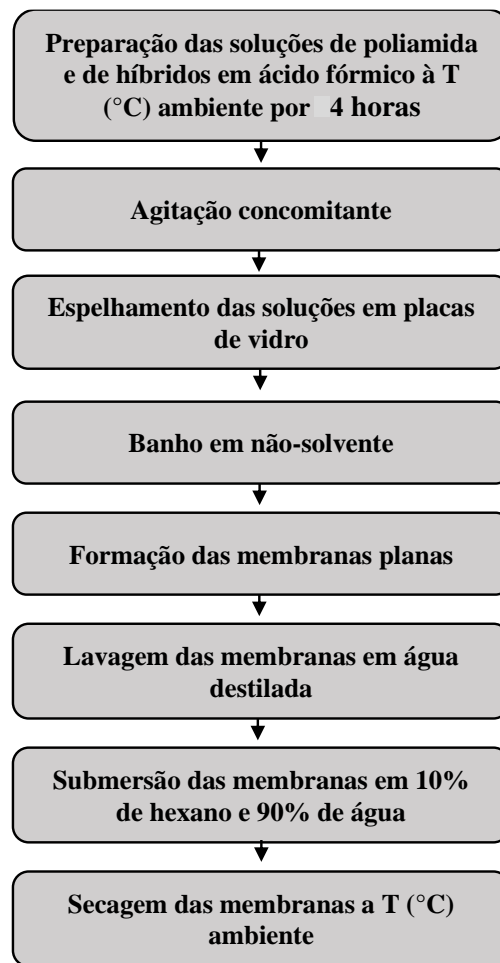
Figura 9: Soluções das membranas. a) PA66 pura b) PA66/1% ZnO c) PA66/3% ZnO d) PA66/5% ZnO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As soluções preparadas foram espalhadas, através de bastões de vidro com espaçamento de aproximadamente 0,3 mm, em placas de vidro, após o espelhamento foram colocadas imediatamente em um banho de não-solvente (água), na temperatura ambiente, observada pela medição que foi realizada por um termômetro, de forma que as placas ficarão completamente submersas. Na Figura 10, pode ser visualizado o fluxograma referente à preparação das membranas planas obtidas pela técnica de inversão de fases.

Figura 10: Fluxograma da preparação das membranas por inversão de fases.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Durante o banho em não-solvente, as membranas permaneceram no banho até que sua precipitação seja concluída. Logo após, a mesma foi removida das placas, lavada com água destilada. As membranas utilizadas para realizar o ensaio de medidas de fluxo foram submersas em uma mistura de 10% de hexano com 90% de água até que efetivamente fosse realizado o ensaio. Enquanto que, as membranas utilizadas para as demais caracterizações foram secas à temperatura ambiente e umidade relativa obtida no momento da secagem. O

objetivo do armazenamento das membranas para realização das medidas de fluxo foi para evitar o colapso dos poros, devido às forças capilares existentes para a secagem, pela água possuir uma maior tensão superficial. As membranas foram obtidas no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais - LAPECA, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA do Centro de Ciências e Tecnologia - CCT da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

4.2.2 Preparação das Emulsões Oleosas

Para preparar as emulsões oleosas, foram pesadas em uma balança de precisão, 50,100 e 200 mg de óleo (petróleo), cada uma em um becker de 1 L e posteriormente adicionado 1 L de água em cada becker. Em seguida, cada mistura de forma separada, foi adicionada em um liquidificador industrial, SKYMSSEN modelo TA4 (Figura 11) – de alta rotação com velocidade de 22.000 rpm, onde permaneceram por 15 minutos sob agitação. Logo após a agitação, as emulsões foram utilizadas para abastecer o sistema de fluxo (LOMBARDO et al., 2014).

Figura 11: Liquidificador industrial de alta rotação.



Fonte: www.loja.skymssen.com

4.3 Caracterizações das Soluções Poliméricas e das Membranas

4.3.1 Viscosidade

As viscosidades das soluções poliméricas foram analisadas à temperatura ambiente a uma velocidade de 20 rpm no Viscosímetro Rotativo Microprocessado fabricado pela Quimis Aparelho Científicos Ltda, conforme ilustrado na Figura 12. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Membranas - LDM da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - UAEMA do Centro de Ciência e Tecnologia - CCT da Universidade

Federal de Campina Grande - UFCG. A viscosidade das suspensões foi determinada pela medição da viscosidade estática em função da taxa de cisalhamento com velocidade de 20 rpm. O equipamento converteu os valores de rotação em taxa de cisalhamento, e relacionou essa taxa com a viscosidade, fornecendo uma leitura exata. Para cada composição, a medição foi realizada em triplicata, podendo-se obter a média e o desvio padrão das viscosidades.

Figura 12: Viscosímetro Rotativo Microprocessado.



Fonte: <http://www.quimis.com.br/>

4.3.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)

A microscopia de força atômica (MFA), equipamento SPM 9700 da Shimadzu (Kyoto/Japão) (Figura 13), foi utilizada para avaliar a morfologia das membranas. A topografia da superfície e a rugosidade relativa das membranas foram examinadas usando o modo dinâmico a uma taxa de varredura de 1 Hz. As membranas foram fixadas em um suporte e visualizadas em $10 \times 10 \mu\text{m}$ e analisadas pelo Programa Gerenciador do SPM. As imagens topográficas foram usadas para calcular a rugosidade média da área selecionada nas membranas obtidas. A análise morfológica foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais - LCM/UAEMa/CCT/UFCG.

Figura 13: Microscópio de força atômica acoplado ao computador.



Fonte: <https://shimadzu.com.br>

As imagens topográficas resultantes do MFA fornecem informações essenciais sobre a topografia da superfície das membranas, pois as depressões visualizadas nas imagens representam indícios do quanto porosa é a membrana, que influenciam diretamente em sua capacidade de filtração, além de dados sobre a rugosidade. Os parâmetros de rugosidade são: Ra, Rz e Rzjis, sendo o principal deles Ra, a rugosidade média, calculada pela Equação 1:

$$Ra = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_y} \int_0^{L_x} |f(x, y)| dx dy \quad (1)$$

Em que Lx e Ly são as dimensões da superfície do material analisado e f (x, y) é a superfície em relação ao plano central. Rz define a altura máxima sendo Z a diferença entre o ponto mais alto e o mais baixo da área em análise. Rzjis é a rugosidade superficial dos 10 pontos principais, mede a diferença média de altura entre os picos mais altos e cinco vales mais baixos da superfície (EATON e WEST, 2010).

4.3.3 Ângulo de Contato (AC)

A análise do ângulo de contato (AC) das membranas de PA pura e de seus híbridos com 1, 3, 5% de ZnO, foi realizada em um Goniômetro Portátil, modelo Phoenix-i da Surface Electro Optics - SEO (Figura 14). A gota foi formada manualmente por meio de um dosador micrométrico, a imagem da gota foi captada pela câmera embutida no equipamento, onde posteriormente foi analisada no software. Esta análise foi feita a partir da membrana na forma de filme fino plano. O ângulo de contato foi definido como o ângulo formado entre a interface sólido/líquido. Os ângulos de contatos foram realizados no LDM/UAEMa/CCT/UFCG.

Figura 14: Goniômetro Portátil.



Fonte: <https://www.directindustry.com>

4.3.4 Permeação a Vapor D'água

Este ensaio foi realizado segundo a norma ASTM E96 (ASTM, 2005), utilizando-se o método gravimétrico, no LAPECA/DESA/CCT/UEPB. Será determinado o peso e a espessura das membranas, posteriormente, as mesmas serão cortadas e coladas (com adesivo comercial à base de resina epóxi) em recipientes de vidros (cilíndricos) contendo 50mL de água de modo que o sistema esteja hermeticamente fechado. Os recipientes serão colocados em uma caixa plástica contendo sílica (utilizada para controlar a umidade do ar) e vedados de maneira que não houvesse contato com o meio externo. A umidade relativa do ar e a temperatura serão monitoradas. Os recipientes serão pesados em tempos determinados durante 7 dias corridos. O experimento será realizado em triplicata. A permeabilidade dos filmes será determinada segundo a Equação 2.

$$P = \frac{G \cdot h \cdot V_0}{M \cdot P_v \cdot \Delta u} \quad (2)$$

Em que P é a permeabilidade dos filmes em barrer, G é a massa que passa através do filme por unidade de área e tempo que foi determinada pelo cálculo da inclinação da reta da perda de massa dos potes por unidade de área em função do tempo, h é a espessura do filme, V_0 é $22,414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ que é o volume molar normal em condições padronizadas de temperatura e de pressão ($0 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm) do vapor de água, M é $18,011 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ que é a massa molar da água, P_v é a pressão de vapor da água à temperatura do experimento e Δu é a diferença de umidade relativa do ar entre o interior do pote e o exterior (DEIMEDE et al., 2020).

4.3.5 Medidas de Fluxo (MF)

Para os ensaios de medidas de fluxo (MF) contínuo da água, foi utilizada uma célula de filtração perpendicular, Figura 15, acoplada a um sistema de filtração, que foi utilizado para medir o permeado. As membranas foram submetidas aos testes de permeabilidade nas pressões (0,5; 1,0 e 1,5 bar). As coletas do permeado foram realizadas num intervalo de 1 em 1 minuto, por um período total de 60 min para cada membrana totalizando 60 coletas. As MF

dos efluentes serão realizadas na mesma célula de filtração perpendicular. As medidas de fluxo da água foram realizadas no LAPECA/DESA/CCT/UEPB.

Figura 15: Sistema de medidas de fluxo de água e do efluente oleoso.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A permeabilidade hidráulica está associada à característica intrínseca da membrana. A partir dos resultados obtidos foi possível traçar perfis reais das medidas de fluxo das membranas e, posteriormente, escolher os melhores resultados para testar a eficiência destas membranas na separação de um efluente sintético com 50, 100 e 200 mg.L⁻¹ de óleo em água na forma de emulsões oleosas. O desempenho das membranas pode ser avaliado através do fluxo do permeado e da seletividade de um determinado soluto presente na solução de alimentação. O fluxo mássico (J) para as membranas com PA pura e PA com 1, 3 e 5% de ZnO será determinado através da Equação 3 (MOUSA et al, 2020):

$$J = \frac{\text{Volume do permeado (L)}}{\text{Tempo (h)} \times \text{Área da membrana (m}^2\text{)}} \quad (3)$$

As medidas de fluxo das emulsões de óleo em água foram preparadas com velocidade de agitação constante de 22.000 rpm e um tempo de agitação de 15 minutos, posteriormente as emulsões foram submetidas ao teste de separação seguindo uma ordem crescente de

concentração, onde todas as membranas foram testadas inicialmente com a menor concentração (50 mg.L⁻¹), seguindo das maiores concentrações (100 e 200 mg.L⁻¹).

4.3.6 Parâmetros Físico-químicos dos Efluentes Oleosos

Os parâmetros físico-químicos do efluente oleoso que foram analisados: cor aparente e turbidez. Para análise da turbidez foi utilizado o turbidímetro AP200 WT da Policontrol (Figura 16 a), já para cor aparente foi utilizado o colorímetro AquaColor da Policontrol (Figura 16 b). As metodologias utilizadas para obter os parâmetros físico-químicos das águas antes e após o processo de separação por membranas estão preconizadas no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (BAIRD, EATON e RICE, 2017). As análises foram realizadas no LARTECA/DESA/CCT/UEPB. O Quadro 4 apresenta os parâmetros físico-químicos analisados.

Quadro 4: Parâmetros físico-químicos e metodologias utilizadas.

Parâmetros	Unidades	Metodologias
Cor aparente	uH	Colorimetria
Turbidez	NTU	Nefelometria

Figura 16: Turbidímetro e Colorímetro.



Fonte: <https://policontrol.com.br/>

4.3.7 Teor de Óleos e Graxas (TOG)

A concentração de óleo presente na fase aquosa foi determinada através da medida de absorvância utilizando-se o espectrofotômetro de UV-visível. Inicialmente, uma curva de calibração de absorvância em função da concentração foi obtida utilizando padrões de concentrações conhecidos de óleo em n-hexano PA. As concentrações dos padrões podem

variar de 0 a 1200 mg.L⁻¹. As amostras para serem lidas neste equipamento devem ser extraídas previamente com n-hexano a partir de um funil de separação de 50 mL (PETROBRAS, 2000; CIRNE et al., 2016). As análises de absorbância foram feitas usando um espectrofotômetro FENTON PLUS 700 (Figura 17), pertencente ao LAPECA/DESA/CCT/UEPB.

Figura 17: Espectrofotômetro de UV- visível.



Fonte: <http://femto.com.br/>

4.3.8 Seletividade das Membranas

A seletividade das membranas foi estimada pelo coeficiente de rejeição ($R\%$) ou rendimento, calculado com base no quociente das concentrações de óleo no permeado (C_P) e na alimentação (C_0) (ARABI, PEYRAVI e JAHANSHAHI, 2019), expresso através da Equação 4:

$$R(\%) = \left[\frac{C_0 - C_P}{C_0} \right] \times 100 \quad (4)$$

4.3.9 Absorção de água e Porosidade

Para realizar o experimento de absorção e porosidade, as membranas produzidas foram secas à temperatura ambiente por 7 dias corridos e pesadas em balança analítica,

posteriormente foram imersas em água destilada por cerca de 48 h com a temperatura em torno de 20° C. Em segundo lugar, as membranas úmidas foram imediatamente colocadas entre duas folhas de papel secas para remover gotas adicionais de água na superfície e então pesadas imediatamente. A porcentagem do conteúdo de água foi medida como a diferença de peso entre as membranas secas e úmidas (MNTAMBO et al, 2016), expresso através da Equação 5:

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{W_w - W_d}{W_w} \times 100\% \quad (5)$$

Onde W_w e W_d são os pesos da membrana úmida e seca, respectivamente. As medições foram feitas 3 vezes e os valores médios foram relatados para minimizar os erros. No caso da porosidade é levando em consideração o percentual, em massa, do material que é adicionado nas membranas híbridas (ANADÃO et al., 2014). A porosidade da membrana pura foi determinada pela Equação 6:

$$\varepsilon = \frac{L \cdot A - (m - \rho) \text{pol}}{L \cdot A} = \frac{v_{\text{poro}}}{v_{\text{total}}} = \frac{v_{\text{total}} - v_{\text{pol}}}{v_{\text{total}}} \quad (6)$$

Em que L é a espessura da membrana; A é a área da membrana; m é a massa da membrana seca; ρ é a densidade do polímero; v_{total} é o volume da membrana; v_{poro} é o volume do poro e v_{pol} é o volume do polímero. Para as membranas híbridas utilizou-se a seguinte Equação 7:

$$\varepsilon = \frac{L \cdot A - [t_{\text{pol}} \cdot \left(\frac{m}{\rho}\right)_{\text{pol}} + t_{\text{cer}} \cdot \left(\frac{m}{\rho}\right)_{\text{cer}}]}{L \cdot A} \quad (7)$$

Onde t_{pol} é a proporção em massa do polímero e t_{cer} é a proporção em massa das argilas.

4.3.10 Raio médio dos poros

O raio médio dos poros r_m foi determinado usando a equação de Guerout-Elford-Ferry, conforme Equação 8, com base nos dados de porosidade e taxa de permeação de água pura (WU et al., 2015):

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

Onde η é a viscosidade da água ($8,9 \times 10^{-4}$ Pa.s), l é a espessura da membrana (m), Q é a taxa de permeação da água ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), A é a área efetiva da membrana (m^2), e ΔP é a pressão transmembrana (Pa).

4.3.11 Microscopia Óptica

A análise de microscopia óptica foi realizada no equipamento LEICA M750 (Figura 18) com câmara CCD e lentes da LEICA embutidos, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG. O MO foi utilizado para obter imagens reais com luz polarizada das emulsões oleosas nas concentrações de 50, 100 e 200 mg.L^{-1} . Após as análises foram realizadas dez medições das gotículas em cada concentração, para avaliar as médias do tamanho das gotículas de óleo presentes nas emulsões (CHEN *et al.*, 2018).

Figura 18: Microscópio óptico.



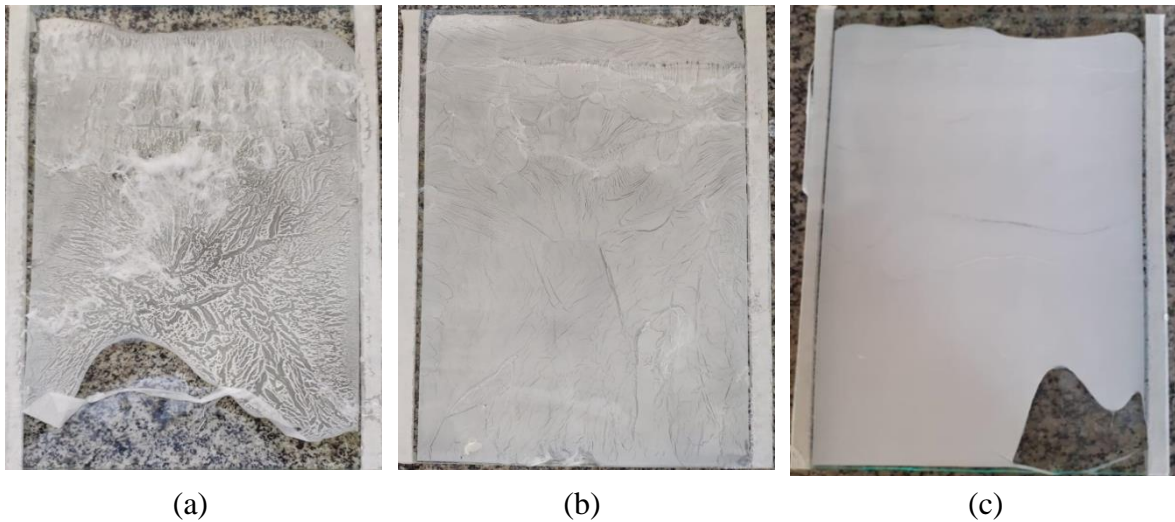
Fonte: <https://www.leica-microsystems.com/pt/>

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Visual das Membranas

Foram efetuados testes iniciais para identificar e selecionar o percentual com a composição ideal para a formação das membranas (Figura 19) com as variações de 10, 15 e 20% de PA66 pura com 90, 85% e 80% de ácido fórmico (AF), respectivamente, permanecendo 10% de cloreto de potássio nas 4 composições analisadas.

Figura 19: Fotos das membranas obtidas sob agitação, variando o percentual do polímero (PA66)/solvente (AF): (a) 10%PA66/90%AF, (b) 15%PA66/85%AF e (c) 20%PA66/80%AF.



Fonte: Elaborada pelo autor.

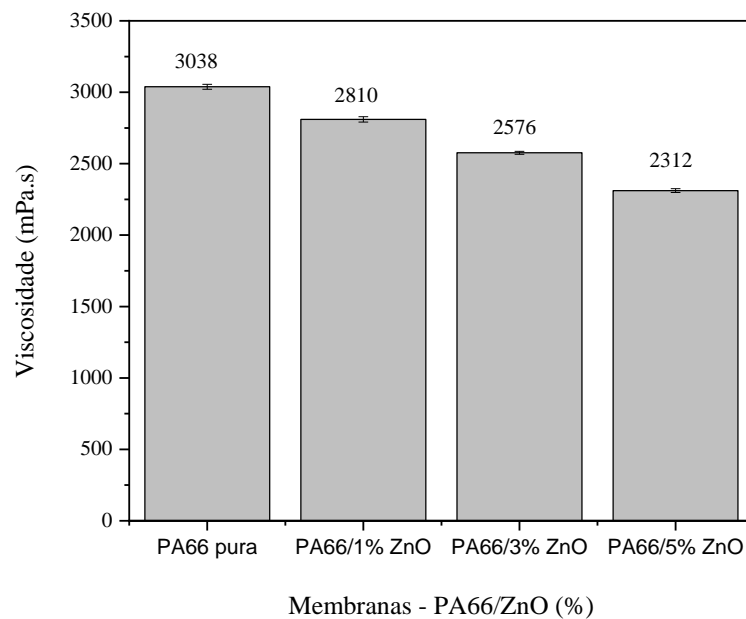
De acordo com a Figura 19 e a partir da técnica de inversão de fases pelo método de imersão-precipitação ocorreu à solubilização da PA66 pura com o AF, e as composições de (a) 10%PA66/90%AF e (b) 15%PA66/85%AF resultaram em composições inadequadas, como podemos verificar visualmente os defeitos ou falhas ao longo de toda a membranas, impossibilitando as suas formações. Enquanto que, a foto da membrana com o percentual de (c) 20%PA66/80%AF foi à composição que se apresentou mais adequada pela análise visual realizada e praticamente foi verificado à ausência de defeitos, esse percentual também foi utilizado por Bezerra et al. (2020) para formação de membranas de poliamida 6 por inversão de fases. Portanto, a composição ideal escolhida foi a com 20%PA66/80%AF para a obtenção das membranas poliméricas e híbridas variando com a carga inorgânica em relações aos sólidos, para a produção de suas respectivas soluções. Posteriormente, ao preparar os híbridos, foi identificada a clarificação das soluções e esse aspecto ficou mais evidente com o aumento

do percentual do óxido de zinco, por se tratar de um composto inorgânico de coloração branca.

5.2 Viscosidade

A Figura 20 ilustra as viscosidades das soluções obtidas na preparação das membranas de PA66 e de seus híbridos com 1, 3 e 5% de ZnO, com adição do sal cloreto de potássio. Na Figura 120 foi vista que a solução para obtenção da membrana de PA66 pura apresentou uma viscosidade de 3038 mPa.s, resultado superior aos valores obtidos para as membranas híbridas contendo 1, 3 e 5% em peso de ZnO, que foram em torno de 2810 mPa.s, 2576 mPa.s e 2312 mPa.s, respectivamente, e essa diminuição em relação a viscosidade da PA66 pura foi de 7,5%, 15,2% e 23,9%, respectivamente, relacionada ao aumento proporcional na percentagem da nanopartícula inorgânica (SANTOS FILHO et al., 2017; SANTOS FILHO et al., 2019).

Figura 20: Viscosidade das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Ainda na Figura 20 foi constatado que este comportamento de diminuição das viscosidades ocorreu provavelmente devido o ZnO possuir caráter anfótero que é insolúvel em água, mas solúvel em soluções ácidas. É importante ressaltar que o ácido fórmico com pureza de 85% utilizado na preparação das membranas, é um ácido monocarboxílico que se dissocia parcialmente em soluções aquosas. Além disso, o sal inorgânico KCl presente na

solução promove a formação do hidróxido de potássio (KOH), favorecendo a floculação e coagulação das partículas de ZnO, desestabilizando o sistema, resultando em aglomerados que se depositam no recipiente sob gravidade e, desta forma, contribuindo para a redução das viscosidades das soluções híbridas (CHEN, DING, e SUN, 2017).

5.3 Microscopia de Força Atômica

A Figura 21 ilustra as imagens de superfície e de fase do MFA 3D com tamanho de 10 x 10 μm das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO com adição do sal. A presença de percentuais diferentes de ZnO na membrana também pode alterar a morfologia da superfície. Um dos principais parâmetros intimamente relacionados à capacidade anti-incrustação das membranas é a rugosidade. O MFA foi usado para investigar as variações na morfologia da superfície nessas condições.

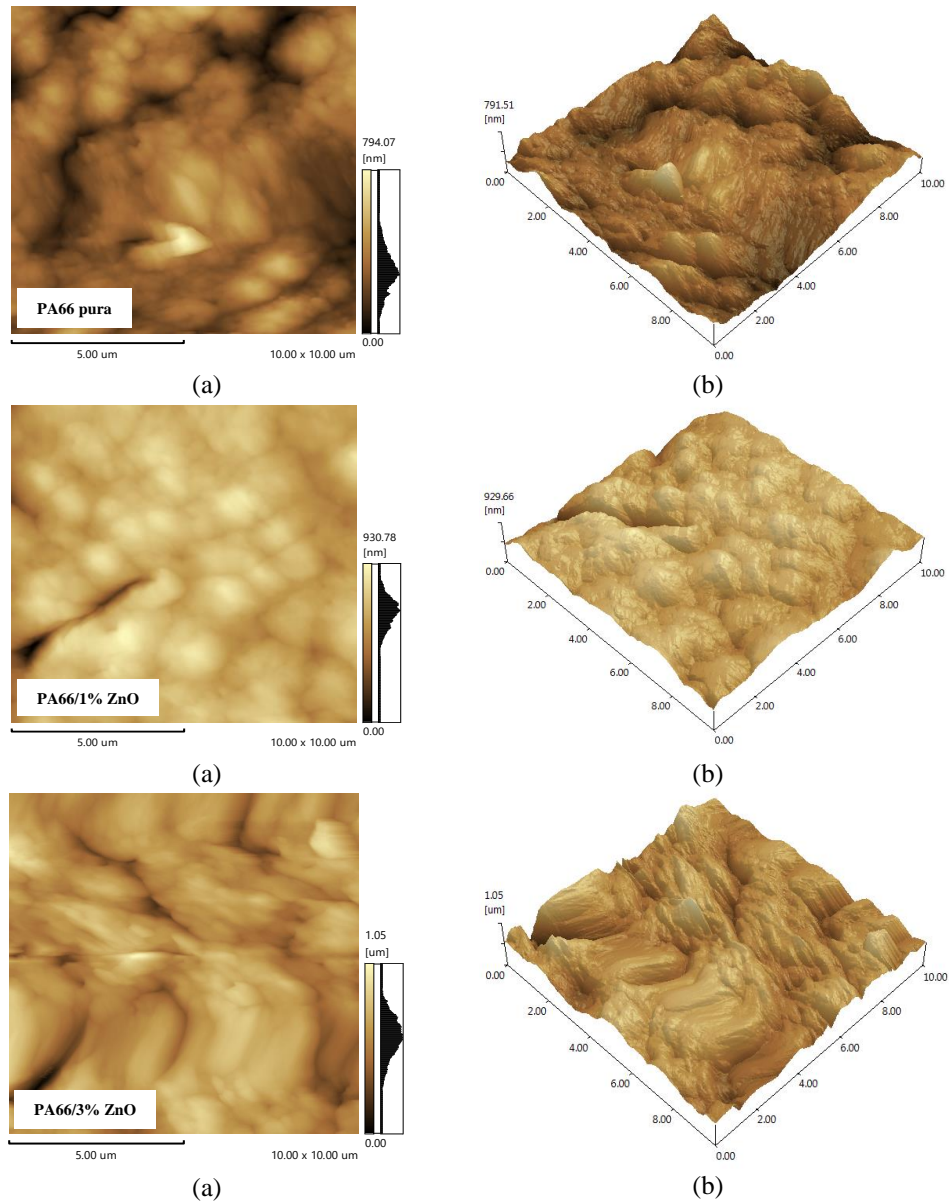
As superfícies da membrana são apresentadas por duas regiões distintas: regiões claras e escuras. As regiões claras correspondem às áreas mais altas relacionadas às alturas/vales/poros e as regiões escuras às áreas de baixa intensidade topográfica. A maior quantidade de áreas topográficas superiores e inferiores podem resultar em maior rugosidade da superfície da membrana, o que pode ser considerado um sinal de aumento do diâmetro dos poros da superfície de topo com base na topografia das membranas ilustrada na Figura 21 (ZEESHAN, et al., 2020).

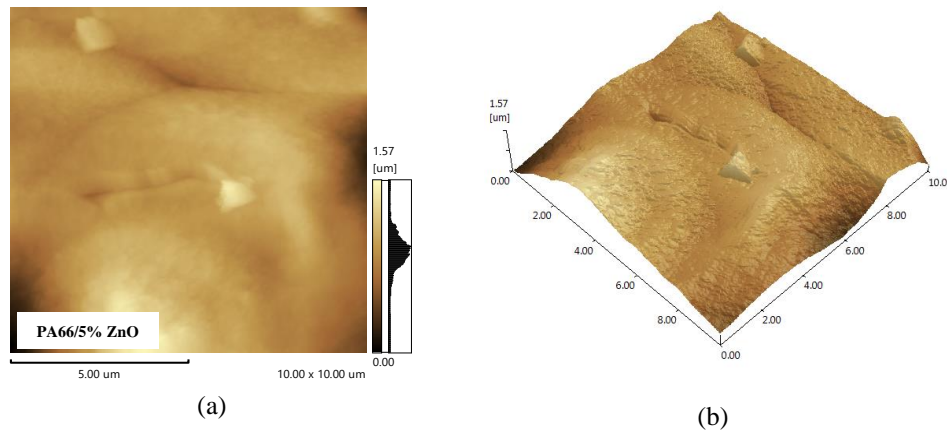
De acordo com a Figura 21, foi constatado que o ZnO tendeu a se projetar na superfície da membrana de PA66 durante a coagulação. Também causou a solidificação do polímero próximo à superfície, de modo que grandes picos locais foram formados. É importante notar que ao atingir a superfície da membrana, dependendo da condição termodinâmica durante a inversão de fase, a quantidade de rugosidade tende a aumentar. Além disso, pode ocorrer à perturbação da homogeneidade da cadeia da PA66 na superfície, podendo ser outra razão para o alto valor de rugosidade nas membranas híbridas, resultando no incremento da permeabilidade e atribuindo essa relação com o aumento da área efetiva das membranas em caso de maior rugosidade (FERREIRA et al., 2019).

Os parâmetros de rugosidade da superfície das membranas são apresentados na Tabela 2, onde Ra é a rugosidade média aritmética, Rz é a altura máxima e Rzjis é a rugosidade média de 10 pontos. Os resultados indicaram que todos os parâmetros de rugosidade das membranas com adição de ZnO foram superiores que os da membrana pura. Portanto, foi constatado que ao adicionar nanopartículas inorgânicas à solução, observou-se que as

membranas apresentaram elevada rugosidade em comparação à membrana sem aditivo (ADENIYI et al., 2020; AMINI et al., 2020; LI et al., 2020; RAJAKUMARAN, KUMAR e CHETTY, 2020).

Figura 21: Imagens das superfícies obtidas por MFA das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO, analisando: (a) altura e (b) rugosidade.





Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 3: Parâmetros de rugosidade (R_a , R_z e R_{zj}) da superfície das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO com adição do sal KCl.

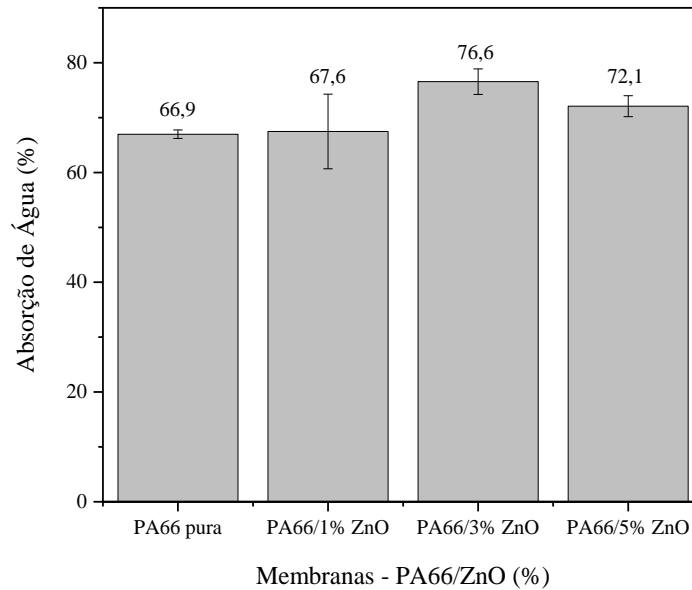
Membranas	R_a (nm)	R_z (nm)	R_{zj} (nm)
PA66 pura	76,97	792,21	391,54
PA66/1% ZnO	80,77	928,50	462,19
PA66/3% ZnO	101,44	1048	508,28
PA66/5% ZnO	140,87	1566	780,97

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.4 Absorção de Água e Porosidade

Esses dois parâmetros foram estudados para confirmar se a incorporação de ZnO influenciou nas propriedades de hidrofiliicidade da membrana de PA66. A Figura 22 ilustra os resultados obtidos para a absorção de água das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO com adição do sal.

Figura 22: Absorção de água das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO.



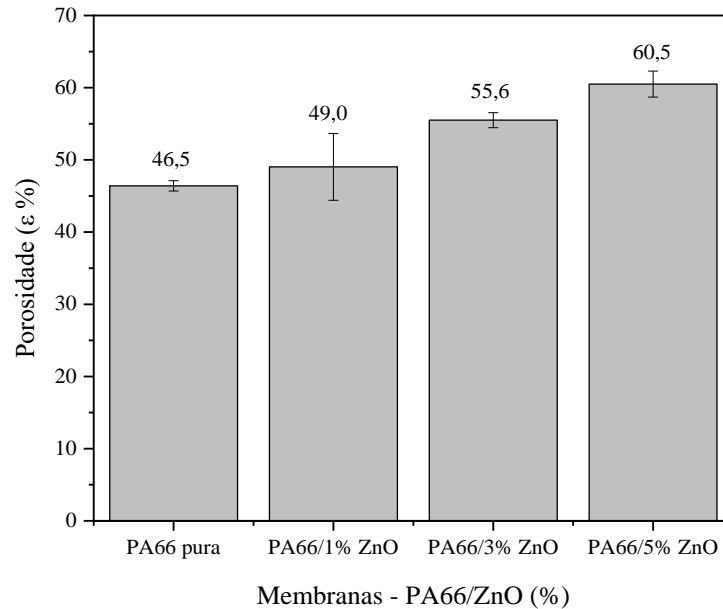
Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da Figura 22 foi visto um aumento superior do teor de água absorvido, introduzido um maior percentual na preparação das membranas, provavelmente devido ao caráter hidrofílico deste composto inorgânico. Além disso, o maior aumento foi de 76,6% de absorção de água para a membrana com 3% em peso de ZnO que pode estar relacionado também com uma distribuição mais uniforme das nanopartículas de ZnO por toda estrutura superficial e transversal desta membrana (TIAN et al., 2017; KIM; BAEK; MYOUNG, 2019). Com relação à membrana PA66/5%ZnO, observa-se que ocorreu em decréscimo na absorção de água quando se comparado com a PA66/3%ZnO, podendo ser justificado devido à diminuição do percentual do polímero, sendo um indício de que as condições ótimas para absorção foram atingidas na composição com 3% de ZnO.

A Figura 23 ilustra as porosidades das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO com adição do sal. A porosidade da membrana de PA66 pura foi de 46,5%, aumentando gradativamente para 49,0%, 55,6% e 60,5% para as membranas contendo 1, 3 e 5% em peso de ZnO, respectivamente. A adição deste composto inorgânico pode ter resultado em um aumento nas cavidades e/ou tamanho e/ou número de poros, propiciando em uma maior quantidade de espaços vazios para a absorção e acúmulo de água, aumentando desta forma, a porosidade destas membranas híbridas (MNTAMBO et al., 2019). Outro destaque é o resultado das membranas PA66/5% ZnO apresentou uma diminuição nos resultados de absorção e aumento da porosidade, podendo ser justificado pela possível existência de macrovazios (*fingers*) como também identificado por Bezerra et al., (2020), que

apresentaram membranas de poliamida 6 com macrovazios, ou seja, estruturas onde os poros não se formam até o final da seção transversal da membrana.

Figura 23: Porosidade das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

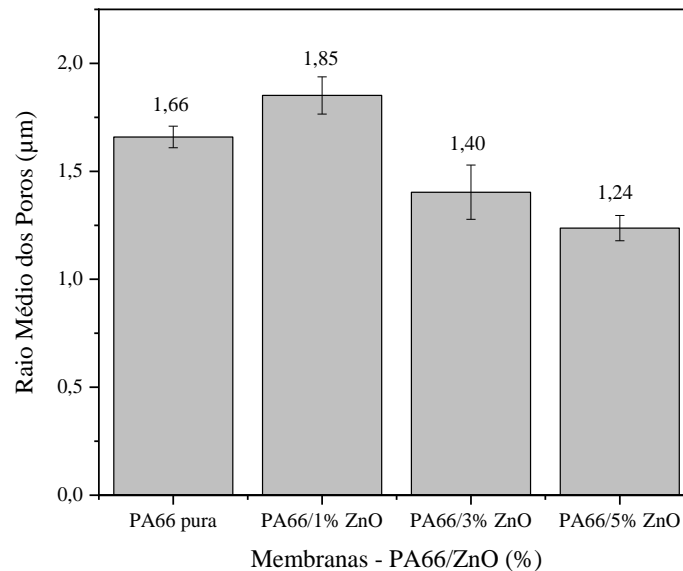
5.5 Raio Médio dos Poros (RMP)

O raio médio dos poros (RMP) das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO com adição do sal pode ser observado na Figura 24. O tamanho médio dos poros foi avaliado a partir da equação de Guerout-Elford-Ferry. Observa-se a partir da Figura 24 que as membranas PA66/3% ZnO e PA66/5% ZnO apresentaram diminuição de tamanho do raio médio dos poros quando comparada com a membrana de PA66 pura, devido provavelmente a adição do ZnO ter provocado alteração no diâmetro dos poros das membranas de PA66. (KUSUMOCAHYO et al., 2020).

É importante ressaltar que nas membranas híbridas, a diminuição de poros grandes em poros menores ocorre devido às interações entre PA66, ZnO e KCl. As tensões interfaciais entre o polímero, as nanopartículas de ZnO e o KCl, causaram o aumento do raio médio dos poros quando a adição foi de 1% de ZnO. De forma geral, quando adicionou um maior percentual de ZnO, pode ter ocorrido aglomerados e um bloqueio parcial dos poros pelas partículas, diminuindo o tamanho médio dos poros. Esse comportamento da diminuição do raio médio dos poros com o aumento do percentual das nanopartículas inorgânicas também

foi identificado por Wan ikhsan et al. (2018) quando preparou membranas de nanocompósitos com a matriz de polietersulfona com óxido férrico hidratado e nanotubos de haloisita.

Figura 24: Raio médio dos poros das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO.

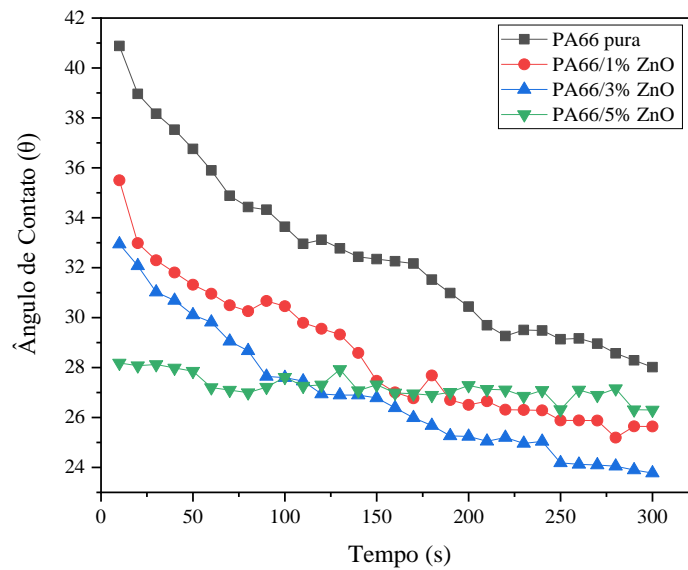


Fonte: Elaborada pelo autor.

5.6 Ângulo de Contato (AC)

O ângulo de contato (AC) com água é o parâmetro mais comum usado para descrever a hidrofobicidade das superfícies das membranas. Desta forma, as membranas hidrofílicas possuem um AC $< 90^\circ$, enquanto as membranas hidrofóbicas têm um AC $> 90^\circ$. A Figura 25 apresenta os AC para água das membranas de PA66 pura e suas híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO, com adição do KCl. Na Figura 25 foi verificada que a membrana de PA66 pura apresentou um AC de $40,88^\circ$ resultando em um valor superior aos obtidos para as membranas híbridas contendo 1, 3 e 5% em peso de ZnO, que foram de $35,50^\circ$, $32,94^\circ$, $25,18^\circ$ respectivamente. Essa diminuição representa que as membranas tem uma superfície hidrofílica. Em geral, as membranas com adição de ZnO, apresentaram AC menores, correspondendo a uma maior hidrofobicidade em relação à membrana de PA66 pura, devido a presença do ZnO ter influenciado na diminuição do AC e essa diminuição foi diretamente proporcional ao aumento da percentagem de ZnO (LI et al., 2020; SEYEDPOUR et al., 2018).

Figura 25: Ângulo de contato para água destilada de membranas.

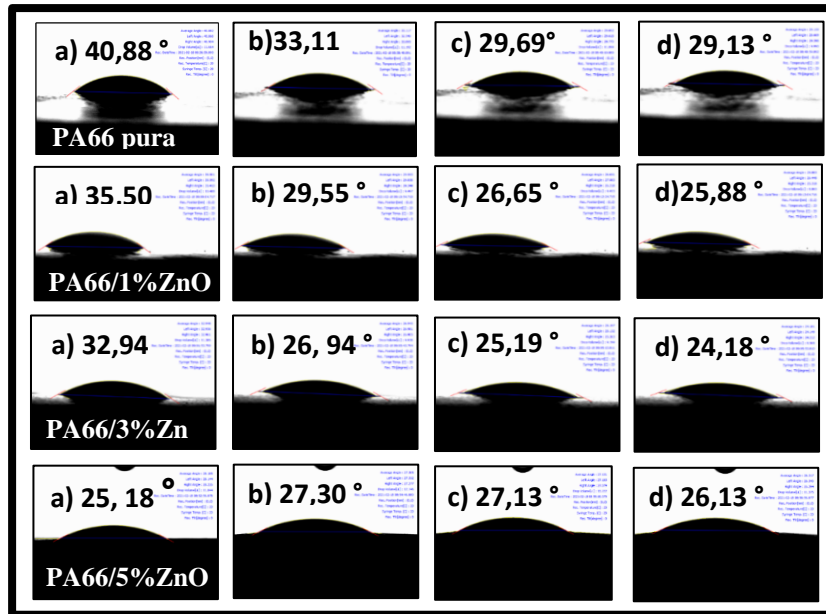


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 26, podem ser observados as imagens dos AC das membranas de PA66 pura e seus híbridos nos tempos de (a) 10 s, (b) 120 s, (c) 210 s e (d) 250 s. O apêndice - A apresenta os ângulos de contato com maiores detalhes e melhor resolução.

O AC foi realizado para confirmar esta propriedade intrínseca de absorção de água que se deve às características individuais do polímero aliada às características da carga inorgânica ZnO. A partir da Figura 24 foi visualizada que a hidrofiliabilidade melhorada das membranas com ZnO pode ser justificada devido a uma maior atração das moléculas de água pelas nanopartículas, e à presença de grupos funcionais hidrofílicos ativos nas superfícies das membranas, já que a matriz polimérica também é hidrofílica. O AC diminuiu com a adição de ZnO causando um aumento na energia superficial. Este aumento na energia superficial permite que a água se espalhe facilmente na superfície e aumenta a capacidade dos poros absorver a água por meio de efeitos capilares (ISAWI et al., 2016; SHEIKH et al., 2020).

Figura 26: Imagens dos ângulos de contato das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO, nos tempos (a) $t = 10$ s; (b) $t = 120$ s; (c) $t = 210$ s e (d) $t = 250$ s.



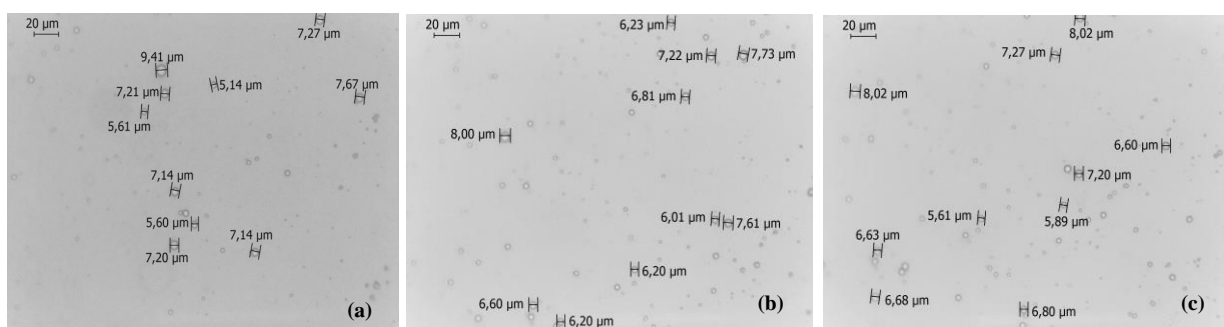
Fonte: Elaborada pelo autor.

5.7 Microscopia Óptica

As fotomicrografias obtidas por MO das gotículas de óleo na escala de 20 μm , inerente as emulsões oleosas nas concentrações de 50, 100 e 200 mg.L^{-1} estão ilustradas na Figura 27 (para melhor visualização das microscopias vide apêndice B).

Figura 27: MO com a distribuição dos diâmetros das emulsões oleosas nas concentrações de:

(a) 50 mg.L^{-1} , (b) 100 mg.L^{-1} e (c) 200 mg.L^{-1} .



Fonte: Elaborada pelo autor.

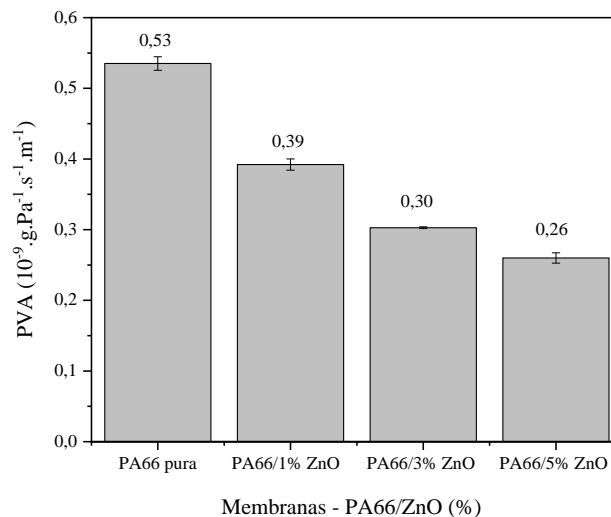
Nas fotomicrografias obtidas por MO, encontram-se as 10 medições realizadas de diâmetros das gotículas de óleo nas superfícies mais externas das emulsões oleosas. A velocidade de agitação de 22.000 rpm e o tempo de 15 min foi suficiente para causar o cisalhamento necessário e evitar a coalescência das gotículas sem o uso de estabilizantes químicos (BAI et al., 2021), não provocando alteração significativas no tamanho médio do

diâmetro das gotículas de óleo, variando de 6,94 μm , 6,86 μm e 6,87 μm para as concentrações de 50, 100 e 200 mg.L^{-1} , respectivamente. Na região mais interna foi possível visualizar gotículas muito pequenas e distorcidas que não podem ser vistas claramente devido à reflexão da luz na superfície externa das gotas de óleo maiores presente nas emulsões. Além disso, foi possível constatar que o diâmetro médio dos poros obtidos a partir dos seus raios médios foi de 3,32 μm , 3,7 μm , 2,8 μm e 2,48 μm para as membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO, respectivamente, valores estes inferiores ao tamanho das gotículas de óleo, provando que as membranas preparadas possuem tamanho de poros adequadas para separar o óleo presente, independente da concentração destas emulsões (MELO et al., 2022).

5.8 Permeação a Vapor D'água (PVA)

A Figura 28 ilustra a permeação a vapor d'água das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO.

Figura 28: Permeação a vapor d'água para as membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A PVA da membrana de PA66 pura foi de $0,53 \times 10^{-9} \text{ g.Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, valor superior as híbridas contendo 1, 3 e 5% em peso de ZnO, que foram de $0,39 \times 10^{-9} \text{ g.Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, $0,30 \times 10^{-9} \text{ g.Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ e $0,26 \times 10^{-9} \text{ g.Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, e essa diminuição em relação a PA66 pura foi de 26,41%, 43,40% e 50,94%, respectivamente, podendo ser justificados pela diminuição nos

raios médio dos poros destas membranas. A adição do ZnO nas soluções poliméricas agiu como barreiras físicas, atuando como agente nucleante e esses caminhos tortuosos que se formaram ao longo de suas seções transversais, impediram a passagem do vapor, diminuindo desta forma, as suas permeações pelas membranas (FERNANDES et al., 2018).

A permeabilidade do vapor de água também foi reduzida conforme a diminuição das espessuras das membranas, pois a de PA66 pura apresentou uma espessura de 293,33 μm , valor superior as híbridas contendo 1, 3 e 5% em peso de ZnO, que foram de 198,89 μm , 183,33 μm e 200 μm , respectivamente, resultado da diminuição das viscosidades das soluções híbridas. Apesar das membranas híbridas possuírem uma maior porosidade, essa diminuição da permeação ocorreu provavelmente devido uma maior rugosidade obtida e, além disso, o acúmulo e retenção do vapor de água nos menores raios médio dos poros não interconectados contido ao longo de suas seções transversais (CHEN et al., 2012).

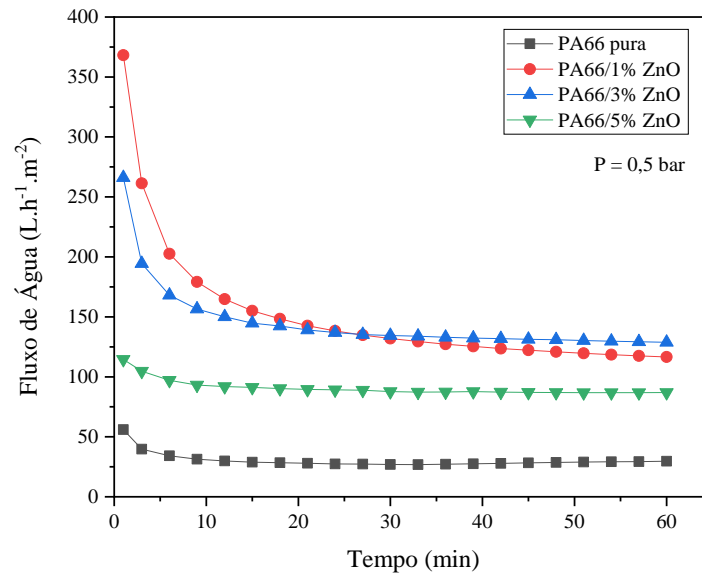
5.9 Medidas de Fluxo

5.9.1 Medidas de Fluxo com Água

As medidas de fluxo permeado através de membranas também podem ser utilizadas para verificar a produtividade, geralmente dada por unidade de volume ou peso, por tempo, por área da membrana ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). As Figuras 29, 30 e 31 apresentam as medições do fluxo de água para das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO com adição do sal KCl, nas pressões de 0,5 bar, 1,0 bar e 1,5 bar, respectivamente. A Tabela 5 ilustra os fluxos iniciais, estabilizados e finais de todas as membranas nas pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar.

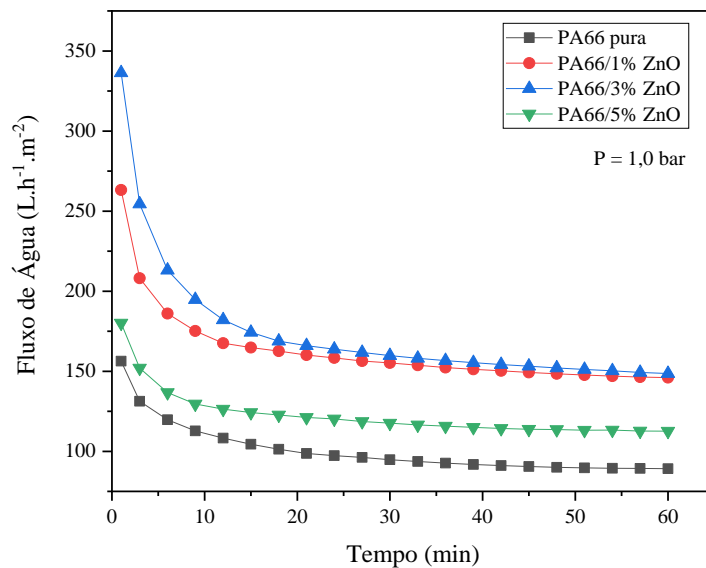
As Figuras 29, 30 e 31 apresentaram as medições de fluxo permeado com água, para todas as membranas e pressões estudadas, percebe-se então que começam com uma diminuição constante, até 20 min de teste, devido à estabilidade do fluxo. Isso possivelmente se deve à compactação mecânica promovida pela pressão aplicada ou a um possível inchaço nas membranas. Quando a membrana é exposta à água provoca uma diminuição gradativa dos poros, conseqüentemente reduzindo sua permeabilidade. O inchaço está intrinsecamente relacionado ao tipo de material que apresenta características hidrofílicas, facilitando a absorção de água e diminuindo o tamanho dos poros na superfície dessas membranas. Além disso, o inchaço pode contribuir diretamente para a redução do fluxo permeado obtido (AMINI et al., 2020; MEDEIROS et al., 2015).

Figura 29: Teste de fluxo permeado com água para membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de ZnO na pressão de 0,5 bar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 30: Teste de fluxo permeado com água para membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de ZnO na pressão de 1,0 bar.

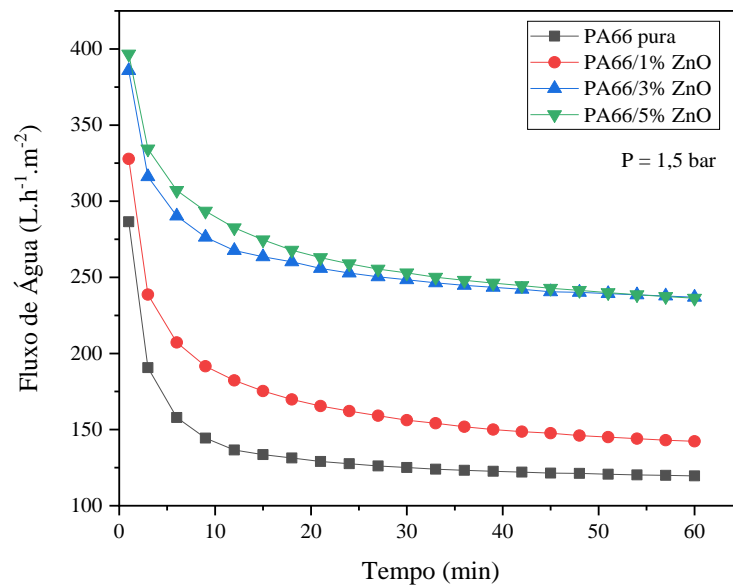


Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com a Figura 29 e Tabela 4 foi possível perceber-se que inicialmente o fluxo da membrana de PA66 pura na pressão de 0,5 bar, apresentou um valor de 56,06 L.h⁻¹.m⁻² mostrando-se o valor mais baixo entre os fluxos medidos que foram de 368,20; 266,05 e 114,49 L.h⁻¹.m⁻² para as membranas híbridas com 1, 3 e 5%, respectivamente. Conforme Figura 30 e Tabela 4 notamos que o fluxo da membrana pura aumentou consideravelmente com o aumento da pressão para 1,0 bar, chegando ao valor de 156,30 L.h⁻¹.m⁻², além disso os valores para os híbridos com 1, 3 e 5% mostraram-se superiores com os respectivos valores de

263,20; 336,37 e 180,06 L.h⁻¹.m⁻², destacando a membrana PA66/3% ZnO, pois apresentou o melhor fluxo para essa pressão. Além disso, a Figura 31 e Tabela 3 ilustrou o ensaio na pressão de 1,5 bar apresentando um fluxo de 286,48 L.h⁻¹.m⁻² para a membrana pura e 327,81; 385,78 e 396,70 L.h⁻¹.m⁻² para suas respectivas membranas híbridas com 1, 3 e 5% ZnO (HOEK e TARABARA, 2013).

Figura 31: Teste de fluxo permeado com água para membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de ZnO na pressão de 1,5 bar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

De maneira geral, o fluxo de água para as membranas de PA66/ZnO foi maior que o fluxo obtido pela membrana de poliamida 66 pura, independente da pressão utilizada, confirmando que o aumento no tamanho dos poros superficiais, conforme visto anteriormente pelo ângulo de contato, facilitou a absorção de água. Resultados semelhantes foram obtidos por Rajakumaran, Kumar e Chetty (2020) e Darabi, Peyravi e Jahanshahi (2019), pois verificaram um aumento significativo do fluxo permeado de água das membranas de nanocompósitos contendo cargas inorgânicas se comparada com as membranas sem aditivo.

Nos processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, o fluxo permeado obtido é diretamente proporcional ao próprio gradiente de pressão. A partir da Tabela 4 foi visualizado os fluxos permeado de água iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e de seus híbridos com 1, 3 e 5% de ZnO em função das pressões. Portanto, de maneira geral foi percebido que o aumento gradativo nas pressões ocasionou um aumento no fluxo permeado em todas as membranas, o que normalmente é observado em

processos de microfiltração para pressões mais baixas de até 2 bar, que é este caso que foram realizados testes variando as pressões em 0,5; 1,0 e 1,5 bar (POLLETO et al., 2012).

Tabela 4: Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de ZnO nas pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 bar.

Membranas	Pressão (bar)	Fluxo Iniciais (L.h ⁻¹ .m ⁻²) (1 min)	Fluxos Estabilizados (L.h ⁻¹ .m ⁻²) (30 min)	Fluxos Finais (L.h ⁻¹ .m ⁻²) (60 min)
PA66 pura	0,5	56,062	26,970	29,607
PA66/1% ZnO		368,203	131,967	116,598
PA66/3% ZnO		266,056	134,453	128,839
PA66/5% ZnO		114,499	87,751	86,920
PA66 pura	1,0	156,308	94,814	89,161
PA66/1% ZnO		263,206	155,215	146,022
PA66/3% ZnO		336,371	159,824	148,604
PA66/5% ZnO		180,063	117,635	112,591
PA66 pura	1,5	286,486	125,062	119,607
PA66/1% ZnO		327,819	156,150	142,285
PA66/3% ZnO		385,782	248,414	236,925
PA66/5% ZnO		396,709	252,959	236,283

Fonte: Elaborada pelo autor.

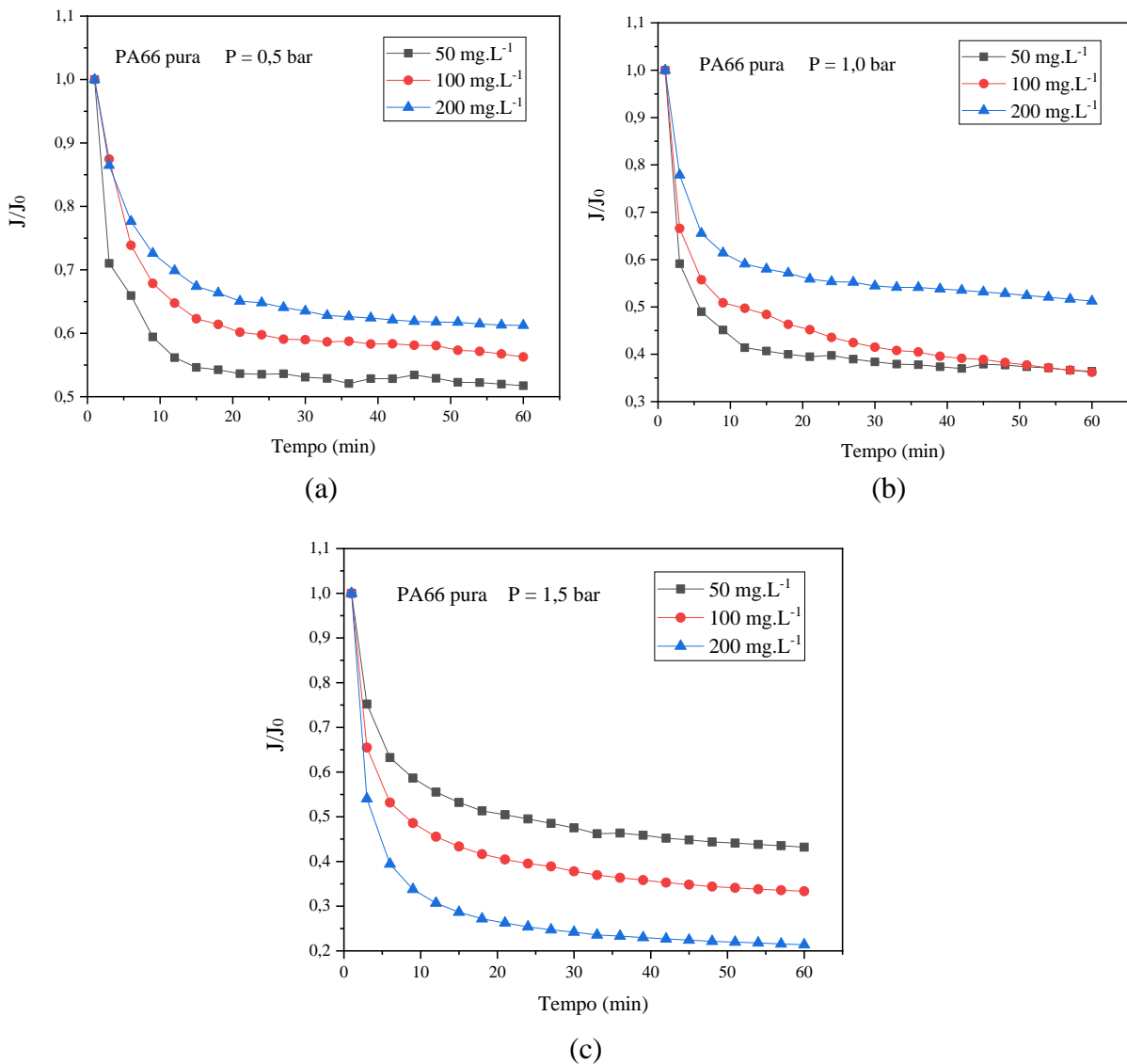
Ainda a partir dos valores obtidos nas Figuras 29, 30 e 31 e na Tabela 4, ficou constatado que a membrana de PA66/5% ZnO apresentou valores inferiores de fluxo permeado, quando comparada com as outras membranas híbridas, provavelmente devido a formação de aglomerados ao longo de sua microestrutura, resultando na diminuição do fluxo de água nas pressões de 0,5 e 1,0 bar, tais aglomerados são confirmados e justificados na análise de MFA. Já na pressão de 1,5 bar os resultados apresentaram um fluxo levemente maior do que a membrana de PA66/3% ZnO, o que acabou justificando que o aumento da pressão influencia diretamente no fluxo, porém os resultados não foram tão satisfatórios devido à falta de homogeneização do ZnO na solução polimérica (SHEIKH et al., 2020).

5.9.2 Medidas de Fluxo com os Efluentes Oleosos

As medidas de fluxo mássico da separação da emulsão de óleo em água (J) das membranas foram plotadas em referência ao fluxo mássico de água (J₀), ou seja, J/J₀. A influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J₀) das membranas, podem ser

observadas nas Figuras de 32 a 35. Através das relações J/J_0 de todas as membranas, apresentadas nas Figuras de 32 a 35, independentemente da concentração de óleo e pressão utilizada, ocorreu o mesmo comportamento anterior dos fluxos com água, pois houve inicialmente uma diminuição e, ao longo de 30 minutos, ocorreu uma estabilidade de tais relações, provavelmente devido a uma compactação ou ao inchamento ocorrido nas membranas, conforme visto nas medidas de fluxo com água (MEDEIROS et al., 2018).

Figura 32: Fator de fluxo (J/J_0) da membrana PA66 pura, nas concentrações de 50, 100 e 200 mg.L^{-1} e nas pressões de: (a) 0,5; (b) 1,0 (c) 1,5 bar.

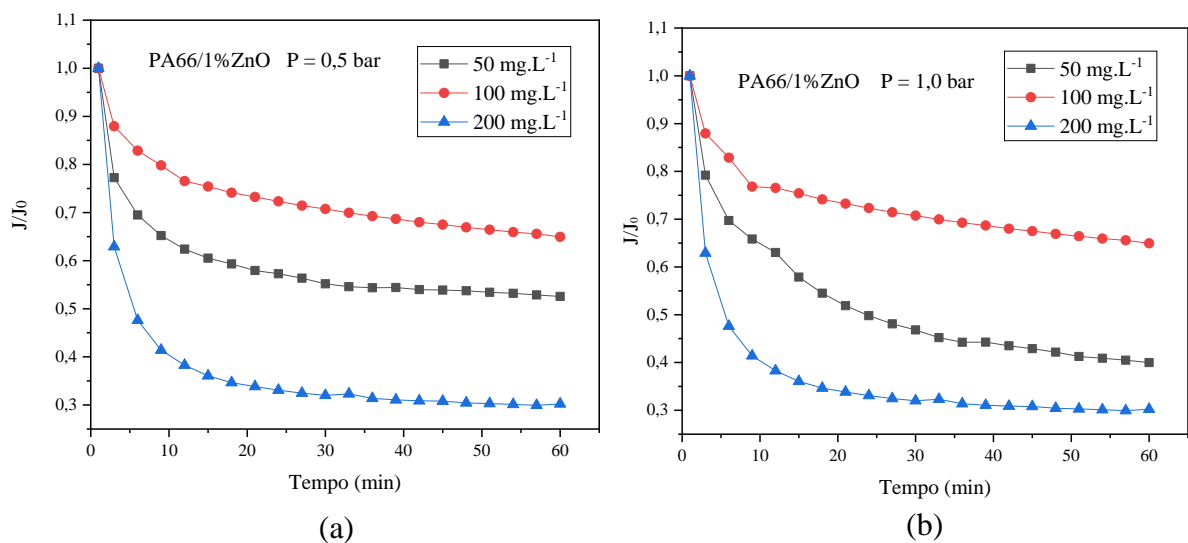


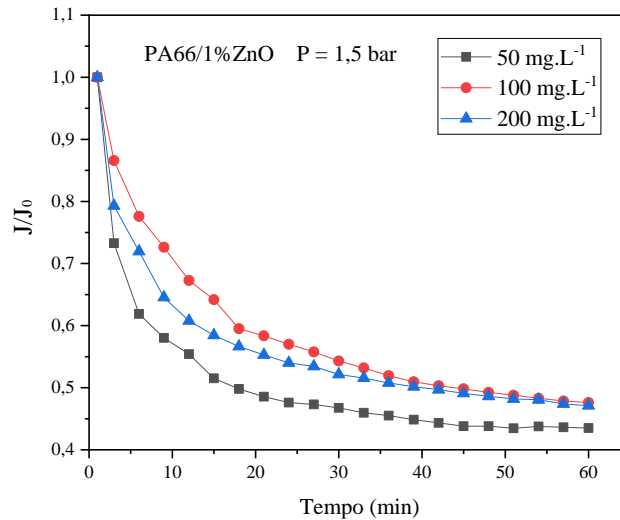
Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir das Figuras de 32 a 35 foi possível constatar que de maneira geral independente da pressão aplicada, ocorreu uma diminuição na relação de J/J_0 e que está relacionada com o aumento da concentração de óleo contido no efluente, provocando um maior entupimento dos poros, com uma provável concentração de polarização próxima à superfície da membrana que se estabelece rapidamente podendo provocar uma queda inicial acentuada do fluxo permeado, conduzindo desta forma, a uma colmatção (*fouling*), dificultando a passagem de óleo na maior concentração e até mesmo uma obstrução dos poros presentes ao longo de suas seções transversais (WANG et al., 2022; HE et al., 2021).

De maneira geral, o *fouling* é o conjunto de fenômenos capaz de provocar uma queda no fluxo permeado, quando se trabalha com uma solução ou suspensão. A extensão do fenômeno depende da natureza da solução, mas também e de mais maneira acentuada, das condições de operação do sistema. Em particular, nos processos de microfiltração o declínio de fluxo é muito grande, podendo chegar até 5% do valor do fluxo de água pura.

Figura 33: Fator de fluxo (J/J_0) da membrana PA66/1%ZnO, nas concentrações de 50, 100 e 200 mg.L^{-1} e nas pressões de: (a) 0,5; (b) 1,0 e (c) 1,5 bar.



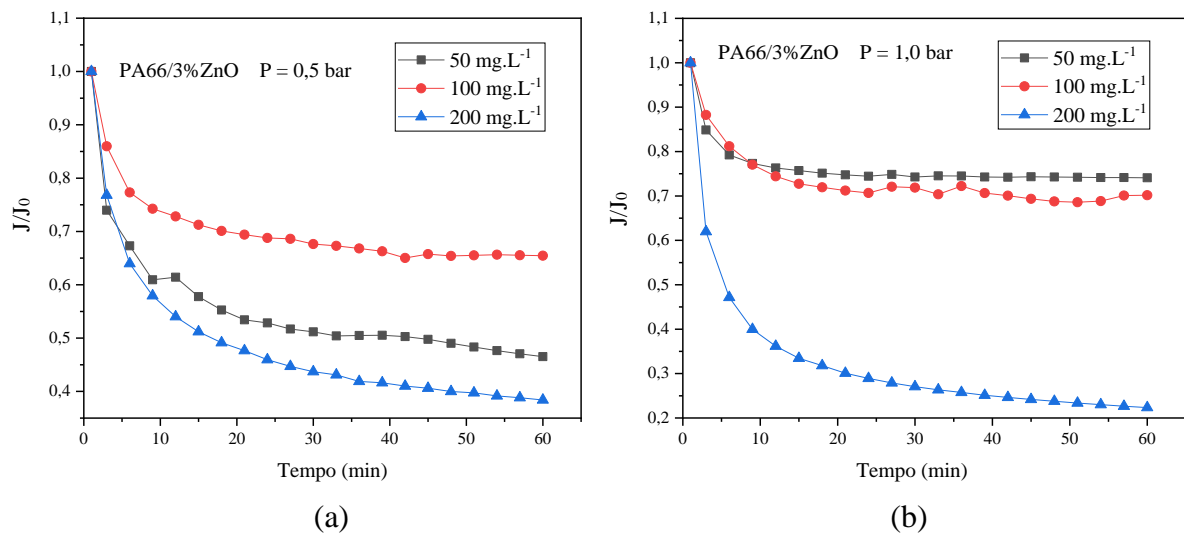


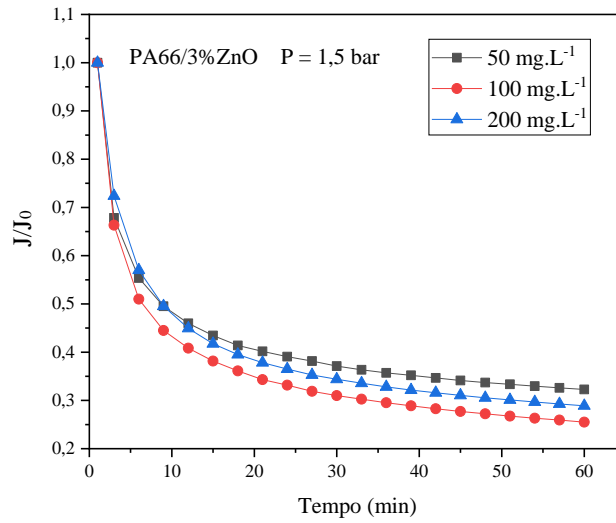
(c)

Fonte: Elaborada pelo autor.

De maneira geral, verificou-se que nas condições de 1,0 bar, as membranas PA66/3% ZnO, Figura 34 (b) nas concentrações de 50 e 100 mg.L⁻¹, apresentaram os melhores resultados quando analisado a relação no fator de fluxo J/J_0 . Isso pode ser um indício de que as condições ótimas da adição de ZnO foi alcançada, pois a permeabilidade das membranas também está associada com a absorção de água, neste caso essa composição apresentou o maior valor no percentual de absorção de água que foi de 76,6%, além disso, uma alta porosidade de 55,6%, justificando a sua elevada performance em relação as demais composições (BIRON et al., 2017.; PENG et al., 2022).

Figura 34: Fator de fluxo (J/J_0) da membrana PA66 3%/ZnO, nas concentrações (50, 100 e 200 mg.L⁻¹) e nas pressões de: (a) 0,5; (b) 1,0 bar (c) 1,5 bar.

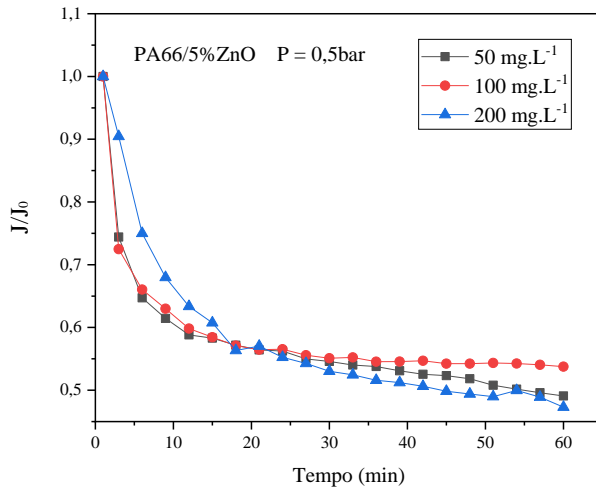




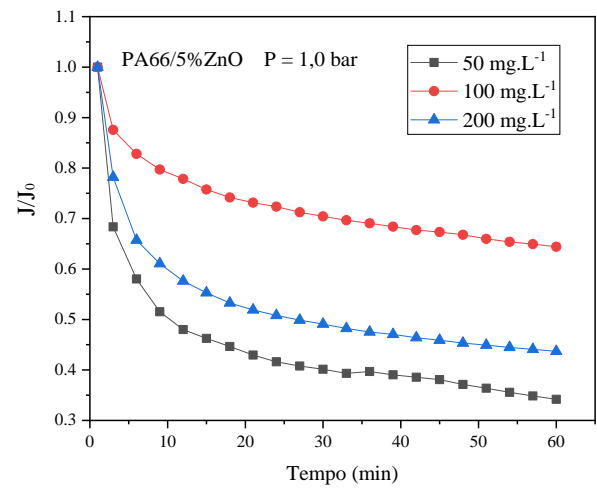
(c)

Fonte: Elaborada pelo autor.

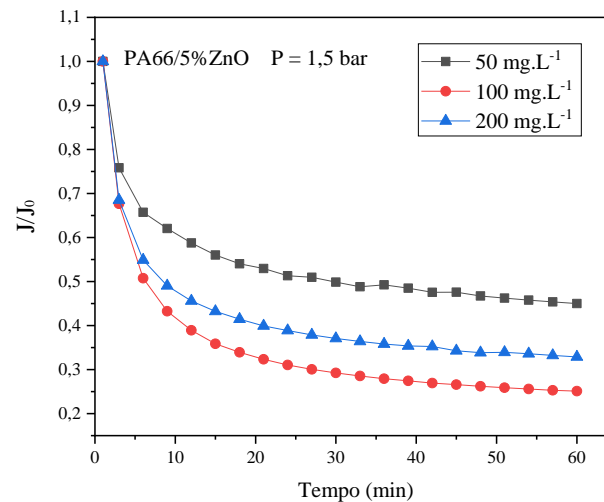
Figura 35: Fator de fluxo (J/J_0) da membrana PA66 5%ZnO/KCl, nas concentrações (50, 100 e 200 mg.L⁻¹) e pressões de: (a) 0,5; (b) 1,0 bar (c)1,5 bar.



(a)



(b)



(c)

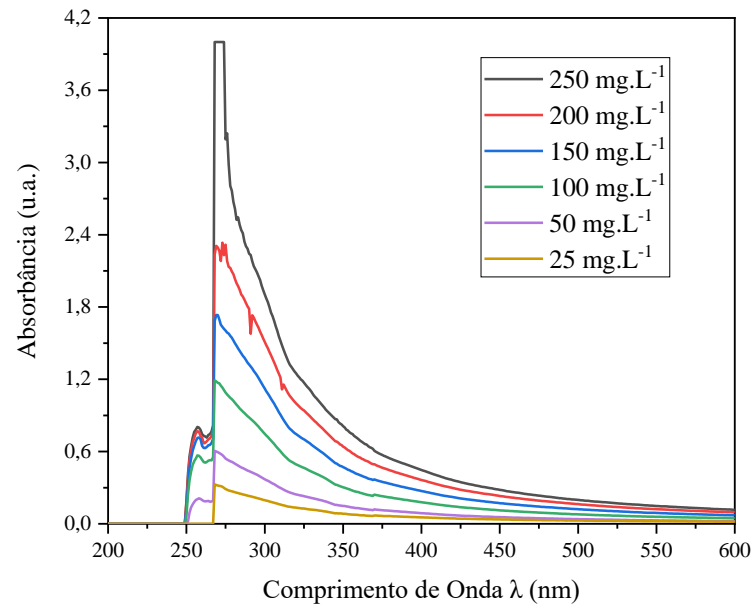
Fonte: Elaborada pelo autor.

5.10 Teor de Óleos e Graxas (TOG) e Seletividade das Membranas

Inicialmente, a varredura do óleo foi efetuada em diferentes concentrações (25, 50, 100, 150, 200 e 250 mg.L⁻¹) para analisar a absorbância da espectroscopia de UV-vis (Figura 36). A área de absorção de luz visível para o óleo está em um comprimento de onda entre 250-450 nm e o aumento da concentração de óleo de 25 mg.L⁻¹ para 250 mg.L⁻¹ resultou em um aumento gradativo na intensidade da absorbância do espectro. Além disso, foi possível constatar que a banda de absorbância máxima ocorreu em 270 nm, que é um valor que está dentro da faixa característica do óleo, esse valor pode variar de acordo com o local de extração do petróleo bruto (KHORSHID; DOROODMAND; ABDOLLAHI, 2021; KICH e BÖCKEL, 2017; CIRNE et al., 2016).

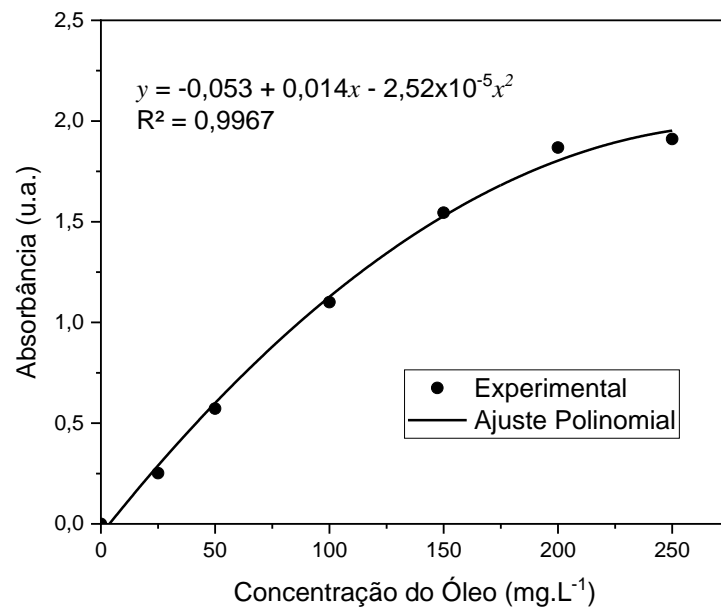
Em seguida, na Figura 37 foi obtida uma curva de calibração de absorbância versus a concentração de óleo. De acordo com a Figura 37 foi possível realizar uma análise no experimento e detectar que o ajuste mais adequado obtido foi o do tipo polinomial com um excelente valor de coeficiente de determinação (R^2) de 0,9967 para a curva de regressão.

Figura 36: Varredura do óleo nas concentrações de 25, 50, 100, 150, 200 e 250 mg.L⁻¹.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 37: Curva de calibração da concentração de óleo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da curva de calibração (Figura 37) foi possível quantificar as concentrações das amostras conforme Tabela 5, 6 e 7.

Tabela 5: Valores de C_p e Rendimento, calculado para todas as membranas na pressão de 0,5 bar, usando emulsão oleosa (C_0) de 50, 100 e 200 mg.L⁻¹.

Membrana	C_0 (mg.L ⁻¹)	C_p (mg.L ⁻¹)	Rendimento (%)
PA66 pura	50	17,18	65,63
	100	0	100
	200	0	100
PA66/1%ZnO	50	5,86	88,26
	100	0	100
	200	0	100
PA66/3%ZnO	50	0	100
	100	0	100
	200	0	100
PA66/5%ZnO	50	0	100
	100	0	100
	200	1,63	99,18

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 6: Valores de C_p e Rendimento, calculado para todas as membranas na pressão de 1,0 bar, usando emulsão oleosas (C_0) de 50, 100 e 200 mg.L⁻¹.

Membrana	C_0 (mg.L ⁻¹)	C_p (mg.L ⁻¹)	Rendimento (%)
PA66 pura	50	9,89	80,20
	100	0	100
	200	0	100
PA66/1%ZnO	50	12,16	75,67
	100	0	100
	200	1,70	99,14
PA66/3%ZnO	50	0	100
	100	0	100
	200	0	100
PA66/5%ZnO	50	0	100
	100	0	100
	200	0	100

Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme as Tabelas 5, 6 e 7 foi possível constatar que independente da pressão utilizada, as membranas de PA66 pura na concentração mais baixa (50 mg.L⁻¹), apresentou os menores rendimentos devido a obtenção de uma menor absorção de água, menor porosidade, menor AC e menor fluxo de água se comparado com as membranas híbridas que apresentaram 100% de rendimentos, devido a otimização da hidrofiliicidade, porosidade, raio médio dos poros e medidas de fluxos de água. Além disso, nas membranas híbridas ocorreu

com maior intensidade à polarização de concentração superficial que é inerente a qualquer processo de transporte seletivo e se estabelece rapidamente em escoamentos do tipo tangencial, contribuindo com a formação de uma camada de polarização que propicia uma resistência adicional à transferência de massa do solvente pela membrana, gerando uma queda no fluxo permeado e resultando na separação total do óleo presente nas emulsões oleosas (SONG et al., 2021; ZHANG e HAO, 2021; MELO et al., 2022).

Tabela 7: Valores de C_p e Rendimento, calculado para todas as membranas na pressão de 1,5 bar, usando emulsão oleosas (C_0) de 50, 100 e 200 mg.L⁻¹.

Membrana	C_0 (mg.L ⁻¹)	C_p (mg.L ⁻¹)	Rendimento (%)
PA66 pura	50	5,23	89,52
	100	0	100
	200	0	100
PA66/1%ZnO	50	7,26	85,47
	100	0	100
	200	0	100
PA66/3%ZnO	50	0	100
	100	0,142	99,85
	200	0	100
PA66/5%ZnO	50	0,368	92,62
	100	0	100
	200	0	100

Fonte: Elaborada pelo autor.

Percebe-se que o rendimento mínimo das membranas foi de 65,63% e o máximo de 100%. Uma possível explicação para essa eficiência na remoção de 100% é apresentada e justificada pela diferença entre o raio médio dos poros e MO das gotículas de óleo analisadas anteriormente, uma vez que o raio médio de poros ficou na faixa de 1,24 e 1,85 μm , enquanto a faixa de tamanho das gotículas de óleo ficou entre 6,86 e 6,93 μm , portanto, devido ao tamanho dos poros das membranas serem menores, a retenção das partículas de óleo foi realizada de forma eficiente. Resultados similares foram observados por SHI et al. (2022), que demonstrou a eficiência de até 99,5% da separação do óleo presente na água. De maneira geral, as membranas testadas no processo de separação das emulsões de óleo em água, nas concentrações de 50, 100 e 200 mg.L⁻¹ obtiveram uma redução significativa de óleo no permeado, atendendo aos padrões e às exigências definidos pela Resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011), que determina que óleos e graxas de origem

mineral só poderão ser descartados no meio ambiente quando apresentarem uma concentração máxima de até 20 mg.L⁻¹.

5.11 Parâmetros Físico-Químicos

5.11.1 Cor e Turbidez

A partir do fluxo do efluente oleoso, foram coletadas amostras para avaliar a remoção de cor turbidez do permeado. As Tabelas 8, 9 e 10 apresentam a remoção de cor do efluente diante das membranas de PA66 pura e híbridas nas respectivas pressões aplicadas (0,5; 1,0 e 1,5 bar) e concentrações (50, 100 e 200 mg.L⁻¹).

Tabela 8: Resultados da análise de cor para a concentração de 50 mg.L⁻¹.

Membranas	Pressão (bar)	Cor inicial (uC)	Cor final (uC)	Remoção (%)
PA66 pura	0,5	163	4 ± 0,8	97,55
PA66 pura	1,0	163	4,7 ± 1,1	97,08
PA66 pura	1,5	163	1,23 ± 0,49	99,24
PA66/1% ZnO	0,5	163	2,1 ± 0,78	98,71
PA66/1% ZnO	1,0	163	2 ± 0,47	98,77
PA66/1% ZnO	1,5	163	3,13 ± 0,31	98,08
PA66/3% ZnO	0,5	163	0,83 ± 0,40	99,49
PA66/3% ZnO	1,0	163	1 ± 0,35	99,39
PA66/3% ZnO	1,5	163	1,26 ± 1,02	99,22
PA66/5% ZnO	0,5	163	0,76 ± 0,32	99,53
PA66/5% ZnO	1,0	163	1,43 ± 0,15	99,12
PA66/5% ZnO	1,5	163	2,06 ± 0,35	98,73

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 9: Resultados da análise de cor para a concentração de 100 mg.L⁻¹.

Membranas	Pressão (bar)	Cor inicial (uC)	Cor final (uC)	Remoção (%)
PA66 pura	0,50	203	1,2 ± 0,75	99,41
PA66 pura	1,00	203	0,6 ± 0,20	99,70
PA66 pura	1,50	203	0,86 ± 0,23	99,57
PA66/1% ZnO	0,50	203	0,6 ± 0,36	99,70
PA66/1% ZnO	1,00	203	0,86 ± 0,47	99,57
PA66/1% ZnO	1,50	203	1,13 ± 0,31	99,44
PA66/3% ZnO	0,50	203	0,83 ± 0,40	99,59
PA66/3% ZnO	1,00	203	0,7 ± 0,35	99,66
PA66/3% ZnO	1,50	203	1,26 ± 1,02	99,38
PA66/5% ZnO	0,50	203	0,76 ± 0,32	99,62
PA66/5% ZnO	1,00	203	1,43 ± 0,15	99,29
PA66/5% ZnO	1,50	203	2,06 ± 0,35	98,98

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 10: Resultados da análise de cor para a concentração de 200 mg.L⁻¹.

Membranas	Pressão (bar)	Cor inicial (uC)	Cor final (uC)	Remoção (%)
PA66 pura	0,50	142,33	1,1 ± 0,24	99,23
PA66 pura	1,00	142,33	1,8 ± 0,20	98,74
PA66 pura	1,50	142,33	0,7 ± 0,26	99,51
PA66/1% ZnO	0,50	142,33	1,2 ± 0,44	99,16
PA66/1% ZnO	1,00	142,33	1,6 ± 0,10	98,88
PA66/1% ZnO	1,50	142,33	1,06 ± 0,55	99,25
PA66/3% ZnO	0,50	142,33	0,4 ± 0,10	99,72
PA66/3% ZnO	1,00	142,33	0,6 ± 0,10	99,58
PA66/3% ZnO	1,50	142,33	1 ± 0,10	99,30
PA66/5% ZnO	0,50	142,33	1,26 ± 0,35	99,11
PA66/5% ZnO	1,00	142,33	1,9 ± 0,17	98,67
PA66/5% ZnO	1,50	142,33	1,33 ± 0,21	99,06

Fonte: Elaborada pelo autor.

De maneira geral, nas Tabelas 8, 9 e 10, independente da concentração de óleo analisada, a remoção de cor foi acima de 97%, sendo que na membrana PA66 pura com 1,0 bar e concentração de 50 mg.L⁻¹ apresentou o menor valor de remoção (97,08%) e a maior foi a membrana PA66/1% ZnO, com 1,0 bar e concentração de 200 mg.L⁻¹ com a remoção de 99,88% de cor. As Tabelas 12, 13 e 14 apresentam os resultados de turbidez das membranas de PA66 pura e híbridas nas respectivas pressões aplicadas (0,5; 1,0 e 1,5 bar) e concentrações (50, 100 e 200 mg.L⁻¹).

Tabela 11: Resultados da análise de turbidez para a concentração de 50 mg.L⁻¹.

Membranas	Pressão (bar)	Turbidez inicial (NFT)	Turbidez final (NFT)	Remoção (%)
PA66 pura	0,5	147,17	1,34 ± 0,05	99,09
PA66 pura	1	147,17	0,94 ± 0,09	99,36
PA66 pura	1,5	147,17	0,37 ± 0,02	99,75
PA66/1% ZnO	0,5	147,17	0,51 ± 0,09	99,65
PA66/1% ZnO	1	147,17	0,37 ± 0,09	99,75
PA66/1% ZnO	1,5	147,17	0,35 ± 0,04	99,76
PA66/3% ZnO	0,5	147,17	0,31 ± 0,07	99,78
PA66/3% ZnO	1	147,17	0,35 ± 0,17	99,76
PA66/3% ZnO	1,5	147,17	0,18 ± 0,15	99,87
PA66/5% ZnO	0,5	147,17	0,32 ± 0,10	99,78
PA66/5% ZnO	1	147,17	0,18 ± 0,04	99,88
PA66/5% ZnO	1,5	147,17	0,31 ± 0,18	99,79

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com as Tabelas 11, 12 e 13 foi visto que as membranas de PA66 pura e híbridas apresentaram uma remoção de turbidez acima 99%, independente da concentração ou pressão estudada, tendo como valor mínimo a remoção de 99,09% da turbidez para a membrana de PA66 pura com pressão de 0,5 bar e concentração de 50 mg.L⁻¹ e a maior com 99,88% de remoção da turbidez para a membrana PA66/5% ZnO com pressão de 1,0 bar e concentração de 50 mg.L⁻¹.

Tabela 12: Resultados da análise de turbidez para a concentração de 100 mg.L⁻¹.

Membranas	Pressão (bar)	Turbidez inicial (NFT)	Turbidez final (NFT)	Remoção (%)
PA66 pura	0,5	64,6	0,41 ± 0,08	99,36
PA66 pura	1	64,6	0,34 ± 0,09	99,47
PA66 pura	1,5	64,6	0,37 ± 0,07	99,42
PA66/1% ZnO	0,5	64,6	0,28 ± 0,19	99,56
PA66/1% ZnO	1	64,6	0,28 ± 0,09	99,56
PA66/1% ZnO	1,5	64,6	0,26 ± 0,04	99,59
PA66/3% ZnO	0,5	64,6	0,31 ± 0,07	99,51
PA66/3% ZnO	1	64,6	0,25 ± 0,17	99,61
PA66/3% ZnO	1,5	64,6	0,18 ± 0,15	99,71
PA66/5% ZnO	0,5	64,6	0,32 ± 0,10	99,49
PA66/5% ZnO	1	64,6	0,18 ± 0,04	99,72
PA66/5% ZnO	1,5	64,6	0,31 ± 0,18	99,52

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 13: Resultados da análise de turbidez para a concentração de 200 mg.L⁻¹.

Membranas	Pressão (bar)	Turbidez inicial (NFT)	Turbidez final (NFT)	Remoção (%)
PA66 pura	0,5	102,66	0,42 ± 0,02	99,58
PA66 pura	1	102,66	0,29 ± 0,03	99,72
PA66 pura	1,5	102,66	0,20 ± 0,01	99,80
PA66/1% ZnO	0,5	102,66	0,38 ± 0,02	99,62
PA66/1% ZnO	1	102,66	0,35 ± 0,02	99,65
PA66/1% ZnO	1,5	102,66	0,54 ± 0,01	99,47
PA66/3% ZnO	0,5	102,66	0,26 ± 0,01	99,74
PA66/3% ZnO	1	102,66	0,26 ± 0,17	99,74
PA66/3% ZnO	1,5	102,66	0,56 ± 0,01	99,45
PA66/5% ZnO	0,5	102,66	0,36 ± 0,02	99,65
PA66/5% ZnO	1	102,66	0,37 ± 0,04	99,64
PA66/5% ZnO	1,5	102,66	0,17 ± 0,01	99,83

Fonte: Elaborada pelo autor.

É importante destacar, que foram obtidos excelentes resultados na separação do óleo contido nos efluentes, utilizando um resíduo industrial de poliamida 66, direcionando esse

descarte para a obtenção de membranas, demonstrando ser uma tecnologia viável, de baixo custo e sustentável se comparados com outros processos convencionais de tratamento de efluentes.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos têm-se as seguintes considerações:

- Os percentuais selecionados dos componentes utilizados para obtenção das membranas foram de 20%PA66/80%AF, pois apresentou a composição mais adequada, obtendo membranas praticamente sem defeitos, que foram detectadas pela análise visual.

- As viscosidades das soluções híbridas diminuíram devido a presença da carga inorgânica aliado ao sal também ter favorecido a floculação das partículas de ZnO, resultando em aglomeração que se depositaram na parte inferior da solução no recipiente sob gravidade.

- Os resultados da microscopia de força atômica indicaram que todos os parâmetros de rugosidade das membranas híbridas foram superiores aos da membrana pura, o que pode ser um indício de aumento no diâmetro dos poros da superfície de topo destas membranas híbridas e esse aumento foi diretamente proporcional ao aumento do percentual de ZnO.

- Os valores de absorção de água e porosidade das membranas híbridas foram superiores se comparado com a membrana de PA66 pura, e esse aumento foi proporcional ao aumento do percentual de ZnO devido a sinergia das características hidrofílicas do material polimérico e do composto inorgânico.

- No que se refere ao raio médio dos poros notou-se que ao adicionar o ZnO, houve uma diminuição do raio médio dos poros das membranas híbridas quando comparadas com as membranas puras provavelmente ocorreu aglomerado do ZnO com um bloqueio parcial dos poros diminuindo os seus tamanhos médios dos poros pelas partículas.

- As membranas com adição de ZnO apresentaram menores valores de ângulos de contato se comparado com a membrana de PA66 pura, correspondendo a uma maior hidrofiliabilidade, provavelmente devido a característica de absorção de água da carga inorgânica aliada a propriedade intrínseca hidrofílica do polímero.

- Por microscopia óptica foi visto que a velocidade de agitação de 15.000 rpm e o tempo de agitação de 15 minutos foram suficientes para causar o cisalhamento necessário e evitar a coalescência das gotículas, obtendo diâmetro das gotículas de 6,94 μm , 6,86 μm e 6,87 μm para as concentrações de 50, 100 e 200 mg.L^{-1} , respectivamente.

- A permeação a vapor d'água da membrana de PA66 pura foi superior do que as híbridas e, essa diminuição foi inversamente proporcional ao aumento do percentual de ZnO que agiu como barreiras físicas, atuando como agente nucleante, impedindo a passagem do vapor e diminuindo desta forma, as suas permeações pelas membranas.

- Os fluxos permeados com água das membranas apresentaram inicialmente uma diminuição e, em seguida, ao longo de 60 min ocorreu uma estabilidade deste entre 20 min, devido a uma compactação ou a um inchamento ocorrido nas membranas.

- De maneira geral, foi percebido que o aumento gradativo nas pressões ocasionou um aumento no fluxo permeado em todas as membranas analisadas, o que normalmente é observado em processos de microfiltração para pressões mais baixas de 0,5; 1,0 e 1,5 bar.

- De maneira geral, nos testes de separação das emulsões, verificou-se que a relação J/J_0 tende a ser maior quando se utilizam emulsões de menor concentração, devido uma maior concentração de óleo provocar obstrução dos poros com polarização e formação de *fouling* próxima à superfície das membranas.

- Para a análise do teor de óleo e graxas por meio da espectrofotometria foi detectado um aumento gradativo da concentração de óleo em relação à intensidade da absorbância do espectro, obtendo uma absorbância máxima de 270 nm, valor característico do óleo proveniente de petróleo bruto.

- As membranas testadas na separação de óleo das emulsões, nas concentrações (50, 100 e 200 mg.L⁻¹), obtiveram uma redução significativa de óleo no permeado, principalmente as membranas híbridas que de maneira geral, apresentaram uma remoção acima de 95%, atendendo ao limite máximo de 20 mg.L⁻¹ determinado pela legislação ambiental vigente.

- As análises físico-químicas de cor e turbidez das emulsões oleosas apresentaram resultados positivos para a remoção do óleo por meio desses parâmetros com remoção acima de 97% para ambas análises.

7 CONCLUSÕES

Por meio das considerações feitas, foi possível obter membranas a partir de resíduos de fibras sintéticas de poliamida66 e que a introdução da carga inorgânica ZnO alterou as propriedades físico-químicas e microestruturais das membranas híbridas se comparada com a membrana polimérica. Portanto, a adição do ZnO potencializou as propriedades de fluxo e permeabilidade das membranas híbridas, bem como apresentou resultados significativos para remoção das gotículas de óleo presentes nas emulsões oleosas, sendo justificados pelos resultados positivos do ângulo de contato, porosidade, absorção de água, diminuição dos raios médios dos poros, salientando que a membrana PA66/3%ZnO foi a que apresentou os melhores resultados, sendo um indício de que as condições ótimas foram alcançadas. Ressaltando a importância da utilização de resíduos de poliamida66 que seriam descartados pela indústria e, obtendo desta forma, uma tecnologia sustentável, viável e eficiente, gerando boas perspectivas e potencialidade para mais estudos desse material em processos de microfiltração.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer um planejamento experimental para adequar e aperfeiçoar todos os parâmetros necessários para o desenvolvimento do trabalho.
- Testar outros aditivos para atuar como agente porogênico, acelerando a precipitação das membranas e assim obter morfologias variadas.
- Realizar um tratamento estatístico com o intuito de facilitar a interpretação e remover os resultados incoerentes obtidos pelas membranas.
- Estudar diferentes solventes, como por exemplo, o ácido clorídrico, para a preparação da solução, para investigar a sua influência na morfologia das membranas.
- Testar diferentes não solventes para diminuir a tensão superficial da água do banho de precipitação das membranas.
- Fazer testes de limpeza das membranas depois da separação de emulsões de óleo em água para aumentar o seu tempo de vida útil.

REFERÊNCIAS

- ADENIYI, A.; GONZALEZ-ORTIZ, D.; POCHAT-BOHATIER, C.; OYEWU, O.; SITHOLE, B.; ONYANGO, M. Incorporation of Cellulose Nanocrystals (CNC) derived from sawdust into polyamide thin-film composite membranes for enhanced water recovery. **Alexandria Engineering Journal**, v. 59, p. 4201-4210, 2020.
- AGBOOLA, O.; SUNDAY ISAAC FAYOMI, O.; SADIKU, R.; POPOOLA, P.; ADENIYI ALABA, P.; ADEGBOLA, A. T. Polymers blends for the improvement of nanofiltration membranes in wastewater treatment: A short review. **Materials Today: Proceedings**, v. 43, p. 3365-3368, 2020.
- ALI, Z.; WANG, Y.; OGIEGLO, W.; PACHECO, F.; VOVUSHA, H.; HAN, Y.; PINNAU, I. Gas separation and water desalination performance of defect-free interfacially polymerized para-linked polyamide thin-film composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 618, p. 118572, 2021.
- AL-HOBAIB, A.S.; GHOUL, J.E.; GHILOUFI, I.; MIR, E. L. Synthesis and characterization of polyamide thin-film nanocomposite membrane reached by aluminum doped ZnO Nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 111-114, 2016.
- ALTUN, V., REMIGY, J.-C.; VANKELECOM, I. F. J. UV-cured polysulfone-based membranes: effect of co-solvent addition and evaporation process on membrane morphology and SRNF performance. **Journal of Membrane Science**, v. 524, p.729-737, 2017.
- AMINI, M.; SEIFI, M.; AKBARI, A.; HOSSEINIFARD, M. Polyamide-zinc oxide-based thin film nanocomposite membranes: towards improved performance for forward osmosis. **Polyhedron**, v. 179, p. 1-18, 2020.
- AMJAD. Z. **The Science and Technology of Industrial Water Treatment**. London: IWA Publishing, 2010.
- ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. Artiber Editora Ltda. São Paulo, 2010.
- ANADÃO, P., SATO, L. F., MONTES, R. R., DE SANTOS, H. S, Polysulphone/montmorillonite nanocomposite membranes: effect of clay addition and polysulphone molecular weight on the membrane properties, **Journal of Membrane Science**. v. 455, p. 187-199, 2014.
- ANNIS, P. A. **Understanding and Improving the Durability of Textiles**. Woodhead Publishing: WP Limited, Cambridge, UK, 2012.
- ARAÚJO, K. S. Processos Oxidativos Avançados: Uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água**, v. 11, n. 2, p. 1-15, 2016.
- ASAD, A.; MASOUD, R.; DAN, S.; MOHTADA, S. Gravity assisted super high flux microfiltration polyamide-imide membranes for oil/water emulsion separation. **Journal of Membrane Science**, v. 621, p. 119019, 2021.

ASTM. **ASTM E 96/E 96M-05 - Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**, Philadelphia, 2005.

AUCLERC, M.; TAULEIGNE, A.; BOISSON, F. C.; BERGERON, A. V.; GAROIS, N.; FULCHIRON, R.; SUDRE, G.; CASSAGNAU, P.; BOUNOR-LEGARÉ, V. Polyamide-6 structuration induced by a chemical reaction with a polyether triamine in the molten state. **Polymer**, v. 172, p. 339-354, 2019.

BAI, Y.; ZHANG, F.; XU, K.; WANG, X.; WANG, C.; ZHANG, H.; TAN, Y.; WANG, P. Pickering emulsion strategy to control surface wettability of polymer microspheres for oil-water separation. **Applied Surface Science**, v. 566, p. 150742, 2021.

BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 1496 p. 23th edition. Washington, USA: American Public Health Association, 2017.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2 ed. Menlo Park: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

BASILE, A.; CASSANO, A.; RASTOGI, N.K. **Advances In Membrane Technologies For Water Treatment**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015.

BELLINCANTA, T., POLETTO, P., THÜRMER, M. B., DUARTE, J., TOSCAN, A. ZENI, M. Preparação e caracterização de membranas poliméricas a partir da blenda polisulfona/poliuretano. **Polímeros**, v. 21, p. 229-232, 2011.

BEZERRA, M. G.; LANDEIRA, M. A. C.; LEITE, A. M. D.; VIANA, K. M. de S. Membranas De Poliamida 6 Por Inversão De Fases: Formação De Membranas Pelos Métodos De Imersão Em Banho Coagulante E Por Evaporação De Solvente. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 10, p. 76611–76626, 2020.

BIRON, D. S.; ZENI, M.; BERGMANN, C. P; SANTOS, V. Analysis of Composite Membranes in the Separation of Emulsions Sunflower oil/water. **Materials Research**, v.20, p.843-852, 2017.

CALDERON, F.L., SCHMITT, V., BIBETTE, J. **Emulsion Science: Basic Principles**. 2 ed. New York: Springer Science+Business Media, 2007.

CASTELI, V.C.; MENDONÇA, C. C.; CAMPOS, M.A.L.; FERRARI, M.; MACHADO, S.R.P. Desenvolvimento e Estudos de Estabilidade Preliminares de Emulsões O/A Contendo Cetoconazol 2,0%. **Acta Scientiarum: Health Sciences**, v. 30, p. 121-128, 2008.

CAVALCANTI, J. E. W. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. 520p., 3ª Edição Ampliada, Editora: Engenho Editora Técnica, 2017.

CHEN, G. Q.; SCHOLE, C. A.; DOHERTY, C. M.; HILL, A. J.; QIAO, G. G.; KENTISH, S. E. The thickness dependence of Matrimid films in water vapor permeation. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 301-312, 2012.

CHEN, Y.; DING, H.; SUN, S. Preparation and characterization of ZnO nanoparticles supported on amorphous SiO₂. **Nanomaterials**, v.7, p. 1-12, 2017.

CHEN, A.; JING, Y.; SANG, F. N.; LI, S. W.; XU, J. H. Determination of the interaction mechanism of 10 µm oil-in-water emulsion droplets using optical tweezers. **Chemical Engineering Science**, v. 181, p. 341-347, 2018.

CHENG, X.; QIN, Y.; YE, Y.; CHEN, X.; WANG, K.; ZHANG, Y.; FIGOLI, A.; DRIOLI, E. Finely tailored pore structure of polyamide nanofiltration membranes for highly-efficient application in water treatment. **Chemical Engineering Journal**, v.417, p. 127976, 2020.

CHINYERENWA, A. C., WANG, H., ZHANG, Q., ZHUANG, Y., MUNNA, K. H., YING, C.; YANG, H.; XU, W. Structure and thermal properties of porous polylactic acid membranes prepared via phase inversion induced by hot water droplets. **Polymer**, v. 141, p. 62-69, 2018.

CIRNE, I.; BOAVENTURA, J.; GUEDES, Y.; LUCAS, E. Methods for determination of oil and grease contents in wastewater from the petroleum industry. **Chemistry & Chemical Technology**, v. 10, n. 4, p. 437-444, 2016.

COLOMBI, B. L. Polimerização da poliamida 6,6: uma breve revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 3, p. 121-129, 2016.

CONAMA. **Resolução n° 430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes de óleos e graxas de origem mineral. Publicado no DOU n° 92 em 16/05/2011, p. 89, 2011.

COUTO, F. C., LANGE, L. C., AMARAL, M. C. S. A critical review on membrane separation processes applied to remove pharmaceutically active compounds from water and wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, p. 156-175, 2018.

CUI, D., LI, J., ZHANG, X., ZHANG, L., CHANG, H., WANG, Q. Pyrolysis temperature effect on compositions of basic nitrogen species in Huadian shale oil using positive-ion ESI FT-ICR MS and GC-NCD. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.153, p. 104980 2021.

DARABI, R. R.; PEYRAVI, M.; JAHANSHAHI, M. Modified forward osmosis membranes by two amino-functionalized ZnO nanoparticles: A comparative study. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 145, p. 85-98, 2019.

DEIMEDE, V.; VROULIAS, D.; KALLITSIS, J.; IOANNIDES, T. Pyridinium based Poly(Ionic Liquids) membranes with exceptional high water vapor permeability and selectivity. **Separation and Purification Technology**, v. 251, p. 117412, 2020.

DEOPURA, B. L. Polyamide fibers. In: DEOPURA, B. L.; ALAGIRUSAMY, R. JOSHI, M.; GUPTA, B. **Polyesters and polyamides**. Boca Raton: Woodhead Publishing Limited, 2008.

DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. 360p., Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

- DINARI, M.; HAGHIGHI, A. Ultrasound-assisted synthesis of nanocomposites based on aromatic polyamide and modified ZnO nanoparticle for removal of toxic Cr(VI) from water. **Ultrasonics: Sonochemistry**, v. 41, p. 71-84, 2018.
- EATON, P.; WEST, P. **Atomic Force Microscopy**. 257 p. New York: Oxford University Press, 2010.
- EL-ARNAOUTY, M. B.; GHAFAR, A. M. A.; EID, M.; ABOULFOTOUH, M. E.; TAHER, N. H. Nano-modification of polyamide thin film composite reverse osmosis membranes by radiation grafting. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 11, p. 1-13, 2018.
- ESFAHANI, M. R.; AKTIJ, A. S.; DABAGHIAN, Z.; FIROUZJAEI, M. D.; Nanocomposite membranes for water separation and purification: fabrication, modification, and applications. **Separation and Purification Technology**, v. 213, p. 465-499, 2018.
- EVANGELISTA, V. F. **Modelagem e simulação do processo industrial de polimerização em estado sólido do poli(tereftalato de etileno) e do nylon 66**. 224 p. Tese de Doutorado em Engenharia Química da COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.
- FATHOLLAH, P.; MORTAZAVI, Y.; JAFARI, S. H.; KHODADADI, A. Combination of plasma functionalization and phase inversion process techniques for efficient dispersion of MWCNTs in polyamide 6: assessment through morphological, electrical, rheological and thermal properties. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 54, p. 632-638, 2015.
- FERNANDES, P. M.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; ARAUJO, B. A.; SANTOS FILHO, E. A. Membranas de polisulfona/argila: influência de diferentes argilas na propriedade de barreira. **Revista Matéria**, v. 23, p. 1-14, 2018.
- FERREIRA, R. S. B.; OLIVEIRA, S. S. L.; SALVIANO, A. F.; ARAÚJO, E. M.; LEITE, A. M. D.; LIRA, H. L. Polyethersulfone hollow fiber membranes developed for oily emulsion treatment. **Materials Research**, v. 22, p. 1-8, 2019.
- FERREIRA, R. S. B.; SALVIANO, A. F.; OLIVEIRA, S. S. L.; ARAÚJO, E. M. MEDEIROS, V. N.; LIRA, H. L. Treatment of effluents from the textile industry through polyethersulfone membranes. **Water (Switzerland)**, v. 11, p. 2540, 2019.
- FRANGE, R.C.C.; GARCIA, M.T.J. Desenvolvimento De Emulsões Óleo De Oliva/Água: Avaliação Da Estabilidade Física. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**. v. 30, p. 263-271, 2009.
- GEBRESLASE, G.A.; BOUSQUET, G.; BOUYER, D. Review On Membranes For The Filtration Of Aqueous Based Solution: Oil In Water Emulsion. **Journal of Membrane Science & Technology**, v. 8, p. 1-16, 2018.
- GOH, P. S.; ISMAIL, A. F. A Review On inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. **Desalination**, v. 434, p. 60-80, 2018.
- GOHIL, J. M.; RAY, P. A Review on semi-aromatic polyamide TFC membranes prepared by interfacial polymerization: potential for water treatment and desalination. **Separation and Purification Technology**, v. 181, p. 159-182, 2017.

GOODWIN, J.W. **Colloids And Interfaces With Surfactants And Polymers - An Introduction**. England, John Wiley and Sons LTD, 2004.

HABERT, A. C.; BORGES C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HELALI, N.; RASTGAR, M.; ISMAIL, M. F.; SADRZADEH, M. Development of underwater superoleophobic polyamide-imide (PAI) micro filtration membranes for oil/water emulsion separation. **Separation and Purification Technology**, v. 238, p. 116451, 2020.

HENDRICKS. D. **Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical, and Biological**. Boca Raton: IWA Publishing, 2011.

HOEK, E. M. V.; TARABARA, V. V. **Encyclopedia of Membrane Science and Technology**. Wiley, 2013.

<http://femto.com.br/espectrofotometro>. Disponível em:
<http://femto.com.br/espectrofotometro-700-plus.html>. Acesso em: 27/12/2021

<http://www.fiscosoft.com.br>. Disponível em:
http://www.fiscosoft.com.br/objetos/Desp_1.003_2015_ANEXO.pdf. Acesso disponível em: 03/02/2022.

<https://www.leicamicrosystems.com/pt/>. Disponível em:
<https://www.leicamicrosystems.com/pt/produtos/microscopios-oticos/detalhes/leica-dm750/>. Acesso em: 25/12/2021.

<https://policontrol.com.br/>. Disponível em: <https://policontrol.com.br>. Acesso: 25/12/2021.

<http://www.quimis.com.br>. Viscosímetro Rotativo Microprocessado-Q860M. Disponível em:
<http://www.quimis.com.br/produtos/detalhes/viscosimetro-rotativo-microprocessado>. Acesso em: 31/03/2021.

<https://shimadzu.com.br>. Microscópio de Força Atômica - SPM-9700. Disponível em:
<https://shimadzu.com.br/analitica/produtos/surface/afm/spm-9700.shtml>. Acesso em: 31/03/2021.

<https://www.directindustry.com>. Goniômetro PGX portátil. Disponível em:
<https://www.directindustry.com/pt/prod/byk-gardner-usa/product-11684-2037208.html>. Acesso em: 31/03/2021.

ISAWI, H. Development of thin-film composite membranes via radical grafting with methacrylic acid/ZnO doped TiO₂ nanocomposites. *Reactive and Functional Polymers*, v. 131, p. 400-413, 2018.

ISAWI, H.; EL-SAYED, M. H.; FENG, X.; SHAWKY, H.; ABDEL MOTTALEB, M. S. Surface nanostructuring of thin film composite membranes via grafting polymerization and incorporation of ZnO nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 385, p. 268-281, 2016.

IULIANELLI, A.; DRIOLI, E. Membrane Engineering: Latest Advancements In Gas Separation And Pretreatment Processes, Petrochemical Industry And Refinery, And Future perspectives in emerging applications. **Fuel Processing Technology**, v. 206, p. 1-34, 2020.

KAHOULI, M.; BARHOUMI, A.; BOUZID, A.; AL-HAJRY, A.; GUERMAZI, S. Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method. **Superlattices and Microstructures**, v. 85, p. 7-23, 2015.

KAUSAR, A. Phase inversion technique-based polyamide films and their applications: a comprehensive review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 56, p. 1421-1437, 2017.

KICH, M.; BÖCKEL, W. J. Análise de óleos e graxas em efluentes por espectrofotometria. **Estação Científica (UNIFAP)**, Macapá, v. 7, n. 3, p. 61-69, 2017.

KHORSHID, Z. B.; DOROODMAND, M. M.; ABDOLLAHI, S. UV-Vis. spectrophotometric method for oil and grease determination in water, soil and different mediates based on emulsion. **Microchemical Journal**, v. 160, Part A, p. 105620, 2021.

KIM, Y. C.; BAEK, S. D.; MYOUNG, J. M. Enhanced brightness of methylammonium lead tribromide perovskite microcrystal-based green light-emitting diodes by adding hydrophilic polyvinylpyrrolidone with oleic acid-modified ZnO quantum dot electron transporting layer. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 786, p. 11-17, 2019.

KHOO, Y. S.; SEAH, M. Q.; LAU, W. J.; LIANG, Y. Y.; KARAMAN, M.; GÜRSOY, M.; MENG, J.; GAO, H.; ISMAIL, A. F. Environmentally friendly approach for the fabrication of polyamide thin film nanocomposite membrane with enhanced antifouling and antibacterial properties. **Separation and Purification Technology**, v. 260, p. 118249, 2021.

KHULBE, C. K.; FENG, C.Y.; MATSUURA, T. **Synthetic polymeric membranes: characterization by atomic force microscopy**. Berlin: Springer, 2008.

KIRSTEIN, T. **Multidisciplinary Know-How For Smart-Textiles Developers**. First Edition. Woodhead Publishing: WP Limited, Cambridge, UK, 2013.

KOWALIK-KLIMCZAK, A.; WOSKOWICZ, E.; KACPRZYŃSKA-GOŁACKA, J. The surface modification of polyamide membranes using graphene oxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 587, p. 1-24 2020.

KUNISHIMA, T.; KUROKAWA, T.; ARAI, H.; FRIDRICI, V.; & KAPSA, P. Reactive extrusion mechanism, mechanical and tribological behavior of fiber reinforced polyamide 66 with added carbodiimide. **Materials & Design**, v. 188, p. 1-12, 2019.

KUSUMOCAHYO, S. P.; AMBANI, S. K.; KUSUMADEWI, S.; SUTANTO, H.; WIDIPUTRI, D. I.; KARTAWIRIA, I. S. Utilization of used polyethylene terephthalate (PET) bottles for the development of ultrafiltration membrane. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 6, p. 104381, 2020.

KUSWORO, T. D.; WIDAYAT, W.; UTOMO, D. P.; PRATAMA, Y. H. S.; ARIANTI, R. A. V. Performance evaluation of modified nanohybrid membrane polyethersulfone-nano ZnO

(PES-nano ZnO) using three combination effect of PVP, irradiation of ultraviolet and thermal for biodiesel purification. **Renewable Energy**, v. 148, p. 935-945, 2020.

LAU, W. J.; GRAY, S.; MATSUURA, T.; EMADZADEH, D.; PAUL CHEN, J.; ISMAIL, A. F. A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: history, applications challenges and approaches. **Water Research**, v. 80, p. 306-324, 2015.

LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; BARBOSA, R.; ITO, E.N. Obtenção de Membranas Microporosas a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Nacional: Parte 1: Influência da Presença da Argila na Morfologia das Membranas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19,. 271-277, 2009.

LIANG, H.; ESMAEILI, H. Application of nanomaterials for demulsification of oily wastewater: A review study. **Environmental Technology and Innovation**, v.22, p. 101498 2021.

LI, H.; YU, P.; LI, H.; LUO, Y. The Chlorination and chlorine resistance modification of composite polyamide membrane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, p. 41584-41584, 2014.

LI, M. P.; ZHANG, X.; ZHANG, H.; LIU, W. L.; HUANG, Z. H.; XIE, F.; MA, X. H.; XU, Z. L. Hydrophilic yolk-shell ZIF-8 modified polyamide thin-film nanocomposite membrane with improved permeability and selectivity. **Separation and Purification Technology**, v. 247, p. 116990, 2020.

LOBO, L.; SVEREIKKA, A.; NAIR, M. Coalescence during emulsification. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 253, p. 409-418, 2002.

LOMBARDO, M.; CHARIM, R. M.; NELE, M.; TAVARES, F.W. Estabilidade de emulsões de água em óleo na presença de campo centrífugo. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.

MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Química Nova**, v. 33, p. 810-815, 2010.

MATSUYAMA, H.; TAKIDA, Y.; MAKI, T.; TERAMOTO, M. Preparation of porous membrane by combined use of thermally induced phase separation and immersion precipitation. **Polymer**, v. 43, p. 5243-5248, 2002.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**. v. 6, p. 1185-1204, 2014.

MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; LIMA, D. F.; LIMA, C. A. P.; LIMA, G. G. C. Analysis of pore size of hybrid membranes for separation of microemulsions. **Desalination and Water Treatment**, v.110, p. 65-75, 2018.

MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; LIMA, D. F.; LIMA, C. A. P. Membranas microporosas híbridas assimétricas: influência da argila na morfologia das membranas. **Revista Matéria**, v. 22, n. 2, p. 1-13, 2017.

MEDEIROS, V. N.; CARVALHO, T. C.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Evaluation of the effect of clay in polyethersulfone membranes. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, p. 3554-3560, 2015.

MELO, W.; LESAKA, G. V. G.; OLIVEIRA, T. V.; VOLL, F. A. P.; SANTOS, A. F.; VIEIRA, R. B. Microfiltration of Oil-in-water Emulsion Using Modified Ceramic Membrane: Surface Properties, Membrane Resistance, Critical Flux, and Cake Behavior. **Materials Research**. v. 25, p. e20210365, 2022.

MIRZAEI, H.; DARROUDI, M. Zinc oxide nanoparticles: biological synthesis and biomedical applications. **Ceramics International**, v. 43, p. 907-914, 2017.

MISHRA, A. K. **Nanocomposites in Wastewater Treatment**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2015.

MISHRA, Y. K.; ADELUNG, R. ZnO tetrapod materials for functional applications. **Materials Today**, v. 21, p. 631-651, 2018.

MNTAMBO, S. A.; MDLULI, P. S.; MAHLAMBI, M. M.; ONWUBU, S. C.; NXUMALO, N. L. Synthesis and characterisation of ultrafiltration membranes functionalised with c18 as a modifier for adsorption capabilities of polyaromatic hydrocarbons. **Water SA**, v. 45, p. 131-140, 2019

MONDAL, P. K.; MANDAL, B. K. A Comparative study on the performance and emissions from a CI engine fuelled with water emulsified diesel prepared by mechanical homogenization and ultrasonic dispersion method. **Energy Reports**, v. 5, p. 639-648, 2019.

MOUSA, H. M.; ALFADHEL, H.; ATEIA, M.; ABDEL-JABER, G. T.; A, G. A. Polysulfone-iron acetate/polyamide nanocomposite membrane for oil-water separation. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 14, p. 100314, 2020.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Springer Netherlands. Second Edition. Kluwer Academic Publishers, 1996.

NATH, K. **Membrane Separation Processes**. Second Edition, Delhi: PHI Learning, 2017.

NAZ, M. Y.; AHMAD, S.; SHUKRULLAH, S.; ALTAF, N. U. H.; GHAFAR, A. Effect of microwave plasma treatment on membrane structure of polysulfone fabricated using phase inversion method. **Materials Today: Proceedings**, v. 1, p. 1-4, 2020.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biosurfactantes: Propriedades E Aplicações. **Química Nova**, v. 25, p. 772-776, 2002.

OBREJA, P.; CRISTEA, D.; DINESCU, A.; ROMANITAN, C. Influence of surface substrates on the properties of ZnO nanowires synthesized by hydrothermal method. **Applied Surface Science**. v. 463, p. 1117-1123, 2018.

- OZGUR, U.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHICOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOÇ, H. A Comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 1-104, 2005.
- PÁDUA, V. L. Remoção de Microorganismos Emergentes e Microcontaminantes Orgânicos no Tratamento de Água para Consumo Humano. 392p. **Projeto PROSAB**, Rio de Janeiro: ABES, 2009.
- PAL, N., AGARWAL, M., MAHESHWARI, K., & SOLANKI, Y. S. A Review on types, fabrication and support material of hydrogen separation membrane. **Materials Today: Proceedings**, v. 28, p. 1386-1391, 2020.
- PARK, H. G.; KHANG, D.-Y. Asymmetric porous membranes from binary polymer solution by physical gelation induced phase separation. **Polymer**, v. 87, p. 323-329, 2016.
- PASQUINI, N. C. Vantagens da ciclodextrina fixada na poliamida 6. **Revista Eletrônica Ambiente**. v. 7, p. 33-43, 2015.
- PENG, L. E.; YANG, Z.; LONG, L.; ZHOU, S.; GUO, H.; TANG, C. Y. A critical review on porous substrates of TFC polyamide membranes: Mechanisms, membrane performances, and future perspectives. **Journal of Membrane Science**, v. 641, p. 119871, 2022.
- PEREIRA, L. J. B., ROJAS, E. E.G. Emulsões múltiplas: formação e aplicação em microencapsulamento de componentes bioativos. **Ciência Rural**, v. 45, p. 155-162, 2015.
- PETROBRAS. Determination of Oil and Grease Content by UV-Visible and Molecular Absorption Spectrophotometry. **Manual of the Quality Management System and SMS of GLAF**, 2000.
- PLIQUET, M.; RAPEAUX, M.; DELANGE, F.; BUSSIÈRE, P. O.; THERIAS, S.; GARDETTE, J. L. Multiscale analysis of the thermal degradation of polyamide 6,6: Correlating chemical structure to mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v.185, p. 109496, 2021.
- POLETTO, P.; DUARTE, J.; LUNKES, M. S.; SANTOS V.; ZENI, M., MEIRELES, C. S.; FILHO, G. R.; BOTTINO, A. Avaliação das Características de Transporte em Membranas de Poliamida 66 Preparadas com Diferentes Solventes. **Polímeros**, v. 22, p. 273-277, 2012.
- PONNAMMA, D. Synthesis, Optimization and applications of ZnO/polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering: C**, v. 93, p. 1210-1240, 2019.
- RAJAKUMARAN, R., BODDU.V., KUMAR, M., SHALABY, M. S., ABDALLAH, H. CHETTY. R. Effect of ZnO morphology on GO-ZnO modified polyamide reverse osmosis membranes for desalination. **Desalination**, v. 467, p. 245-256, 2019.
- RAJAKUMARAN, R.; KUMAR, M.; CHETTY, R. Morphological effect of ZnO nanostructures on desalination performance and antibacterial activity of thin-film nanocomposite (TFN) membrane. **Desalination**, v. 495, p. 114673, 2020.
- RANADE, V. V.; BHANDARI, V. M. **Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse**. Waltham: Butterworth-Heinemann, 2014.

RIFFAT, R. **Wastewater Treatment And Engineering**. Second Edition. London: IWA Publishing, 2013.

RIDGWAY, H. F.; ORBELL, J.; GRAY, S. Molecular simulations of polyamide membrane materials used in desalination and water reuse applications: Recent developments and future prospects. **Journal of Membrane Science**, v. 524, p. 436-448, 2017.

ROCETTO, L. B.; ZENI, M.; BRANDALISE, R. N. Utilização de elastômeros como modificadores de impacto em poliamidas. **Scientia Cum Industria**, v. 4, p. 135-147, 2016.

SANTOS, B. P. S.; ARIAS, J. J. R.; JORGE, F. E.; SANTOS, R. E. P. D.; FERNANDES, B. S.; CANDIDO, L. S.; PERES, A. C. C.; CHAVES, E. G.; MARQUES, M. F. V. Preparation, characterization and permeability evaluation of poly (vinylidene fluoride) composites with ZnO particles for flexible pipelines. **Polymer Testing**, v. 94, p. 107064, 2021.

SANTOS FILHO, E. A.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; FERREIRA, R. S. B.; OLIVEIRA, S. S. B.; MEDEIROS, V. N. Membranes of polyamide 6/clay/salt for water/oil separation. **Materials Research Express**, v. 6, p. 1-12, 2019.

SANTOS FILHO, E. A.; SALVIANO, A. F.; ARAÚJO, B. A.; MEDEIROS, K. M.; MEDEIROS, V. N.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Influence of additives on hybrids membranes morphology for water treatment. **Diffusion Foundations Online**, v. 14, p. 86-106, 2017.

SEYEDPOUR, S. F.; RAHIMPOUR, A.; SHAMSABADI, A. A.; SOROUSH, M. Improved performance and antifouling properties of thin-film composite polyamide membranes modified with nano-sized bactericidal graphene quantum dots for forward osmosis. **Chemical Engineering Research and Design**, v.139, p. 321-334, 2018.

SHABAN, M.; ABDALLAH, H.; SAID, L.; HAMDY, H. S., ABDEL, K. A. Titanium dioxide nanotubes embedded mixed matrix PES membranes characterization and membrane performance. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 307-316, 2015.

SHEIKH, M.; PAZIROFTEH, M.; DEGHANI, M.; ASGHARI, M.; REZAKAZEMI, M.; VALDERRAMA, C.; CORTINA, J. L. Application of ZnO nanostructures in ceramic and polymeric membranes for water and wastewater technologies: A review. **Chemical Engineering Journal**. v. 391, p. 123475, 2020.

SHI, P.; ZHANG, R.; PU, W.; LIU, R.; FANG, S. Coalescence and separation of surfactant-stabilized water-in-oil emulsion via membrane coalescer functionalized by demulsifier. **Journal of Cleaner Production**, v. 330, p. 129945, 2022.

SHOHANY, B. G.; ZAK, A. K. Doped ZnO nanostructures with selected elements - structural, morphology and optical properties: a review. **Ceramics International**. v. 46, p. 5507-5520, 2019.

SINGH, R. **Hybrid Membrane Systems for Water Purification: Technology, Systems, Design and Operations**. Elsevier Science & Technology Books, 2006.

SONG, X.; ZHANG, Y.; ABDEL-GHAFAR, H. M.; ABDEL-AAL, E. S. A.; HUANG, M.; GUL, S.; JIANG, H. Polyamide membrane with an ultrathin GO interlayer on macroporous substrate for minimizing internal concentration polarization in forward osmosis. **Chemical Engineering Journal**, v. 412, p. 128607, 2021.

SRIDHAR, S.; MOULIK, S. Tackling Challenging Industrial Separation Problems through Membrane Technology. In: Sridhar, S., Moulik, S. **Membrane Processes Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Distillation for Industrial Scale Separations**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2019.

SULYMAN, M.; SIENKIEWICZ, M.; HAPONIUK, J.; ZALEWSKI, S. New approach for adsorptive removal of oil in wastewater using textile fibers as alternative alternative adsorbent. **Acta Scientific Agriculture**, 2018.

TADROS. T. F., **Emulsions: Formation, Stability, Industrial Applications**. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2016.

TAKHT RAVANCHI, M., KAGHAZCHI, T., & KARGARI, A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. **Desalination**, v. 235, p. 199-244, 2009.

TANG, Q.; WANG, K.; REN, X.; ZHANG, Q.; LEI, W.; JIANG, T.; SHI, D. Science of the Total Environment Preparation of porous antibacterial polyamide 6 (PA6) membrane with zinc oxide (ZnO) nanoparticles selectively localized at the pore walls via reactive extrusion. **Science of the Total Environment**, v. 715, p. 137018, 2020.

TIAN, B.; LIU, S.; ZHANG, Y.; LI, C.; WANG, Z. Hydrophilic, mesoporous structural ZnO nanospheres for pH-triggered release of drug. **Materials Letters**, v. 188, p. 165-168, 2017.

TORRES-TRUEBA, A.; RUIZ-TREVIÑO; F. A.; LUNA-BÁRCENAS, G.; ORTIZ-ESTRADA, C. H. Formation of integrally skinned asymmetric polysulfone gas separation membranes by supercritical CO₂. **Journal of Membrane Science**, v. 320, p. 431-435, 2008.

TUMMONS, E.; QI, H.; TANUDJAJA, H. J.; HEJASE, C. A.; WEI CHEW, J.; TARABARA, V. V. Membrane fouling by emulsified oil: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 248, p. 1-22, 2020.

URAGAMI, T. **Science and Technology of Separation Membranes**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2017.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. p. 452, 3^a edição, v. 1. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

WAN IKHSAN, S. N.; YUSOF, N.; AZIZ, F.; MISDAN, N.; ISMAIL, A. F.; LAU, W. J.; JAAFAR, J.; WAN SALLEH, W. N.; HAYATI HAIROM, N. H. Efficient separation of oily wastewater using polyethersulfone mixed matrix membrane incorporated with halloysite nanotube-hydrous ferric oxide nanoparticle. **Separation and Purification Technology**, v. 199, p. 161-169, 2018.

WANG, X.; SUN, K.; ZHANG, G.; YANG, F.; LIN, S.; DONG, Y. Robust zirconia ceramic membrane with exceptional performance for purifying nano-emulsion oily wastewater. **Water Research**, v. 208, p. 117859, 2022.

WARDMAN, R. H. **An Introduction to Textile Coloration: Principles and Practice**. First Edition, John Wiley & Sons Ltd, Cambridge, UK, 2018.

WU, Y.; GAO, M.; CHEN, W.; LÜ, Z.; YU, S.; LIU, M.; GAO, C. Efficient removal of anionic dye by constructing thin-film composite membrane with high perm-selectivity and improved anti-dye-deposition property. **Desalination**, v. 476, p. 1-10. 2020.

WU, T.; ZHOU, B.; ZHU, T.; SHI, J.; XU, Z.; HU, C.; WANG, J. Facile and low-cost approach towards a PVDF ultrafiltration membrane with enhanced hydrophilicity and antifouling performance via graphene oxide/water-bath coagulation. **RSC Advances**, v. 5, n. 11, p. 7880-7889, 2015.

www.loja.skymesen.com. Disponível em: www.loja.skymesen.com. Acesso em: 25/12/2021.

YONG, W. F.; ZHANG, H. Recent advances in polymer blend membranes for gas separation and pervaporation. **Progress in Materials Science**, v. 116, p. 100713, 2021.

ZANG, Z.; TANG, X. Enhanced fluorescence imaging performance of hydrophobic colloidal ZnO nanoparticles by a facile method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 619, p. 98-101, 2015.

ZEESHAN, M. H.; KHAN, R. U.; SHAFIQ, M.; SABIR, A. Polyamide intercalated nanofiltration membrane modified with biofunctionalized core shell composite for efficient removal of Arsenic and Selenium from wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 34, p. 101175, 2020.

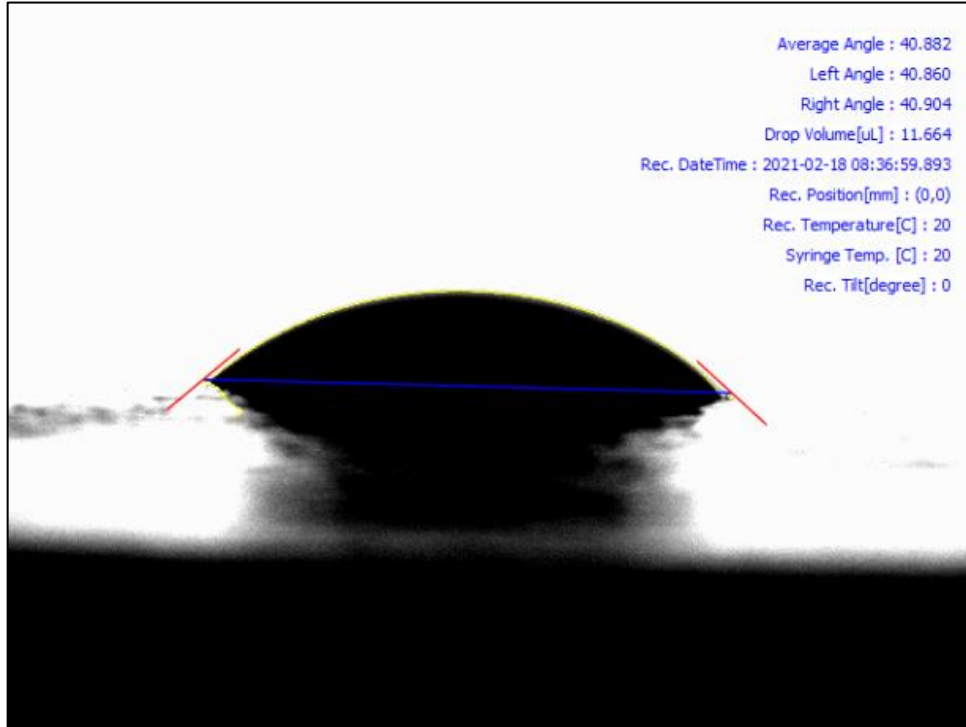
ZHANG, T.; KONG, F. X.; LI, X. C.; LIU, Q.; CHEN, J. F.; GUO, C. M. Comparison of the performance of prepared pristine and TiO₂ coated UF/NF membranes for two types of oil-in-water emulsion separation. **Chemosphere**, v. 244, p. 1-10, 2020.

ZHU, L.; SONG, H.; WANG, G.; ZENG, Z.; XUE, Q. Symmetrical polysulfone/poly(acrylic acid) porous membranes with uniform wormlike morphology and ph responsibility: preparation, characterization and application in water purification. **Journal of Membrane Science**, v. 549, p. 515-522, 2018.

ZUO, C.; WANG, L.; TONG, Y.; SHI, L.; DING, W.; LI, W. Co-deposition of pyrogallol/polyethyleneimine on polymer membranes for highly efficient treatment of oil-in-water emulsion. **Separation and Purification Technology**, v. 267, p. 118660, 2021.

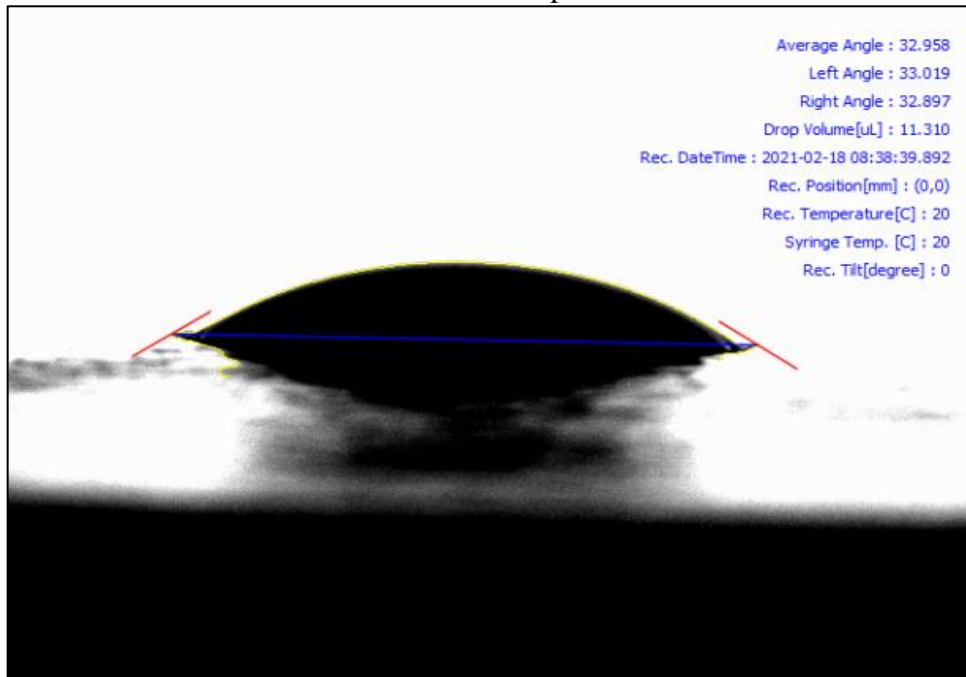
APÊNDICE A – ÂNGULO DE CONTATO

Membrana PA66 Pura para $t = 10$ s;

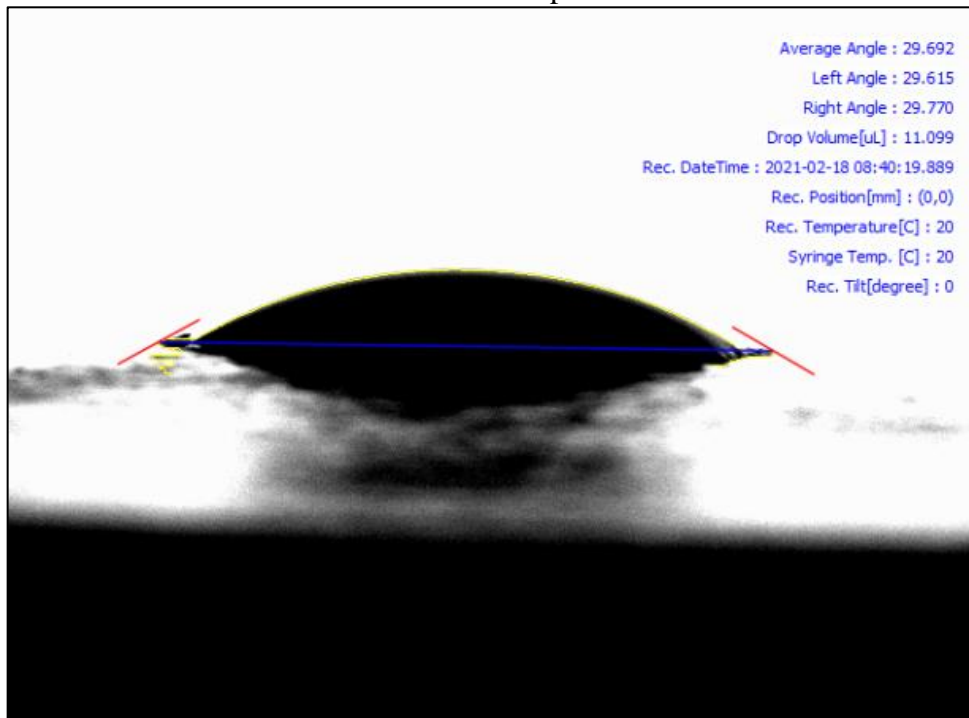


Fonte: Elaborada pelo autor.

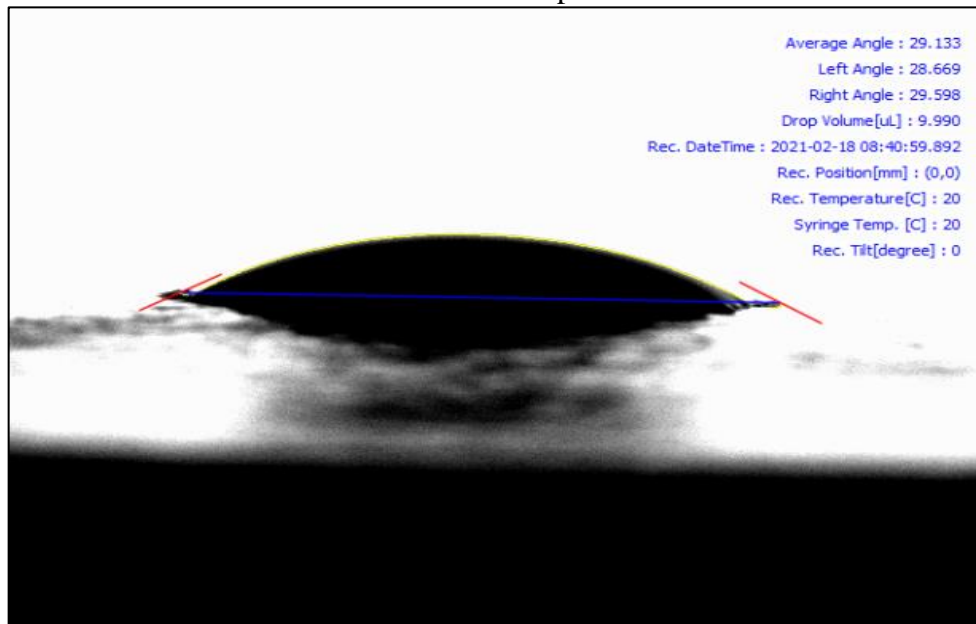
Membrana PA66 Pura para $t = 120$ s



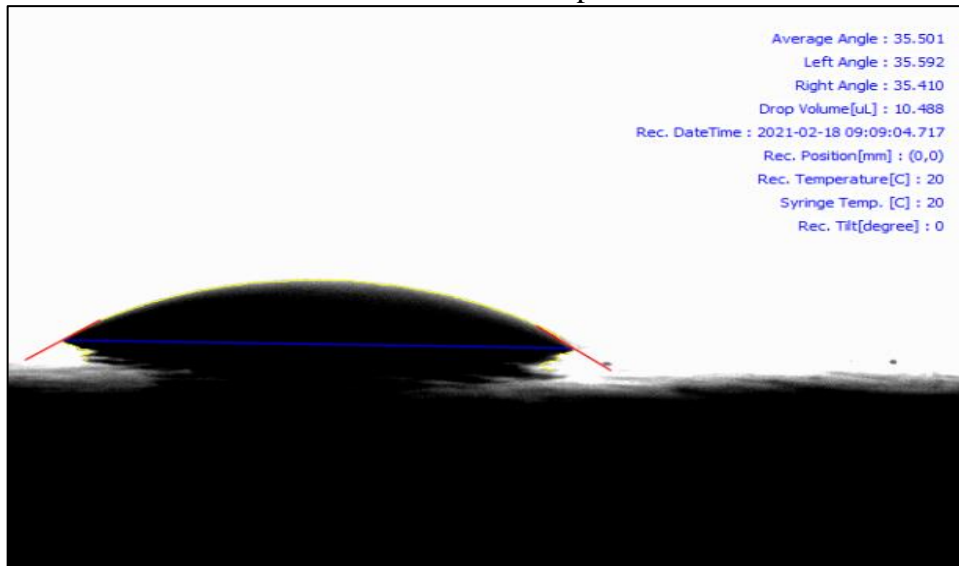
Fonte: Elaborada pelo autor.

Membrana PA66 Pura para $t = 210$ s

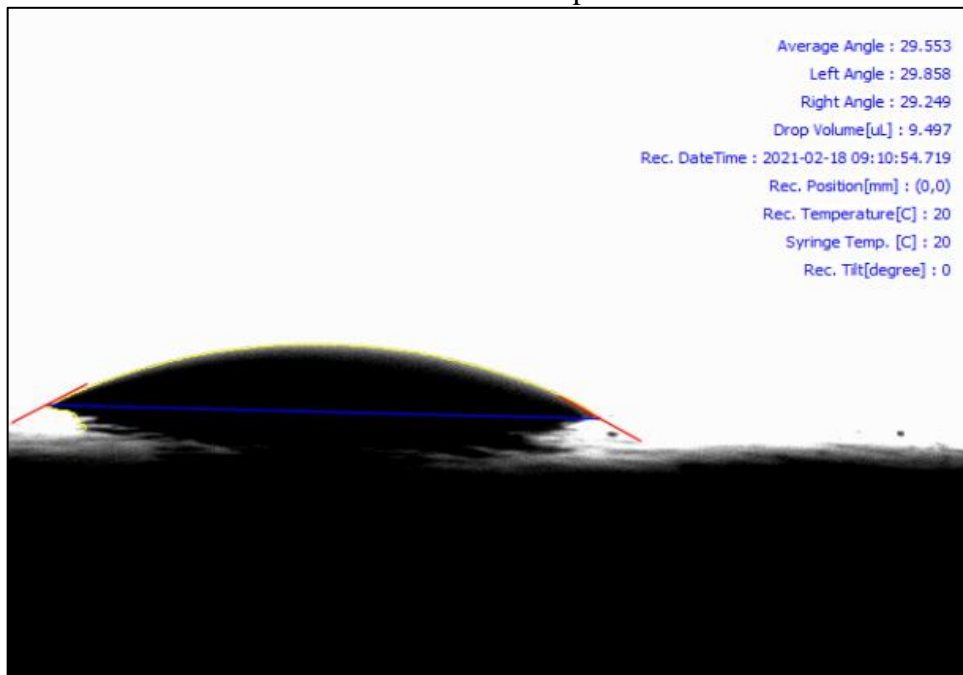
Fonte: Elaborada pelo autor.

Membrana PA66 Pura para $t = 250$ s

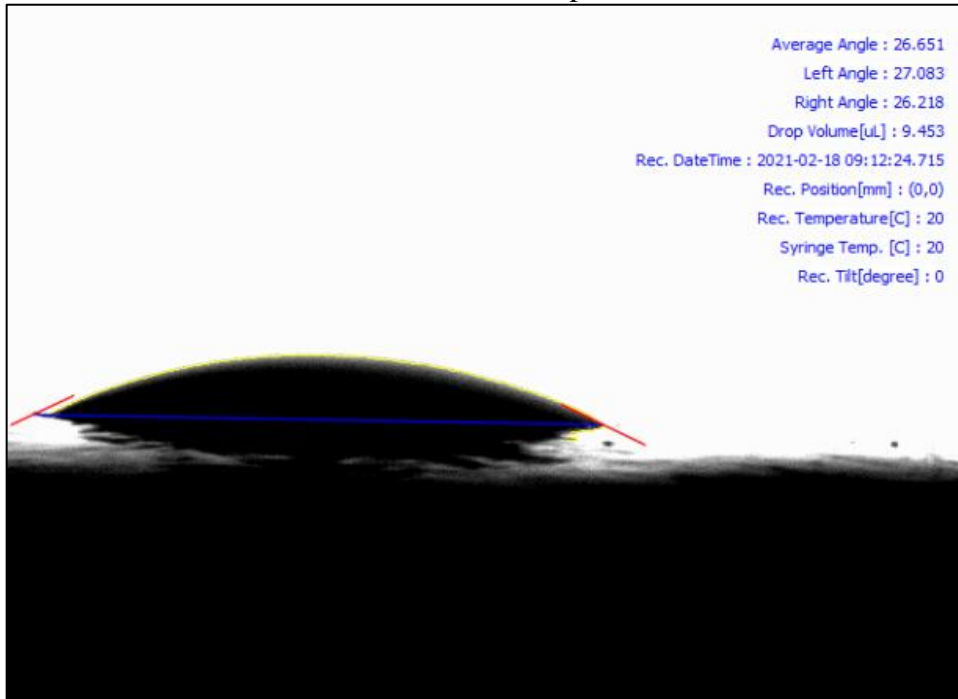
Fonte: Elaborada pelo autor.

Membrana PA66/1%ZnO para $t = 10$ s

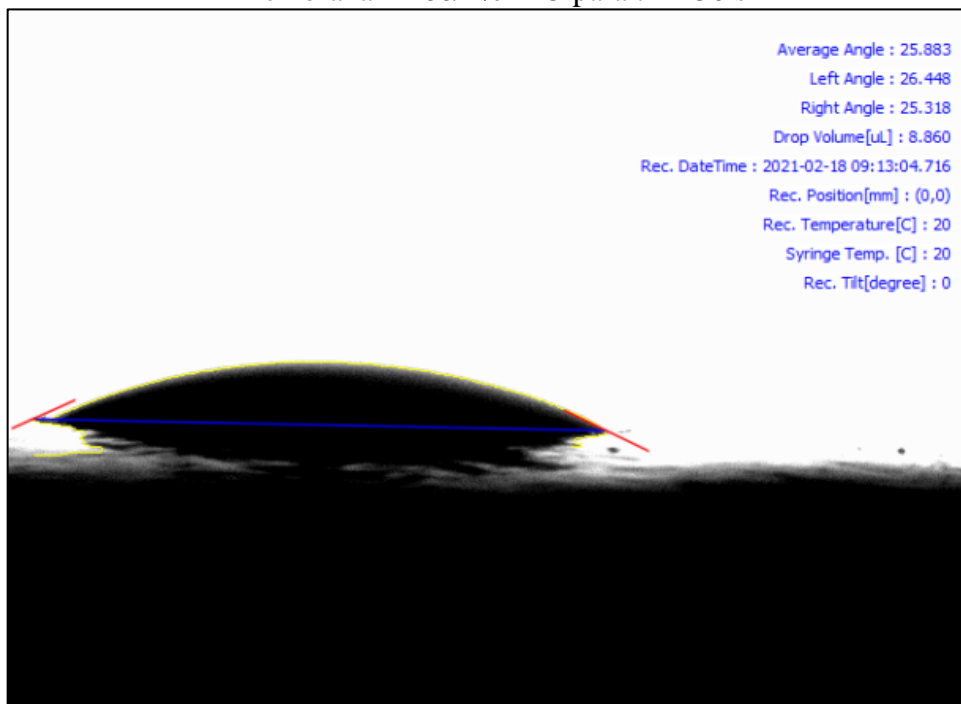
Fonte: Elaborada pelo autor.

Membrana PA66/1%ZnO para $t = 120$ s

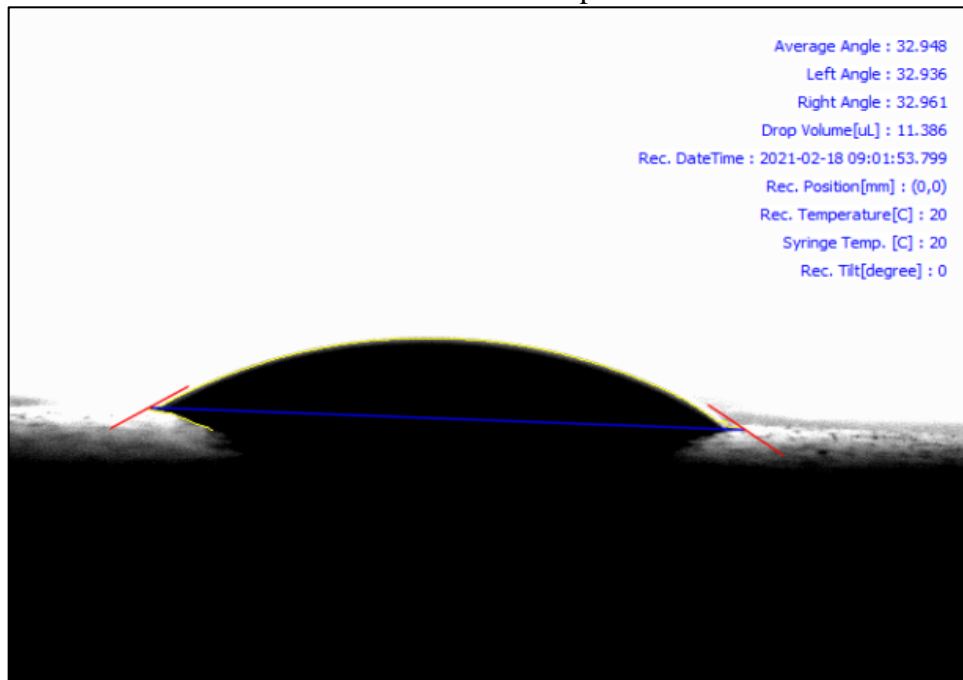
Fonte: Elaborada pelo autor.

Membrana PA66/1%ZnO para $t = 210$ s

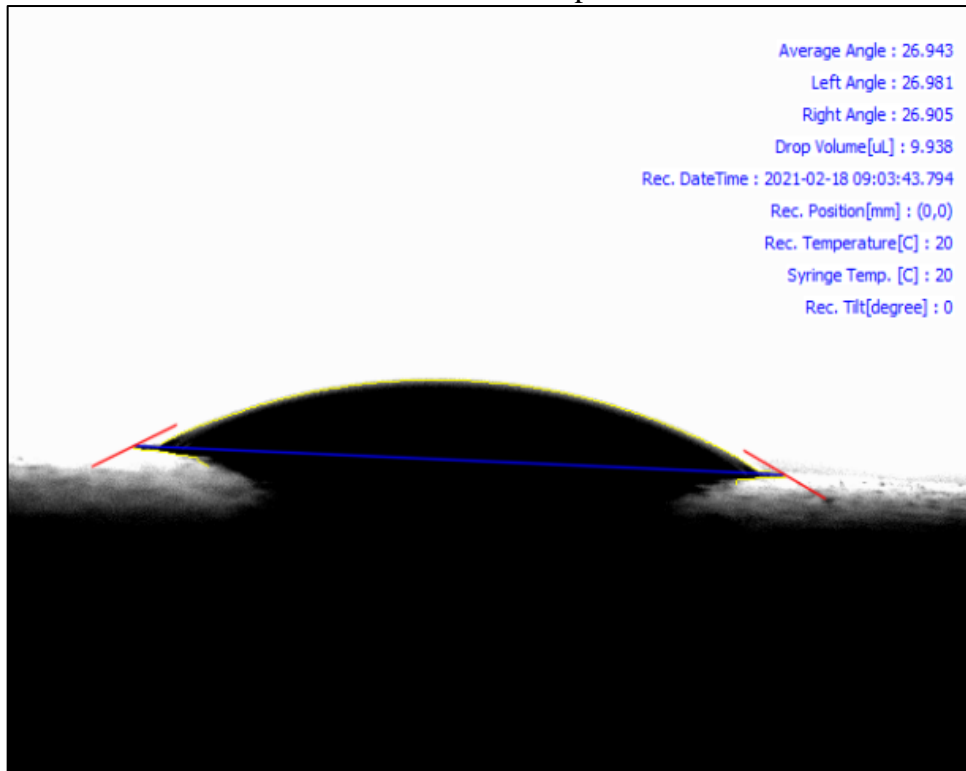
Fonte: Elaborada pelo autor.

Membrana PA66/1%ZnO para $t = 250$ s

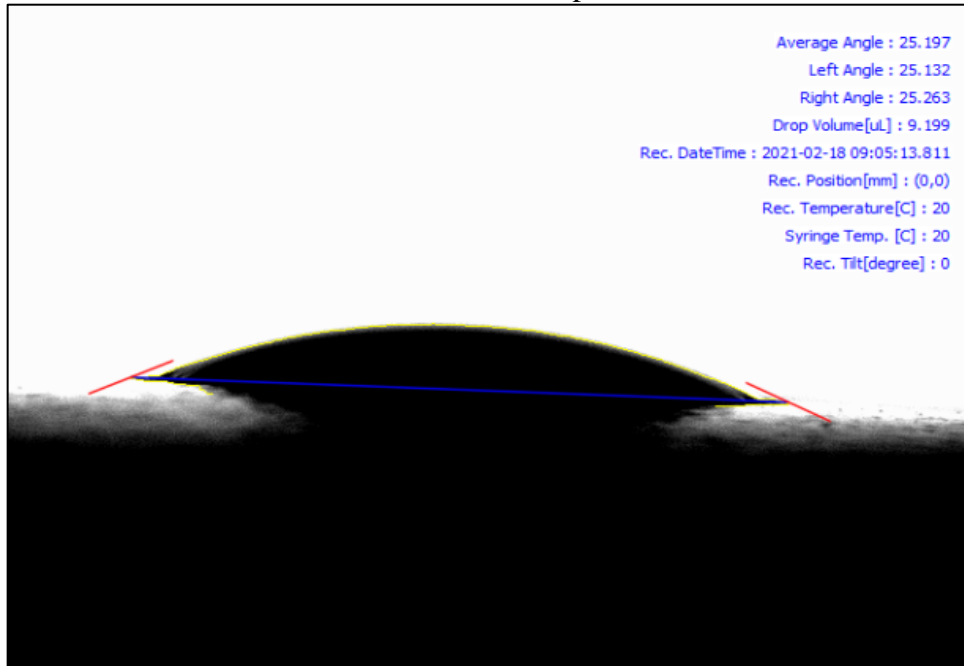
Fonte: Elaborada pelo autor.

Membrana PA66/3%ZnO para $t = 10$ s

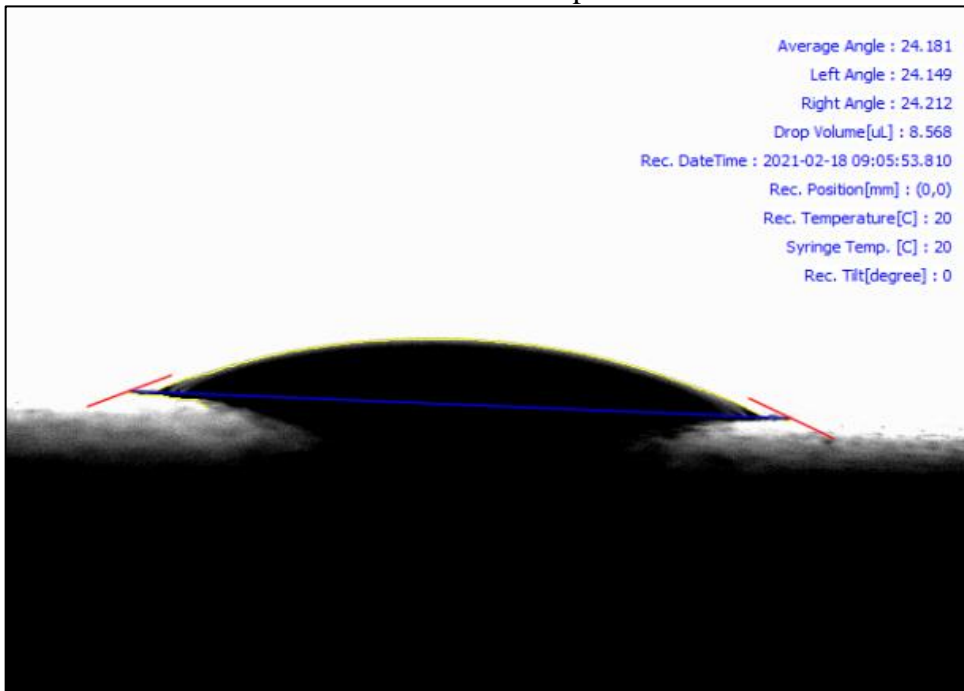
Fonte: Elaborada pelo autor.

Membrana PA66/3%ZnO para $t = 120$ s

Fonte: Elaborada pelo autor.

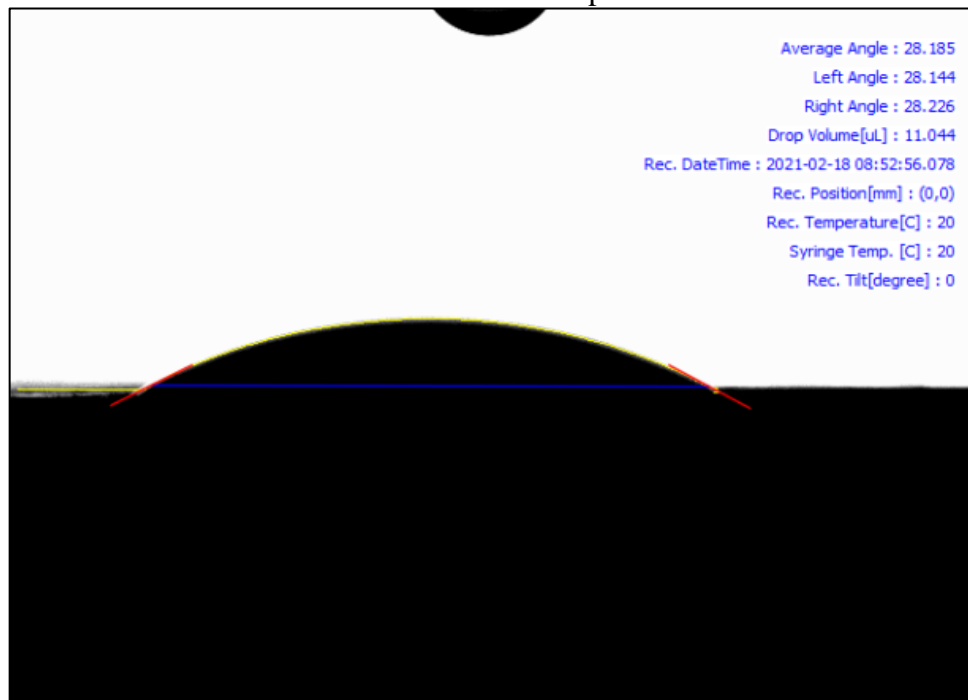
Membrana PA66/3%ZnO para $t = 210$ s

Fonte: Elaborada pelo autor.

Membrana PA66/3%ZnO para $t = 250$ s

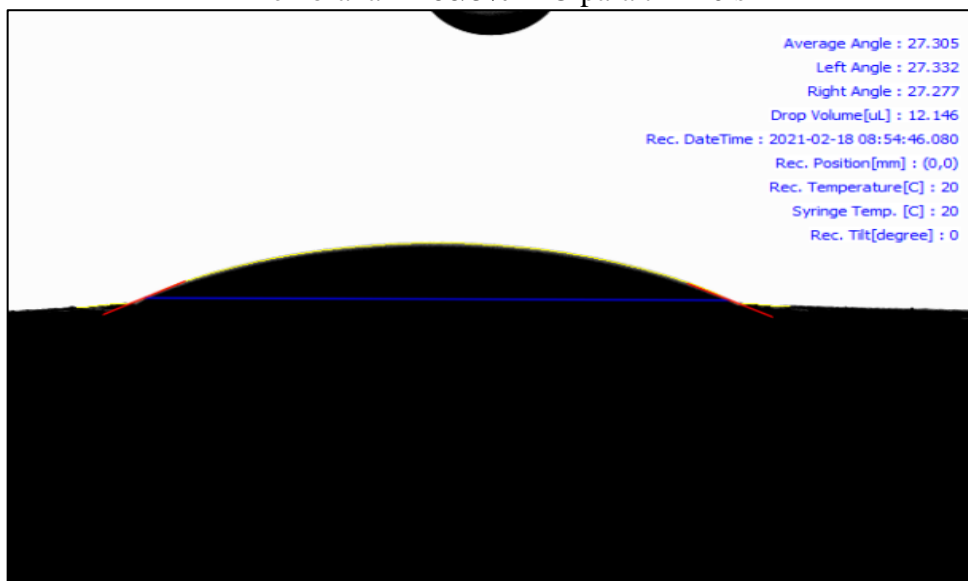
Fonte: Elaborada pelo autor.

Membrana PA66/5%ZnO para t =10 s



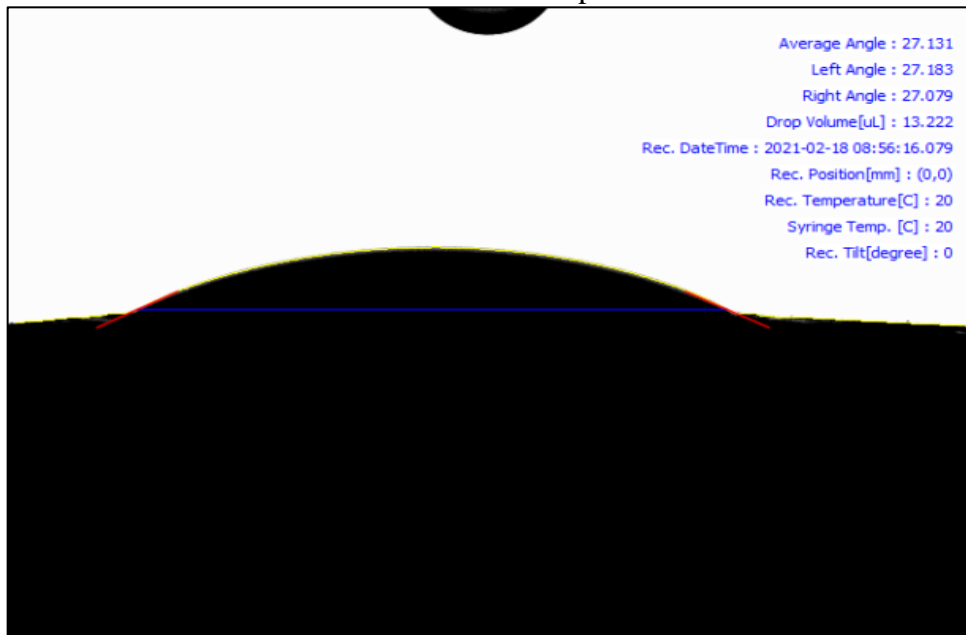
Fonte: Elaborada pelo autor.

Membrana PA66/5%ZnO para t =120 s



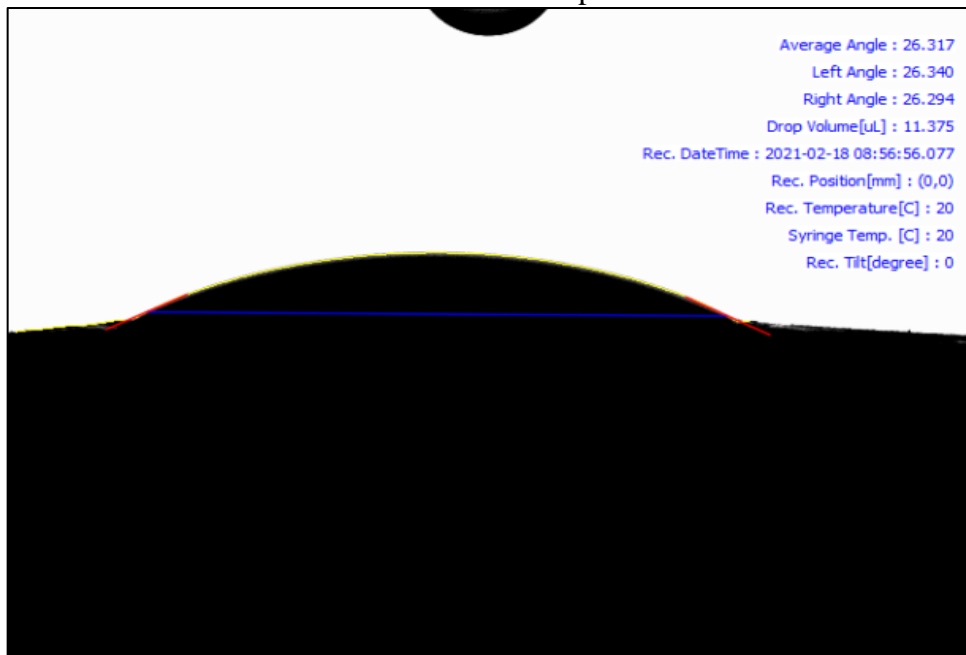
Fonte: Elaborada pelo autor.

Membrana PA66/5%ZnO para t =210 s



Fonte: Elaborada pelo autor.

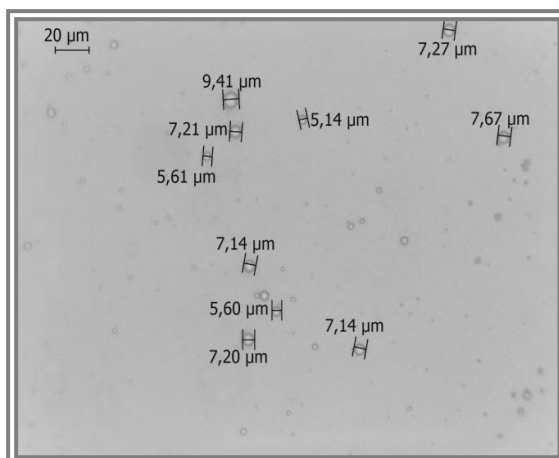
Membrana PA66/5%ZnO para t =250 s



Fonte: Elaborada pelo autor.

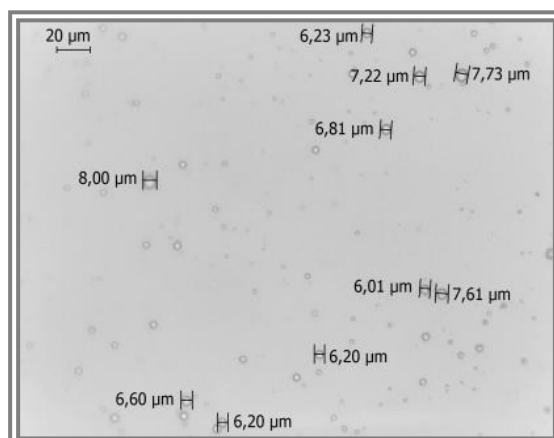
APÊNDICE B - MICROSCOPIA ÓPTICA

MO com a distribuição dos diâmetros das emulsões oleosas nas concentrações de 50 mg.L⁻¹



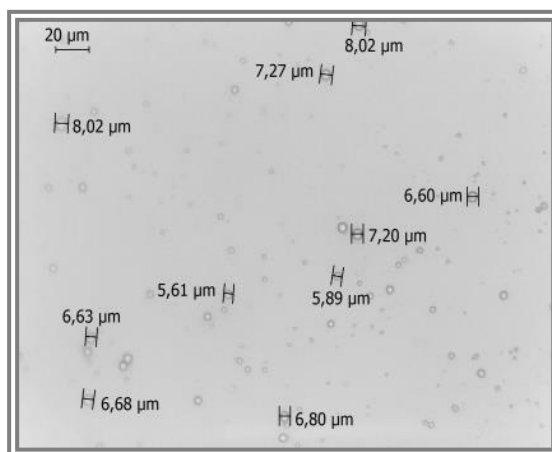
Fonte: Elaborada pelo autor.

MO com a distribuição dos diâmetros das emulsões oleosas nas concentrações de 100 mg.L⁻¹



Fonte: Elaborada pelo autor.

MO com a distribuição dos diâmetros das emulsões oleosas nas concentrações de 200 mg.L⁻¹



Fonte: Elaborada pelo autor.