



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

OLGA ELYZABETH LUCENA ALMEIDA

MEMBRANAS HÍBRIDAS DE POLIAMIDA/ZINCO PARA O TRATAMENTO DE
EFLUENTES COM CORANTES

CAMPINA GRANDE – PB
AGOSTO/2023

OLGA ELYZABETH LUCENA ALMEIDA

**MEMBRANAS HÍBRIDAS DE POLIAMIDA/ZINCO PARA O TRATAMENTO DE
EFLUENTES COM CORANTES**

Dissertação de Mestrado apresentada 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

AGOSTO/2023

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.

A447m Almeida, Olga Elyzabeth Lucena.
Membranas híbridas de poliamida/zinco para o tratamento de efluentes com corantes [manuscrito] / Olga Elyzabeth Lucena Almeida. - 2023.
136 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.

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

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

1. Resíduo de poliamida. 2. Membranas híbridas. 3. Efluentes têxteis. 4. Indústria têxtil. I. Título

21. ed. CDD 338.476 77

OLGA ELYZABETH LUCENA ALMEIDA

MEMBRANAS HÍBRIDAS DE POLIAMIDA/ZINCO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES COM CORANTES

Dissertação de Mestrado apresentada 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

Aprovada em: 30/08/2023

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Keila Machado de Medeiros
Orientadora
CETENS – UFRB



Prof. Dr, Carlos Antônio Pereira de Lima
Coorientador
DESA - UEPB



Dr. Fernando Fernandes Vieira
Examinador Interno
DESA – UEPB



Prof.^a. Dr.^a Auristela Carla de Miranda
Examinadora Externa
CETENS – UFRB



Prof. Dr. Adillys Marcelo da Cunha Santos
Examinador Externo
CETENS – UFRB

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e Nossa Senhora, por serem proteção, força, alívio e conforto em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais Robson e Márcia, que sempre estiveram ao meu lado, incentivando e me apoiando em qualquer jornada dessa vida. Amo vocês incondicionalmente!

Aos meus avós maternos Martinho e Maria Elizabeth (*in memoriam*) por sempre serem exemplo de amor e carinho. Por serem alicerce e calmaria.

Ao meu marido Hélio, que nunca largou minha mão. Que me incentiva a cada dia ser uma pessoa melhor e a buscar o melhor. Obrigada por ser lar, afago, amor e companheirismo amo-te!

A minha amiga de mestrado, que se tornou amiga da vida, Carolina. Obrigada por me incentivar e me ajudar nessa caminhada, pelos ensinamentos, pela paciência, pelas conversas e pelas risadas. Sem sua ajuda, talvez não tivesse conseguido. Você merece o mundo!

Aos meus irmãos Camilla, Mayne e Júnior e as minhas sobrinhas Lorena, Mariana, Luíza e Maitê.

Aos colegas do Laboratório LAPECA, Everton, Ketyla, Cynthia, Karyna e Camila, agradeço por toda ajuda e ensinamentos.

Aos meus amigos Lithely e Deoclécio, que acompanham minha jornada há muitos anos. Obrigada por cada conselho, conversa e risadas.

A Mel e a Farofa amor em forma de gato. Que sempre estavam ao lado, enquanto escrevia essa dissertação, distribuindo miados, brincando de pega-pega e dormindo em cima do teclado ou ocupando meu lugar na cadeira.

A professora Keila Machado de Medeiros, pela orientação e contribuição no desenvolvimento deste trabalho, pelo seu profissionalismo e pela oportunidade de crescimento profissional.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para realização desse trabalho, meu muito obrigada!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Os processos industriais utilizam grandes volumes de águas, contribuindo assim para poluição dos recursos hídricos. Nesse contexto a indústria têxtil, vem se destacando pelo seu alto grau poluidor, devido à utilização de pigmentos. Nos últimos anos tem-se desenvolvido tecnologias modernas para o tratamento desses rejeitos, como o processo de separação por membranas (PSM), que visa adequar o efluente aos padrões de lançamento. Membranas foram preparadas pela técnica de inversão de fases a partir do resíduo de fibra sintética de PA66 proveniente da indústria automobilística, contendo zinco (Zn) nas proporções de 1, 3 e 5% em peso, ambas introduzindo sal cloreto de magnésio ($MgCl_2$) como agente porogênico. Avaliaram-se os filmes de membranas por meio de técnicas de caracterização reológica, morfológica e medidas de fluxo. O planejamento fatorial foi utilizado para avaliar a influência dos fatores membranas, concentração de efluente e pressão. Os resultados de caracterização indicaram que a adição da partícula de Zn favoreceu a formação de mais poros, possibilitando uma maior quantidade de espaços vazios, que ajudam na absorção de água, aumentando assim a porosidade das membranas. A partir da análise do raio médio, raio máximo do poro, fluxo de água e do permeado, a membrana contendo 3% em peso de zinco apresentou resultados inferiores as demais membranas, ocorrendo provavelmente devido a aglomerações de Zn. Já a membrana contendo 5% em peso de zinco apresentou resultados acima dos 90% na seletividade e remoção da cor, sendo a que apresentou maior fluxo tanto de permeado quanto de água. Foi possível obter membranas a partir de resíduos de fibras sintéticas de poliamida66 e que a introdução da carga inorgânica Zn alterou a microestrutura das membranas híbridas se comparada com a membrana polimérica, obtendo resultados superiores a 90% na remoção de cor do efluente tanto para a PA66 pura quanto para seus híbridos. A análise estatística (ANOVA) indicou que o tipo de membrana foi significativo para o fluxo, concentração final cor e pH, sendo a membrana contendo 5% em peso de zinco promissora já que apresenta um custo-benefício na diminuição do consumo de energia e alta remoção de cor.

Palavras-chaves: resíduo de poliamida 66; membranas híbridas; inversão de fases; efluentes têxteis.

ABSTRACT

Industrial processes use large volumes of water, thus contributing to the pollution of water resources. In this context, the textile industry has been standing out due to its high degree of pollution, mainly because of the use of pigments. In recent years, modern technologies have been developed for the treatment of these effluents, such as the membrane separation process (MSP), which aims to bring the effluent into compliance with discharge standards. Membranes were prepared using the phase inversion technique from waste synthetic PA66 fiber from the automotive industry, containing zinc (Zn) in proportions of 1, 3, and 5% by weight, with the introduction of magnesium chloride (MgCl₂) as a pore-forming agent. Membrane films were evaluated through rheological and morphological characterization techniques, as well as flow measurements. Factorial design was used to assess the influence of membrane factors, effluent concentration, and pressure. Characterization results indicated that the addition of Zn particles favored the formation of more pores, allowing for a greater amount of empty spaces that aid in water absorption, thereby increasing the porosity of the membranes. Based on the analysis of average pore radius, maximum pore radius, water flow, and permeate, the membrane containing 3% by weight of zinc showed lower results compared to the other membranes, likely due to Zn agglomerations. On the other hand, the membrane containing 5% by weight of zinc showed results above 90% in selectivity and color removal, and it had the highest permeate and water flow. Membranes were successfully obtained from waste synthetic polyamide 66 fibers, and the introduction of the inorganic load Zn altered the microstructure of the hybrid membranes compared to the polymeric membrane, achieving results above 90% in color removal from the effluent for both pure PA66 and its hybrids. Statistical analysis (ANOVA) indicated that the type of membrane was significant for flow, final color concentration, and pH, with the membrane containing 5% by weight of zinc being promising, as it offers a cost-effective solution for reducing energy consumption and achieving high color removal.

Keywords: polyamide 66 residue; hybrid membranes; phase inversion; textile effluents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de transporte da membrana.....	22
Figura 2: Modelo esquemático da morfologia das membranas.	23
Figura 3: Etapas da formação de membranas por precipitação por imersão.	25
Figura 4: Reação química para a obtenção da poliamida 6.	27
Figura 5: Polimerização da PA6,6.....	27
Figura 6: resíduos de Fibra de Poliamida 66.	37
Figura 7: Corante reativo utilizado.....	38
Figura 8: almofariz com pistilo e Zn.	39
Figura 9: Fluxograma da preparação das membranas por inversão de fases.	40
Figura 10: Sistema de medição do ponto de bolha para obtenção do raio máximo de poro. ...	45
Figura 11: Sistema de filtração para coleta do permeado.....	46
Figura 12: Viscosidade das soluções de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de Zn.	51
Figura 13: Imagens das superfícies obtidas por MFA das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn com MgCl ₂ , analisando: (a) altura e (b) rugosidade.....	52
Figura 14: Absorção de água das membranas de PA 66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn.	55
Figura 15: Porosidade das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn.	56
Figura 16: Ângulo de contato para água destilada de membranas.	57
Figura 17: Fotos dos ângulos de contato das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn, nos tempos: t = 0 s, t = 60 s, t = 120 s, t = 180 s e t = 220 s.	58
Figura 18: Permeação a vapor d'água para as membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% Zn.	59
Figura 19: Raio médio dos poros das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn.....	60
Figura 20: Raio máximo de poros das membranas de PA66 e híbridas com 1, 3 e 5% Zn.	61
Figura 21: Fluxo permeado com água para membranas de PA66 pura e seus híbridos.....	63
Figura 22: Fluxo de água na pressão de 1,0 bar para membrana pura e seus híbridos.....	64
Figura 23: Gráficos de Pareto (a) e Normal (b) dos efeitos padronizados para o fluxo com água.....	67
Figura 24: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para o fluxo de permeado em função da membrana e pressão.....	68

Figura 25: (a) Fluxo permeado com efluente para membranas de PA66 pura e seus híbridos (b) Fluxo de permeado da PA 66 pura e seus híbridos, exceto PA66/5%Zn (100ppm/1,5 bar).	71
Figura 26: Gráficos de Pareto (a) Normal (b) dos efeitos padronizados para o fluxo de efluente com corante.....	75
Figura 27: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para fluxo de permeado em função da membrana e pressão.....	77
Figura 28: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para fluxo de permeado em função da membrana e concentração de efluente.....	78
Figura 29: Gráficos de contorno (a) e superfície(b) para fluxo de permeado em função da concentração de efluente e pressão.....	79
Figura 30: Espectros de absorção do corante nas concentrações de 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm, 300 ppm, 350 ppm, 400 ppm, 450 ppm, 500 ppm, 600 ppm e 700 ppm.	80
Figura 31: Curva de calibração de absorbância do corante.	81
Figura 32: Gráficos de Pareto (a) Normal (b) dos efeitos padronizados para seletividade.	84
Figura 33: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para seletividade em função da pressão e concentração de efluente.	85
Figura 34: Gráficos de Pareto (a) Normal (b) dos efeitos padronizados para concentração final.....	87
Figura 35: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para concentração final em função da pressão e concentração de efluente.....	89
Figura 36: Efluente inicial com as concentrações de 100, 300 e 500 ppm respectivamente....	92
Figura 37: Efluente final, após tratamento, sendo PA66/5%Zn (100ppm/1,5bar); PA66/5%Zn (500ppm/1,5bar); PA66/5%Zn (100ppm/0,5bar); PA66/5%Zn (500ppm/0,5bar); PA66 (100ppm/1,5bar); PA66 (100ppm/0,5bar); PA66/3%Zn (300ppm/1,0bar); PA66 (500ppm/0,5bar); PA66/3%Zn (300ppm/1,0bar); PA66 (500ppm/1,5bar) e PA66/3%Zn (300ppm/1,0bar), respectivamente.	92
Figura 38: Gráficos de Pareto (a) Normal (b) dos efeitos padronizados para cor.	94
Figura 39: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para cor em função da membrana e concentração de efluente	96
Figura 40: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para cor em função da concentração de efluente e pressão.....	97

Figura 41: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para cor em função da membrana e pressão.	98
Figura 42: Gráficos de Pareto (a) Normal (b) dos efeitos padronizados para pH.	103
Figura 43: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para pH em função da membrana e pressão.	105
Figura 44: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para pH em função da membrana e concentração de efluente.	106
Figura 45: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para pH em função da concentração de efluente e pressão.....	107
Figura 46: Gráficos de Pareto (a) Normal (b) dos efeitos padronizados para condutividade elétrica.	110

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Classificação dos corantes.....	19
Quadro 2: Parâmetros físico-químicos e metodologias utilizadas.....	46
Quadro 3: Padrões utilizados para a referência dos parâmetros Cor, Turbidez e pH.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição das membranas de poliamida e de seus respectivos híbridos.	39
Tabela 2: Faixa experimental e níveis das variáveis independentes.	48
Tabela 3. Matriz do planejamento fatorial $2^2 + 3$ PtCt.	49
Tabela 4. Faixa experimental e níveis das variáveis independentes.....	49
Tabela 5. Matriz do planejamento fatorial $2^3 + 3$ PtCt.....	50
Tabela 6: Parâmetros de rugosidade (Ra, Rz e Rzjis) da superfície das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn com adição de MgCl ₂	54
Tabela 7: Ângulos de contato das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn, nos tempos: t = 0 s, t = 60 s, t = 120 s, t = 180 s e t= 220 s.....	58
Tabela 8: Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridos.	63
Tabela 9: Fluxo permeado com água, pH e condutividade elétrica.	65
Tabela 10: ANOVA fluxo de permeado de água.	66
Tabela 11: ANOVA para o pH.	69
Tabela 12: ANOVA para condutividade.	70
Tabela 13: Fluxos iniciais, estabilizados e finais para efluente com corante.	72
Tabela 14: Resultados para fluxo inicial de efluente com corante.	74
Tabela 15: ANOVA aplicada para o fluxo de permeado com efluente com corante.	74
Tabela 16: Análise de concentração (inicial e final) e seletividade das membranas para permeado com corante.....	81
Tabela 17: ANOVA aplicada para seletividade.	83
Tabela 18: ANOVA para concentração final.	87
Tabela 19: Condições de Lançamentos para efluentes industriais.	90
Tabela 20: análise de cor (uH) para o permeado antes e após fluxo com corante.....	91
Tabela 21: ANOVA para cor.....	93
Tabela 22: análise de turbidez em NTU para o permeado após fluxo com corante.....	99
Tabela 23: ANOVA para turbidez (NTU).....	100
Tabela 24: análise pH para permeado após fluxo com corante.	101
Tabela 25: ANOVA para pH do permeado após ensaios de fluxo com efluente sintético.....	102
Tabela 26: Valores de condutividade elétrica do permeado após ensaios de fluxo com efluente sintético.....	108

Tabela 27: ANOVA para condutividade do permeado após ensaios de fluxo com efluente sintético.....	109
---	-----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	<i>Objetivo Geral</i>	17
2.2	<i>Objetivos Específicos</i>.....	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1	<i>Indústrias Têxteis</i>	18
3.2	<i>Corantes Têxteis</i>.....	19
3.2.1	Corantes Reativos	20
3.3	<i>Processos de Tratamento de Efluentes com Corantes</i>	21
3.4	<i>Processos de Separação por Membranas (PSM)</i>	21
3.5	<i>Tipos de Membranas</i>.....	22
3.6	<i>Preparo de Membranas</i>	23
3.6.1	Técnica de Inversão de Fases.....	23
3.6.2	Precipitação térmica	24
3.6.3	Precipitação por evaporação de solvente.....	24
3.7	<i>Materiais Poliméricos e Híbridos</i>	25
3.7.1	Poliamidas	26
3.7.2	Zinco.....	27
3.8	<i>Membranas Poliméricas e Híbridas</i>.....	28
3.9	<i>Estado da Arte</i>.....	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	<i>Materiais</i>.....	37
4.1.1	Poliamida	37
4.1.2	Ácido Fórmico	37
4.1.3	Zinco.....	37
4.1.4	Cloreto de Magnésio	38
4.1.5	Corante têxtil.....	38
4.2	<i>Preparação das Membranas por Inersão de Fases</i>.....	39
4.2.1	Viscosidade	41
4.2.2	Microscopia de Força Atômica.....	41

4.2.3	Absorção de água.....	42
4.2.4	Porosidade	42
4.2.5	Ângulo de contato.....	43
4.2.6	Permeação a vapor d'água.....	43
4.2.7	Raio Médio dos Poros.....	44
4.2.8	Raio Máximo dos Poros.....	44
4.2.9	Fluxo de Permeado.....	45
4.3	<i>Parâmetros Físico-químicos do Efluente</i>	46
4.4	<i>Análise da Concentração de Corantes Têxteis</i>	47
4.5	<i>Rendimento das Membranas</i>	47
4.6	<i>Planejamento Experimental</i>	47
4.6.1	Planejamento de experimentos para água	48
4.6.2	Planejamento de experimentos para efluente.....	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	<i>Viscosidade</i>	51
5.2	<i>Microscopia de força atômica (MFA)</i>	52
5.3	<i>Absorção de água</i>	54
5.4	<i>Porosidade</i>	55
5.5	<i>Ângulo de contato (AC)</i>	56
5.6	<i>Permeação a vapor d'água</i>	59
5.7	<i>Raio Médio de Poro</i>	60
5.8	<i>Raio máximo de poro</i>	61
5.9	<i>Medidas de fluxo</i>	62
5.9.1	Fluxo de permeado de água.....	62
5.9.1.1	<i>Análise da influência da membrana e pressão no fluxo permeado, pH e Condutividade elétrica</i>	65
5.9.2	Fluxo de Permeado com efluente	70
5.9.2.2	<i>Análise da influência da membrana, concentração de efluente e pressão nos fluxos de permeado com efluente contendo corante</i>	73
5.10	<i>Concentração do Corante Têxtil no Permeado e Seletividade das membranas ...</i>	79
5.10.1	Análise da influência da membrana, concentração de efluente e pressão na seletividade.....	82

5.10.2	Análise da influência da membrana, concentração de efluente e pressão na concentração final.....	86
5.11	<i>Parâmetros físico-químicos do Permeado</i>	90
5.11.1	Cor.....	91
5.11.1.1	<i>Análise da influência da membrana, concentração de efluente e pressão na cor</i>	93
5.11.2	Turbidez.....	99
5.11.2.1	<i>Análise da influência da membrana, concentração de efluente e pressão na cor</i>	99
5.11.3	pH.....	100
5.11.3.1	<i>Análise da influência da membrana, concentração de efluente e pressão no pH</i>	102
5.11.4	Condutividade elétrica.....	107
5.11.4.1	<i>Análise da influência da membrana, concentração de efluente e pressão na condutividade</i>	109
6	CONCLUSÕES	111
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
	REFERÊNCIAS	113
	APÊNDICE A – ÂNGULO DE CONTATO	122
	APÊNDICE B – GRÁFICOS DE PARETO E NORMAL PARA PERMEADO COM ÁGUA	132
	APÊNDICE C – GRÁFICOS DE PARETO E NORMAL PARA PERMEADO COM CORANTE (TURBIDEZ)	134
	APÊNDICE D – TABELA F DE SNEDECOR	135

1 INTRODUÇÃO

A explosão demográfica assim como a exigência cada vez mais por produtos de qualidade e em grande quantidade fez com que aumentasse a demanda por alimentos, roupas, remédios, bens duráveis e não duráveis. Com a crescente demanda industrial, a degradação ambiental pelo descarte inadequado de efluentes, torna-se uma consequência a ser mitigada.

Os processos industriais utilizam grandes volumes de águas, produzindo rejeitos líquidos que em geral, contém compostos químicos tóxicos ou de difícil degradação. Podendo destacar neste quesito as indústrias têxteis, de produção de tintas e de serigrafia devido à utilização de pigmentos. Segundo Külzer e Rodrigues (2016), atualmente extratos vegetais são poucos utilizados, dando lugar a pigmentos que possuem em sua composição substâncias que melhoram a qualidade dos produtos finais. Estes, porém, podem ser nocivos à saúde e ao meio ambiente quando gerenciados e dispostos de forma inadequada.

Os efluentes que contém pigmentos na sua maioria são de tratamento complexo, pois as tintas e corantes presentes nesses resíduos trazem em sua composição hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, provenientes dos solventes e corantes orgânicos, além de íons de metais pesados de pigmentos inorgânicos. Estes compostos permanecem nos efluentes industriais e conferem toxicidade aos mesmos, podendo suas características variarem de acordo com a matéria-prima, condições operacionais e fases do processo produtivo (LZER e RODRIGUES, 2016), no qual se não tratados de maneira adequada são capazes de contaminar água e solo, sendo esta preocupação ecológica mais emergente.

No tanto, nos últimos anos tem-se desenvolvido tecnologias adequadas para o tratamento desses rejeitos, visando métodos nos quais o efluente se adeque aos padrões de lançamento. Assim, o uso de técnicas modernas como o processo de separação por membranas (PSM) tem se tornado uma solução promissora para efluentes aquosos têxteis (STRÖHER *et al.*, 2012).

Diversos fatores justificam o desenvolvimento dos PSM, pois são relativamente simples e fáceis de serem operados, são energeticamente econômicos, práticos e produzem um efluente de boa qualidade, facilitando seu reuso no processo industrial. Trata-se de uma tecnologia de separação que não envolve mudança de fase, o que garante uma economia no consumo de energia, se comparado aos processos tradicionais.

Podemos encontrar diferentes tipos de membranas como as biológicas (mucosas, células, entre outras) e as artificiais ou sintéticas que podem ser feitas de materiais orgânicos (polímeros) e inorgânicos (cerâmicas, metais e vidro) e diferentes morfologias (densas,

porosas, compósita, simétrica e assimétrica) e adquirir diferentes formas (fibra oca, capilares e folha plana) (KHAYET e MATSUURA, 2011). Normalmente as membranas de natureza orgânica são mais utilizadas por apresentarem menor custo de produção se comparada as membranas inorgânicas.

É de fator decisivo saber o material que é formado a membrana, principalmente quando a afinidade penetrante/membrana é agente envolvido na separação (MEDEIROS *et al.*, 2018). As membranas mais utilizadas são produzidas a partir de polímeros sintéticos como as poliamidas (PA's), poliácridonitrilas, policarbonatos, polisulfonas, entre outros (FERREIRA *et al.*, 2019). Muitos materiais são inseridos nas membranas poliméricas como nanopartículas de alguns metais como cobre, zinco, prata tornando essa membrana mais eficiente, permitindo assim uma maior permeação do efluente a ser tratado (LI *et al.*, 2021).

A técnica de inversão de fases é a mais utilizada para obtenção de membranas microporosas simétricas e assimétricas (YOUNG, HUANG e CHUANG, 2002), sendo amplamente utilizada no preparo de membranas comerciais com diferentes tipos de morfologia e propriedades de transporte. Na inversão de fases, uma solução de polímero é colocada em um substrato e em seguida imersa em banho de um não solvente para induzir a precipitação do polímero (LIN *et al.*, 2006).

Os tratamentos convencionais para remoção de íons metálicos e corantes a partir de águas residuais incluem muitos processos, tais como precipitação química, tecnologia de membrana, adsorção, troca iônica e processo eletroquímico. Segundo Ströher *et al.* (2012), os PSM podem ser aplicados com bastante eficiência na remoção de cor, reuso de corantes e sal, redução da carga orgânica, recuperação do álcool polivinílico, recuperação do látex e principalmente recuperação e reuso da água.

A adição de nanopartículas inorgânicas na solução polimérica irá proporcionar alterações na sua estrutura morfológica com o aumento da quantidade e do tamanho dos poros na superfície de topo e seção transversal dessas membranas híbridas preservando a sua eficiência na separação do corante.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obter membranas planas microporosas híbridas de poliamida/zinco, visando sua aplicação no tratamento de águas contendo corantes da indústria têxtil.

2.2 Objetivos Específicos

No intuito de se atingir o objetivo geral, é necessário estipular alguns objetivos específicos, que serão os seguintes:

- Adicionar zinco na etapa de preparação das soluções com o intuito de atuar como agente porogênico, para a obtenção das membranas.
- Avaliar a influência do solvente, do polímero, da carga e do sal inorgânico na membrana.
- Caracterizar as membranas do ponto de vista morfológico.
- Avaliar o fluxo de água das membranas obtidas em escala de bancada e o rendimento por meio da separação dos corantes têxteis.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Indústrias Têxteis

As indústrias do ramo têxtil têm significativa importância econômica e social tendo em vista a necessidade da sociedade em vestuários e utilitários variados. Assim sendo, o desenvolvimento dessa infraestrutura produtiva diante da sociedade acarretou na formação de parques industriais, haja vista a alta demanda exigida no mercado interno e externo (FUJITA e JORENTE, 2015).

Dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e da Confeção (Abit) apontam que o setor representa 16,7% dos empregos no país com mais de 24,6 mil unidades produtivas formais em todo o país. Além disso, é uma área de mais de 200 anos que gera muitos negócios e vem solidificando a moda brasileira, que é a maior cadeia têxtil completa do Ocidente. Alguns fatores foram fundamentais para o progresso da indústria têxtil no Brasil, como elevada disponibilidade de matéria-prima básica, abundância de mão-de-obra e mercado consumidor crescente (IEMI, 2018).

Alguns processos que fazem parte desse tipo de indústria, tais como os de desengomagem, enxágue, tingimento, fixação, neutralização e alveijamento requerem a utilização de elevados volumes de água, que corresponde a cerca de 90% dos insumos desse ramo industrial. Como consequência, gerando uma grande quantidade de resíduos que algumas vezes não são tratados de forma adequada (XAVIER, LISBOA e LULA, 2017). A produção têxtil consiste em várias operações como limpeza, desengraxe, lavagem, branqueamento, tingimento e estampagem, o que gera um efluente têxtil de matriz extremamente complexa, contendo muitos componentes químicos, como os corantes, que apresentam resistência à degradação biológica, tornando a remoção da cor do efluente têxtil difícil (ROSA *et al.*, 2019).

Os efluentes têxteis variam em função das inúmeras técnicas, equipamentos, corantes, auxiliares químicos e matérias-primas utilizadas gerando efluentes tóxicos e geralmente não biodegradáveis. Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações no meio aquático, causando toxicidade aguda e crônica nos ecossistemas. Alguns destes corantes são carcinogênicos e/ou mutagênicos. A descarga direta do efluente têxtil colorido nos corpos d'água doce afeta negativamente o aspecto estético, a transparência da água e o teor de oxigênio dissolvido causando danos à biota aquática (LAFI *et al.*, 2018).

3.2 Corantes Têxteis

Segundo Vázquez-Ortega, Laguna e Trgios (2020), corantes são compostos orgânicos sintéticos que se apresentam como substâncias orgânicas insaturadas complexas que absorvem luz, dão cor à região visível e são hidrossolúveis. Enquanto, os pigmentos são insolúveis e permanecem na forma particulada.

Na indústria têxtil os corantes orgânicos são usados para colorir diferentes produtos. Suas estruturas químicas são diversas, incluindo, por exemplo, os corantes azo e nitro, ftalocianina e diarilmetano com propriedades químicas e físicas muito diferentes. (BELPAIRE *et al.*, 2015).

Os corantes são moléculas pequenas que contêm dois componentes principais: o cromóforo (responsáveis pelo tingimento) e os auxocromos que contém (liga o corante à fibra) (SHARMA, SHARMA e SONI, 2021). Existem quatro tipos de ligação para fixação da molécula do corante a fibra: ligações iônicas, pontes de hidrogênio, forças de van der Waals e ligações covalentes.

Os corantes consistem em um conjunto de grupos cromóforos, autocrômicos e estruturas aromáticas conjugadas (anéis de benzeno, antraceno, perileno, entre outros) e podem ser classificados de acordo com a sua aplicação e estrutura química (BENKHAYA, M'RABET e HARFI, 2020). Quanto à sua estrutura são divididos em orgânicos e inorgânicos (antraquinona, azo, entre outros) e de acordo com o modo de fixação, conforme apresentado na Quadro 1. Ao ser aplicado no substrato, o corante se dissolve ou tem sua estrutura cristalina destruída e por meio da adsorção, solvatação, ligação iônica ou covalente é mantido no substrato (COLOUR INDEX, 2023).

Quadro 1: Classificação dos corantes.

Classe de corantes	Característica	Mecanismos de fixação fibra/corante	Aplicação
Ácidos	São solúveis em água e são corantes aniônicos	Ligação iônica, Van der Waals	Nylon, seda, couro e lã
Básicos	Corantes catiônicos	Ligação iônica	Papel e fibras acrílicas
Dispersos	Dispersão coloidal, solubilidade em água baixa	Formação de solução sólida	Acetato e poliéster
Reativos	Contém grupos reativos capazes de formar ligações com as fibras celulósicas.	Ligação covalente	Algodão, lã e celulose

A cuba	Aplicados na forma solúvel reduzida e oxidados para sua forma original do corante sobre a fibra	Fibra precipitada de tinta	Algodão e linho
Diretos	Solúvel em água	H-bond	Algodão e Viscose

Fonte: Adaptado de AKBARI, REMIGI e APTEL, 2002.

Segundo Khatri *et al* (2015), os corantes reativos são usados regularmente na indústria têxtil, devido às suas elevadas propriedades de estabilidade na lavagem, à vasta gama de cores vivas, e à sua versatilidade para diferentes métodos de aplicação. Porém, os efluentes do tingimento de algodão com corantes reativos têm alto poder de poluição e alta demanda de oxigênio, cor e carga de sal. Além disso, os corantes reativos apresentam baixa eficiência de fixação às fibras, causando perdas que são descarregados no efluente de tingimento. (VASCONCELOS, *et al*, 2016).

3.2.1 Corantes Reativos

Os Corantes reativos possuem um ou mais grupos reativos com a capacidade de estabelecer ligações covalentes com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre presentes em substratos, tais como fibras celulósicas (contendo grupo hidroxila), fibras protéicas (com grupos amino, hidroxila e mercaptana) e poliamidas (com grupo amino). A estrutura da molécula do corante reativo pode ser caracterizada por apresentar um sistema cromóforo, um grupo de ligação, um ou mais grupos solubilizantes e um grupo reativo capaz de formar ligações. Os grupos reativos mais comuns são os triazina e vinilsulfona. (KIMURA, *et al.*; 2000). A característica estrutural de uma molécula de corante reativo pode ser apresentada esquematicamente por uma combinação das seguintes unidades:



C – Parte básica da molécula colorida “cromóforo”;

S – Grupo solubilizante;

L – Grupo de ligação que une a parte reativa da molécula a porção solúvel colorida;

R – Grupo reativo;

X – Grupo de saída

Aproximadamente 80 % de todos os corantes reativos apresentam em suas estruturas moleculares o grupamento cromóforo azo (-N=N-). Todos os corantes reativos contêm grupos sulfonato de sódio (-SO₃Na) para solubilização em meio aquoso. Assim, dissolvem em água formando ânion sulfonato colorido e o cátion sódio. Geralmente os grupos imino (-NH-), imino substituído [-N(CH₃)-], amida (-NHCO-), pequena cadeia alifática (-CH₂CH₂-) e sulfona (-SO₂-) são utilizados como grupos de ligação entre a unidade reativa e o cromóforo na molécula do corante.

3.3 Processos de Tratamento de Efluentes com Corantes

Efluentes têxteis contendo corantes são frequentemente muito complexos e requerem tratamento intensivo (BENKHAYA, M'RABET e HARFI, 2020). Na remoção de corantes, podem-se considerar várias técnicas para remover esses contaminantes como: sistemas de sedimentação, filtros mecânicos, coagulação-floculação e sistemas centrífugos. No entanto, esses métodos convencionais podem levar à geração de lodo secundário, alta necessidade de energia e de manutenção frequente (DASGUPTA et al., 2015). Segundo Tavangar et al. (2020), os Processos de Separação por Membranas (PSM), como osmose inversa (OI), nanofiltração (NF) e ultrafiltração (UF) têm sido amplamente adotados devido às suas diversas vantagens como: alta produtividade e seletividade, baixa manutenção e custo, facilidade de operação e compactidade.

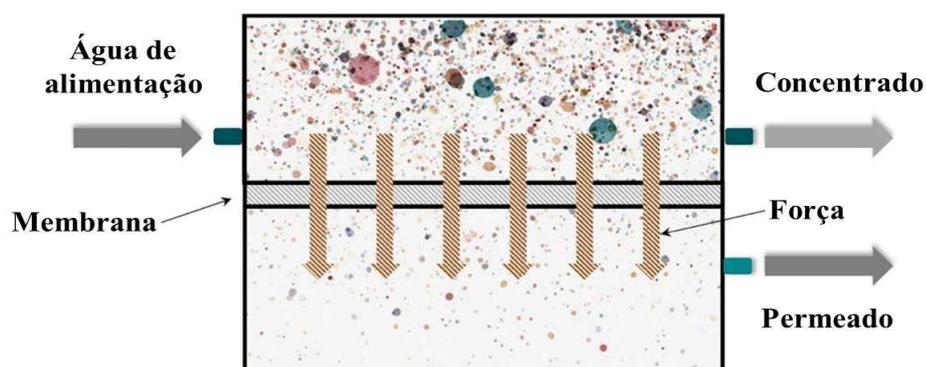
É razoável pensar que os processos filtração de corantes têxteis com membranas de poliamida será problemática, incrustações pesadas são muito prováveis porque os corantes serão fixados às fibras por ligações químicas; e é altamente provável que essa incrustação seja irreversível. Em todos os casos, a exaustão é dependente do pH, concentração, temperatura, classe do corante e agente porogênico (AKBARI, REMIGY e APTEL 2002)

3.4 Processos de Separação por Membranas (PSM)

As membranas são classicamente definidas como barreiras semipermeáveis capazes de separar duas (ou mais) fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de espécies químicas presentes na solução, conforme visualizado na Figura 1. Esta barreira pode ser de origem orgânica ou inorgânica, simples ou composta e apresenta-se na forma de película (MULDER, 1996).

Segundo Nagy (2019), membrana é uma camada sólida, fina e com estrutura específica que pode dificultar o transporte de penetrantes induzindo sua separação. A seletividade e a taxa de permeação de uma membrana são determinadas principalmente por sua estrutura, tamanho dos poros e propriedades físico-químicas do material da membrana.

Figura 1: Mecanismo de transporte da membrana.

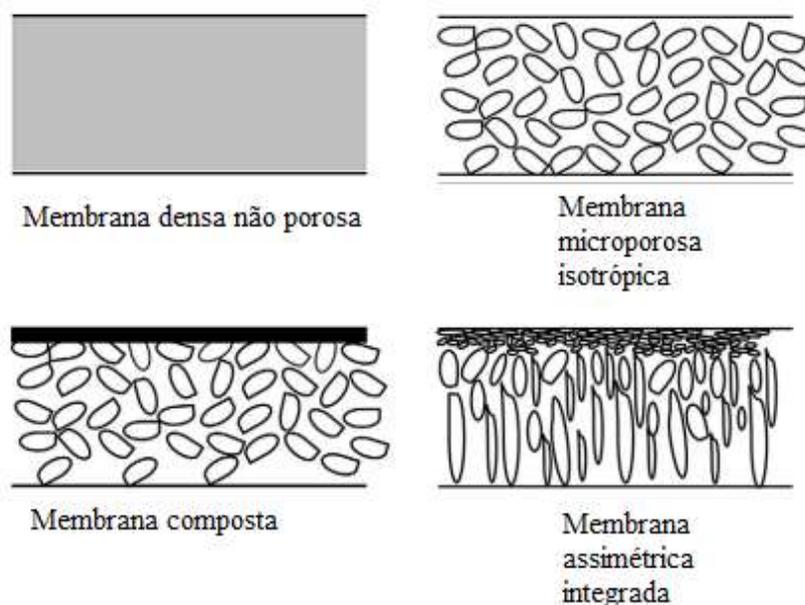


Fonte: LI *et al.*, 2021.

3.5 Tipos de Membranas

As membranas podem ser classificadas de acordo com a sua natureza química em naturais ou sintéticas, podendo tanto as membranas naturais quanto às sintéticas, apresentarem uma estrutura porosa ou densa. As membranas são caracterizadas como membranas anisotrópicas, caso as mesmas apresentem uma superfície com pequenos poros e logo abaixo apresente também outra superfície com poros maiores, podendo também ser integrais ou compostas dependendo do material que as constituam. As membranas que são caracterizadas como sendo isotrópicas apresentaram as mesmas estruturas em suas seções transversais e longitudinais, as quais podem ser classificadas como porosas ou densas (JOSE, KAPPEN e ALAGAR, 2018). Na Figura 2 encontra-se ilustrado o modelo da morfologia das membranas.

Figura 2: Modelo esquemático da morfologia das membranas.



Fonte: ASAD, SAMEOTO e SADRZADEH, 2020.

3.6 Preparo de Membranas

Existem inúmeras técnicas para a fabricação de membranas sintéticas, como sinterização, estiramento, *track-etching* e a inversão de fases (MULDER, 1996). A técnica de inversão de fases é o método mais comum para produção de membranas poliméricas, e baseia-se na separação de um sistema inicialmente homogêneo em duas fases distintas, que consiste de polímero, solvente e eventualmente outros aditivos. A fase sólida ou fase rica em polímero dará origem à matriz da membrana, enquanto a fase líquida, rica em solvente ou fase pobre em polímero dará origem aos poros (FIGOLI, SIMONE e DRIOLI, 2015).

3.6.1 Técnica de Inversão de Fases

A inversão de fases é uma técnica versátil, muito utilizada para formar filme fino de polímero. É um processo no qual uma solução de polímero (em solvente), que é responsável por formar a matriz da membrana, é transformada de uma única fase para um sistema bifásico. Sistema este que consiste em uma fase sólida de polímero (estrutura da membrana) e uma fase líquida (baixa concentração polimérica) que dá origem aos poros (KAUSAR, 2017).

O processo de inversão de fases converte um polímero da fase líquida para a fase sólida de forma controlada, sendo a principal técnica de preparo de membranas microporosas poliméricas, porosas e não-porosas (GOHIL e CHOURDHURY, 2019). A inversão de fases pode ser feita utilizando alguns métodos, tais como: precipitação térmica, precipitação por evaporação de solvente, precipitação pela presença de vapores de não solvente e precipitação por imersão, que é o método utilizado neste trabalho.

3.6.2 *Precipitação térmica*

Processo utilizado quando determinados polímeros não são solúveis em solvente. No processo é aplicada, uma temperatura elevada (superior a 200 °C) dissolvendo assim, os polímeros formando uma solução homogênea. Logo após, um processo simples de resfriamento induz a separação de fase de solução, na qual a fase rica em polímero e a fase pobre em polímero formam a matriz da membrana e os poros, respectivamente (FANG *et al.*, 2021).

3.6.3 *Precipitação por evaporação de solvente*

Um sistema de evaporação consiste em polímero não solvente em que o solvente e o não solvente são miscíveis, sendo o não solvente menos volátil que o solvente. Quando o solvente for evaporando, a concentração de polímero na solução aumentará até que a precipitação ocorra, devido à presença do não solvente (DELGADO-RANGEL *et al.*, 2020).

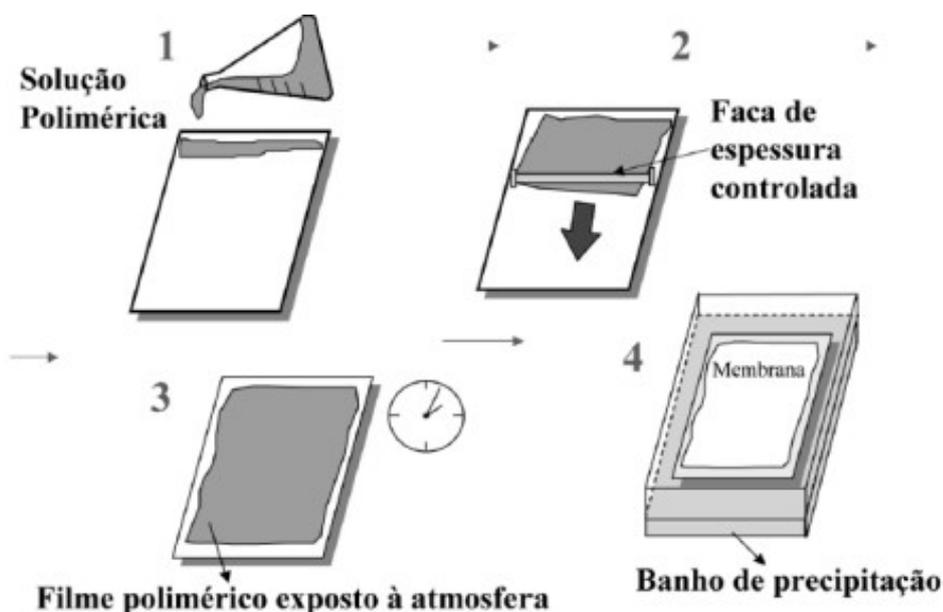
3.6.3.1 *Precipitação pela presença de vapores de não solvente*

Nesse processo um polímero é colapsado de uma solução homogênea para formar uma fina película após ser exposto a um não solvente, o método é amplamente adotado para fabricar membranas poliméricas porosas. Como o desempenho da separação por membrana é fortemente dependente da microestrutura do polímero, a força motriz e complexa cinética de transporte determinam, em última análise, as estruturas da membrana formadas durante este processo (TANG *et al.*, 2020).

3.6.3.2 Precipitação por imersão

No método de precipitação por imersão, a solução é depositada sobre uma placa de vidro, moldada até formar um filme e, posteriormente, imersa num banho de não solvente, geralmente água destilada. Para o polímero, esse processo ocorre por meio de cinco etapas: preparação de uma solução polimérica, deposição da solução formando um filme fino sobre a placa de vidro, imersão do filme polimérico em um banho de precipitação, remoção do solvente residual presente na matriz polimérica formada e secagem da membrana, conforme apresentada na Figura 3. A precipitação ocorre porque o solvente é trocado por um não solvente na solução polimérica (GOHIL e CHOUDHURY, 2019; ANADÃO, 2010).

Figura 3: Etapas da formação de membranas por precipitação por imersão.



Fonte: HABERT, BORGES e NÓBREGA, 2006.

3.7 Materiais Poliméricos e Híbridos

Os materiais ou compostos híbridos combinam pelo menos dois materiais quimicamente diferentes em um novo material de forma que as propriedades finais resultam da combinação e o composto resultante é o chamado material híbrido orgânico/inorgânico (LEIMHOFER *et al.*, 2017). Os nanocompósitos poliméricos resultam da combinação de material polimérico (fase matriz) e de um material inorgânico (fase dispersa) e tem pelo menos uma de suas dimensões na faixa nanométrica, no qual materiais na fase de reforço

fazem com que o material possua melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, ópticas, entre outras (SANTA ANA e MORAES, 2020).

A adição de pequenas quantidades de determinado composto inorgânico ao composto orgânico, no caso o polímero, causa algumas melhorias no material como: propriedades de barreira, resistência à chama, estabilidade térmica, resistência mecânica e resistência à degradação ambiental (SANTA ANA e MORAES, 2020).

Para formação de membranas orgânicas, na maioria das vezes, são utilizados polímeros, como acetato de celulose, poliamida (PA), polieterimidias (PEI), poliimida (PI), polissulfona (PS) e poli (éter) sulfona (PES). Eles podem ser simétricos (por exemplo, membranas de acetato de celulose e poliimida, geralmente possuem estrutura simétrica) ou assimétricos (como compósitos de filme fino, fabricados de poliamidas ou poli (éter) sulfona (AGBOOLA et al., 2020). Já as membranas inorgânicas consistem em membranas cerâmicas, metálicas e à base de carbono

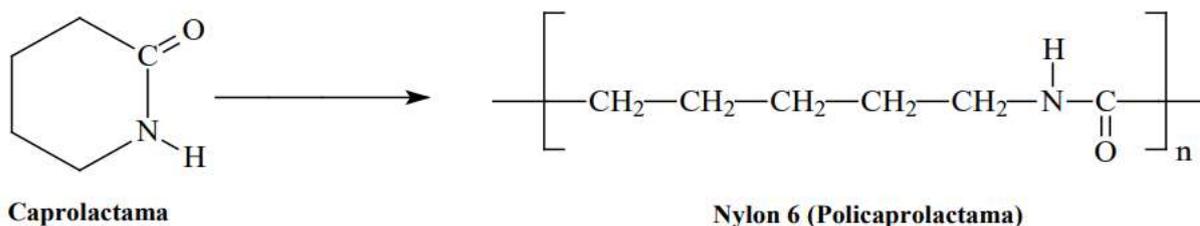
3.7.1 Poliamidas

Poliamidas (PA) são materiais de macromoléculas com alto desempenho e baixo custo, normalmente são sintetizados pela condensação de uma diamina e um diácido. Vários tipos de PAs foram estudados e cada tipo é frequentemente identificado por um número (MALLAKPOUR e BEHRANVAND, 2016).

Segundo Huang et al. (2008), poliamidas são termoplásticos semicristalinos que tem boa resistência mecânica e química e que podem ser conhecidos como nylon. Em geral, as poliamidas podem ser classificadas em dois tipos: XY e Z. Em que no tipo XY, o X se refere ao número de átomos de carbono na diamina monômero, enquanto Y representa o número de átomos de carbono no monômero diácido (poliamida 6,6). Enquanto no tipo Z, o Z se refere ao número de átomos de carbono no monômero (poliamida 6) (DEOPURA, 2008). As poliamidas 6 e poliamidas 6,6, apresentam estrutura linear e conformação das cadeias em zigue-zague, com ligações de hidrogênio entre os grupos funcionais.

As poliamidas podem ser utilizadas em matrizes de nanocompósitos, os quais podem apresentar propriedades importantes tais como: propriedades de barreira, propriedades térmicas entre outras (LEITE *et al.*, 2009). A poliamida 6 pode ser obtida através da quebra do anel e polimerização da caprolactama, uma amida interna, conforme ilustrado na Figura 4 (PAINTER *et al.*, 1996).

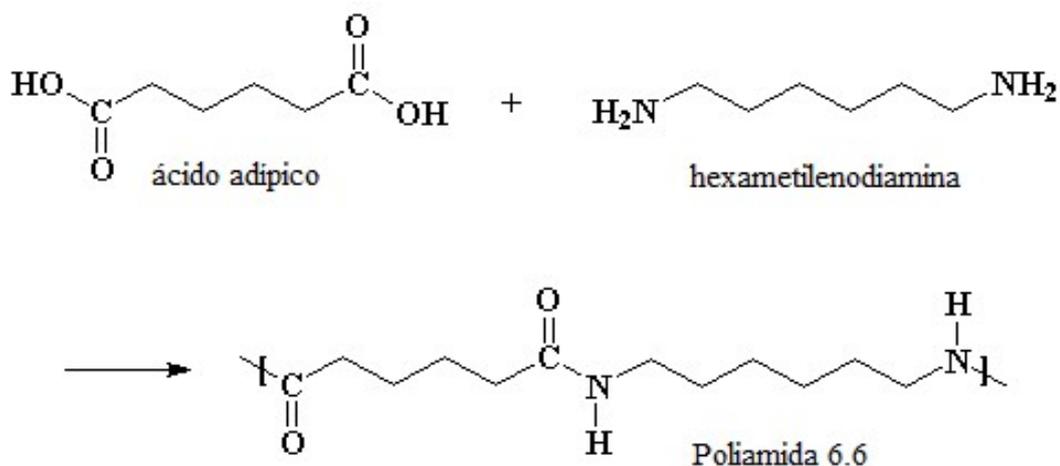
Figura 4: Reação química para a obtenção da poliamida 6.



Fonte: PAINT *et al.*, 1996.

A poliamida66 é obtida através da síntese do ácido adípico e do hexametileno diamina. O aquecimento da mistura dos dois compostos leva a eliminação de uma molécula de água entre um grupo amina e um grupo carboxílico e a formação de uma amida, conforme visualizado na Figura 5. Esta reação se repete inúmeras vezes formando um polímero de cadeia longa (DOEPURA, 2008).

Figura 5: Polimerização da PA6,6.



Fonte: MANO, 1991.

3.7.2 Zinco

O Zinco é um metal cristalino de baixo custo e boa estabilidade química, facilmente encontrado na natureza, com densidade de $7,11 \text{ g.cm}^{-3}$ a 20°C , além disso, é um metal de transição com número atômico 30 e massa atômica de 65,38 (MAPELLI, MALFATTI e OLIVEIRA, 2014).

O metal zinco pode ser extraído de diversos minerais, sendo a calamina (silicato que contém Zinco), a blenda de Zinco e a smithsonita (carbonato de Zinco - ZnCO_3) alguns dos

minérios de interesse. A obtenção de zinco metálico a partir do sulfeto de zinco é iniciada pela ustulação do minério, processo químico utilizado na metalurgia que consiste em aquecer um sulfeto na presença de gás de oxigênio, conhecido também como "queima de sulfeto", geralmente aplicado para obtenção de metais como: chumbo, cobre, prata, zinco e mercúrio, em minérios com teor elevado de enxofre, antimônio e arsênio. Embora a rota pirometalúrgica seja utilizada em larga escala, pode-se obter zinco através da eletrólise de seus sais, sendo este um processo mais caro que o citado anteriormente (NETO, 2021).

Praticamente o único estado de oxidação que apresenta é $2+$ e reage com ácidos não oxidantes passando para o estado de oxidação $2+$ e liberando hidrogênio, e pode dissolver-se em bases e ácido acético, além de possuir um ponto de mínima solubilidade na faixa de pH entre 8,0 e 8,5 e em presença de umidade, forma uma capa superficial de óxido ou carbonato básico que isola o metal e o protege da corrosão (CAVALCANTI, 2012).

As principais vantagens de usar Zn^{+2} são que ele pode ser convenientemente dosado, a disponibilidade do metal Zn^{+2} , a geração Zn^{+2} é barata e tem eliminação mínima de resíduos e é considerado um metal de caráter anfótero (AZIZ e KASONGO, 2019). Além do mais, o Zn^{+2} pode ser potencialmente usado como anti-incrustante para água salobra de alimentação.

Em particular, os compostos de zinco têm se mostrado eficientes agentes antimicrobianos e, ainda, têm despertado interesse devido algumas propriedades multifuncionais e características importantes, como o efeito fotocatalítico, a sua atoxicidade em concentrações relativamente elevadas e o seu baixo custo (CAPELEZZO *et al.*, 2018).

Revestimentos compósitos de zinco têm sido testados como uma alternativa aos revestimentos de zinco puro. A adição de nanopartículas cerâmicas ou poliméricas aos revestimentos de zinco tem mostrado resultados satisfatórios, quanto à resistência à corrosão e ao desgaste em comparação aos revestimentos de zinco puro (MALFATTI *et al.*, 2005).

3.8 Membranas Poliméricas e Híbridas

Segundo Wang *et al.* (2018) membranas poliméricas aplicadas na ultrafiltração de polivinilideno e polissulfona tem como característica: fraca hidrofilicidade, fraca capacidade anti-incrustação e baixa propriedade anti-compactação. A utilização de nanomateriais como vários tipos de óxidos de metal (óxido de zinco- ZnO , dióxido de silício - SiO_2 , dióxido de titânio- TiO_2 , e di-hidróxido de magnésio- $Mg(OH)_2$) tem objetivo aumentar as propriedades anti-incrustantes e hidrofílicas das membranas.

As membranas de poliamida apresentam uma microestrutura superficial densa, estabilidade química e propriedades como alta seletividade e permeabilidade, são resistentes a ataques biológicos, opera em faixa de pH variada (entre 4 e 11) e podem ser aplicadas em sistemas de alta pressão, além de possuir características hidrofílicas (MUDER, 1996).

Para nanofiltração utilizam-se membranas comerciais que geralmente são à base de poliamida de compósito de filme fino e polimerização interfacial. Elas são desenvolvidas pela incorporação de nanopartículas em uma densa camada de poliamida para permitir uma maior formação de poros e, conseqüentemente, maior permeação de água (LI *et al.*, 2021).

Os nanomateriais inorgânicos têm sido amplamente explorados para desenvolver membranas de nanocompósitos devido às suas vantagens de efeitos sinérgicos entre a matriz polimérica, facilidade de fabricação da membrana e formação de uma camada de pele relativamente fina (REZAKAZEMI *et al.*, 2017; TAVANGAR *et al.*, 2020).

Ajustando os parâmetros de polimerização interfacial (IP) como monômeros reativos, concentração de monômero, nanopreenchimentos como aditivos, e temperatura e tempo de reação, é possível ajustar o desempenho da membrana em que atendam ao padrão desejado. Entre eles, por meio da incorporação de nanopartículas (NPs) durante o processo de IP, tanto o substrato quanto a camada fina ativa podem ser modificados aumentando a porosidade, melhorando a hidrofílicidade e diminuindo o efeito de polarização de concentração interna (AMINI *et al.*, 2020).

3.9 Estado da Arte

Akbari, Remigy e Aptel (2002) prepararam membranas de nanofiltração de poliamida para aplicação de sete corantes em uma membrana de Desal 5DK, onde foram observados efeitos da concentração, pH e sal no fluxo e retenção. A membrana reteve os corantes de alto peso molecular relativo (como vermelho direto 80 ou amarelo direto 8) próximo a 100%. Para corantes aniônicos como laranja ácido 10 ou vermelho ácido 4, a natureza anfotérica da poliamida explica a retenção mais baixa em pH 3 do que 6. Esse efeito foi mais pronunciado e revertido para o azul básico 3, um corante catiônico. A membrana é sensível à incrustação, uma vez que a maioria dos corantes são usados para tingimento de têxteis de poliamida. Além disso, a presença de sal levou a uma redução adicional do fluxo.

Mo *et al.*, estudaram cinco diferentes tipos de soluções aquosas de corantes, nos quais foram tratados com membranas compostas de poliamida (PA) de nanofiltração (NF) para obter informações básicas sobre o reuso de águas residuais de tingimento. A separação de

corantes pela membrana NF/PA parece ser um bom processo para a remoção efetiva de corantes de águas residuais de tingimento. A extensão da separação dos corantes pela membrana foi de quase 100% para todos os corantes utilizados, produzindo água incolor. Ao tingir artificialmente águas residuais e usados como solução de alimentação para o processo de separação por membrana, a eficiência da separação acabou sendo boa, especialmente quando um dos coagulantes químicos, o alume, foi usado para o pré-tratamento do efluente do tingimento artificial. Cerca de 20% de melhoria de fluxo foi obtido pelo pré-tratamento do efluente.

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) e Nanopartículas (NPs) de ZnO. 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.

Han *et al.* (2016) avaliaram membranas híbridas de $Mg(OH)_2$ /PES (hidróxido de magnésio / polietersulfona) preparadas pelo método de inversão de fase. O destaque deste método é que ele proporciona distribuição uniforme de Mg^{+2} em nível atômico na solução de fundição. As análises SEM, XPS e BET foram realizadas para caracterizar as membranas, e as propriedades de ultrafiltração foram investigadas e comparadas. Os resultados indicaram que todo o desempenho testado das membranas PES foi geralmente melhorado pela existência de $Mg(OH)_2$. Além disso, com o aumento de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, a hidrofiliabilidade da superfície, a porosidade e o fluxo de permeação melhoraram proporcionalmente, enquanto a taxa de retenção e a propriedade anti-incrustação aumentaram primeiro e depois diminuíram. Os autores sugerem que esta pesquisa proporcionará uma nova linha para a preparação de membranas orgânico-inorgânicas homogêneas.

Zhao *et al.* (2016), prepararam membranas de ultrafiltração de poli(éter sulfona) (PES) aprisionadas em camada dupla de hidróxido (LDH) Zn-Al com quatro porcentagens de peso diferentes, 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0%, foram preparadas por um método de inversão de fase. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e ângulo de contato (CA), teor de água, porosidade, tamanho médio dos poros, resistência mecânica foram utilizados para avaliar a estrutura morfológica e as propriedades físicas e químicas das membranas. Os resultados mostram que ocorreu mudança significativa na morfologia da membrana e que melhor hidrofiliabilidade, permeabilidade à água, e a capacidade

anti-incrustante também foram alcançadas para as membranas PES/LDH quando uma quantidade adequada de LDH foi usada.

Dinari *et al.* (2018), analisaram nanocompósitos (NCs) de poliamida aromática (PA) introduzindo ZnO, 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), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e termogravimetria (TG). Imagens de MET mostraram que as partículas de ZnO estavam dispersas homogeneamente 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.

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.

Aziz e Kasongo (2019), analisaram o uso de íons Zn^{2+} como anti-incrustantes em termos de viabilidade no tratamento de água salobra, uma vez que na costa oeste da África do Sul há abundância de água subterrânea salobra. Os sistemas de membrana de osmose inversa são usados para tornar a água do poço fresca. Infelizmente, os sais que são removidos da água, precipitam na superfície da membrana, diminuindo assim a eficiência geral do processo. Os testes experimentais foram conduzidos em uma unidade de escala de bancada, seguida de uma planta piloto a partir daí. Três membranas comerciais foram expostas à incrustação natural de água subterrânea. O primeiro, tratamento anti-incrustante comercial, o segundo, tratamento anti-incrustante com íons Zn^{2+} e o terceiro, não tratado. Os resultados, após um período de cerca de 5 meses, ilustram que o fluxo das membranas tratadas com íons comerciais ($32,78 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) e zinco ($30,80 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) foi maior do que o fluxo de membrana não tratada ($25,56 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), que diminuiu continuamente.

Wang *et al.* (2019), adicionaram estruturas metal-orgânicas (MOFs) em membranas como forma de melhorar o fluxo de água sem comprometer a seletividade. Melhorando o desempenho dos processos de osmose reversa (RO) devido às suas propriedades físicas e

químicas, como estrutura de porosidade e alta compatibilidade com o polímero matriz. As partículas de ZIF-8 com diferentes tamanhos médios (50, 150 e 400 nm) foram sintetizadas e incorporadas à solução de monômero orgânico para fabricar membranas TFN para dessalinização de água para investigar o desempenho da membrana alterado pelo tamanho do nanomaterial. Os resultados da pesquisa ilustraram que a membrana TFN compreendendo ZIF-8 com tamanho de partícula de 50 nm teve o melhor desempenho devido a maior dispersão na camada de poliamida, revelando a importância do tamanho de partícula de MOFs em investigações posteriores de membranas TFN incorporadas por MOFs.

Beluci et al., (2019), associaram o processo de coagulação/floculação (CF), utilizando extrato salino de sementes de *Moringa oleifera* e subsequentemente ultrafiltração (UF) em membranas modificadas com TiO₂, para remover o corante preto 5 reativo da solução aquosa. A eficiência do processo híbrido foi medida pela remoção da concentração de corante, cor aparente e parâmetros de incrustação. A eficiência dos processos, quando aplicados separadamente, foi baixa. Porém, após a CF e posteriormente a filtração em TiO₂-membrana modificada ambos os parâmetros avaliados (concentração de corante, cor aparente) atingiram 100% da taxa de remoção. As membranas modificadas melhoraram substancialmente os fluxos de permeado, por exemplo, após a CF, o fluxo de corante para a membrana modificada aumentou cerca de 49% em comparação com o fluxo na membrana original. De acordo com esses resultados, a combinação de métodos foi capaz de remover efetivamente o corante, além de melhorar os fluxos de permeado e manter os níveis de incrustação em níveis baixos.

Sun *et al.* (2019), sintetizaram membranas via separação de fases induzida por não solvente (NIPS) o poli(m-fenileno isoftalamida) (PMIA) embutida em óxido de zinco (ZnO) para uso na ultrafiltração híbrida (UF). Foram realizados testes de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), microscopia de força atômica (MFA), analisador gravimétrico térmico (TGA), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), porômetro de fluxo capilar (CPF), ensaio mecânico e fluxo de água pura (PWF) para caracterização das membranas. O EDX, FTIR e TGA indicaram a presença de ZnO na matriz polimérica. A estabilidade térmica e as propriedades mecânicas das membranas modificadas foram aumentadas. Finalmente, a membrana híbrida foi utilizada no tratamento de efluentes brancos da fabricação de papel e apresentou boa separação e alto fluxo de água. As grandes propriedades das membranas de ultrafiltração PMIA indicam seu potencial para excelente desempenho em aplicações industriais.

Amini *et al.* (2020), obtiveram a membrana de nanocompósito de poliamida (PA)/óxido de zinco (ZnO). O método de polimerização interfacial foi usado para preparar membranas de nanocompósitos de filme fino (TFN) para aplicação de osmose direta. O efeito das partículas de ZnO nas estruturas e composições químicas das membranas sintetizadas foi estudado usando FTIR, microscópio de força atômica (MFA) e MEV. Além disso, o desempenho das membranas fabricadas (fluxo de água) e a hidrofiliabilidade foram investigados. Resultados experimentais destacam que o fluxo de água das membranas preparadas aumentou notavelmente após a adição de partículas de ZnO.

Mutharasi, *et al.* (2020), sintetizaram hidróxido duplo de zinco-alumínio (LDH) para fabricar membranas com características hidrofílicas e fotocatalíticas superiores. A membrana contendo 0,4% em peso de LDH na camada de PA apresentou hidrofiliabilidade melhorada (menor ângulo de contato com a água), com recuperação de fluxo de 80% após filtração de longa duração. O LDH possui potencial para ajustar as propriedades de membranas de UF e NF a serem utilizadas no tratamento de efluentes industriais.

David, Karunanithi, e Fathima, (2020), estudaram novas propriedades de membranas de filtração nanofibras misturadas com queratina-poliamida para o tratamento de efluentes contendo corantes. As membranas fabricadas de poliamida pura e poliamida alterada com queratina foram caracterizadas e comparadas quanto às suas propriedades. Os efeitos do pH da solução, concentração do corante, fluxo da membrana e capacidade da membrana foram examinados. Em pH 2, a eficiência de remoção de corante das membranas combinadas foi de 100, 99, 98, 90 e 83% para concentrações de corante de 100, 200, 250, 300 e 400 ppm, respectivamente. A membrana de mistura de queratina-poliamida exibiu melhores propriedades em todos os aspectos. Os resultados desta presente investigação indicam que a presença de queratina em membranas de filtração é promissora para a remoção de corantes dos efluentes.

Aghili *et al.* (2021), analisaram UiO-66-NH₂ de tamanho ultrapequeno à base de gel, uma estrutura orgânica de metal de zircônio (Zr-MOF), incorporado na camada de poliamida (PA) para formar uma membrana de nanocompósito de filme fino (TFN). Os resultados da caracterização revelaram que as membranas de TFN tinham uma estrutura contínua e uma superfície superhidrofílica, com ângulo de contato abaixo de 11°. As membranas mostraram ter um bom desempenho no fracionamento corante/sal. Além disso, a membrana teve um bom desempenho anti-incrustante com recuperação de fluxo de 88%. Assim, a membrana preparada tem potencial para o tratamento de águas residuais contendo corantes.

Bilici *et al.* (2021), sintetizaram uma nova membrana composta de poliétersulfona (PES) incorporada com duas diferentes ftalocianinas de zinco (ZnPc), fabricada através da abordagem de inversão de fase. Três concentrações diferentes de ftalocianinas de zinco (0,5, 1,0 e 2,0% em peso) foram misturadas à membrana PES. A morfologia e o desempenho das membranas compostas fabricadas foram sistematicamente estudados por MEV com mapeamento de espectroscopia de raios-X dispersiva de energia (EDS), MFA, medição de porosidade, ângulo de contato com água, anti-incrustante e rejeição. A membrana PES original mostrou a menor taxa de recuperação de fluxo (FRR, 71,89%) contra BSA, enquanto as membranas totalmente compostas mostraram propriedades anti-incrustantes promissoras. A FRR aumentou até 97,44% e 89,06% para membranas compostas TI-ZnPc 2,0% em peso e DP-ZnPc 2,0% em peso, respectivamente. Os resultados mostraram que a fotolimpeza foi muito eficaz para recuperar o fluxo da membrana.

Zaho *et al.* (2021), estudaram a construção de uma camada intermediária entre o substrato poroso e o filme de poliamida (PA) como estratégia eficaz para superar o *trade-off* onipresente entre permeabilidade e seletividade, que são propriedades importantes para o desempenho da nanofiltração. Neste estudo, um método de síntese interfacial assistido por poli(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS) foi proposto para fabricar uma camada intermediária de imidazolato zeolítico-8 (ZIF-8) entre o filme de PA e a membrana microporosa de poli(éter sulfona) (PES). A superfície da membrana de PES carregada com ZIF-8 tornou-se mais lisa e carregada negativamente, proporcionando melhores condições para a polimerização interfacial para formar um filme de PA fino e sem defeitos. A permeabilidade à água pura da membrana de TFC contendo intercamadas de ZIF-8 modificado foi de $9,6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, o dobro da membrana de TFC original. A introdução da intercamadas de ZIF-8 por meio do método de síntese interfacial assistida por PSS foi uma técnica promissora para fabricar membrana de NF de alto desempenho para tratamento de água.

Ramos *et al.* (2021), fizeram uma análise crítica sobre os processos alternativos avaliados para tratamento de efluentes gerados por fábricas do setor têxtil brasileiro, importante segmento industrial deste país. Os efluentes da indústria têxtil são altamente prejudiciais ao meio ambiente quando são descartados em seu estado bruto, pois podem conter corantes, tensoativos e outros compostos dissolvidos que afetam negativamente os ecossistemas aquáticos. Com base na baixa biodegradabilidade dos efluentes têxteis, processos físico-químicos (por exemplo, coagulação-floculação) são normalmente indicados e eventualmente combinados com tratamento biológico, que é aplicado em larga escala devido

aos custos mais baixos. No entanto, os processos convencionais apresentam limitações, das quais se pode destacar a baixa remoção de cor e formação de lodo residual. Verificou-se que os processos oxidativos avançados (POAs), como a eletrooxidação, foto-Fenton e Fenton clássica oxidação têm sido os mais eficazes na redução da cor (média acima de 90%) e da matéria orgânica (média acima de 78%) desses efluentes. Além disso, a coagulação-floculação com insumos de origem vegetal, a eletrocoagulação e os sistemas bacterianos não convencionais são alternativas que também têm se mostrado bastante eficientes. Analisando as características dos efluentes secundários dos sistemas biológicos normalmente utilizados no tratamento de efluentes têxteis, observou-se que alguns ainda apresentam concentrações relevantes de poluentes. Portanto, os POAs também foram avaliados como uma etapa de polimento para tratá-los, que foram eficazes para atender aos órgãos ambientais brasileiros para seu descarte em corpos d'água. Alguns trabalhos descrevem a possibilidade de reaproveitamento dos efluentes tratados, mostrando que muitos dos processos alternativos também são promissores nesse sentido.

Beby *et al.* (2022), revisam a importância da nanotecnologia e sua aplicação em quase todos os campos da ciência e tecnologia. Ao mesmo tempo, também ajuda a encontrar a solução para vários problemas relacionados ao meio ambiente, especialmente a contaminação da água. Os nanomateriais têm muitas vantagens sobre os materiais convencionais, como alta área superficial, química polar e não polar, biodegradação controlada e ajustável por tamanho, mais fácil, o que os torna candidatos ideais para remediação de água e também ambiental. Aqui, são revisadas as aplicações de nanomateriais não-carbono, como hidróxidos duplos em camadas, nanopartículas de magnetita de óxido de ferro, compósitos de nanopolímeros, nanomateriais de óxido metálico e nanomembranas/fibras em água contaminada com metais pesados e remediação ambiental. Esses nanomateriais sem carbono, devido à sua química única ajustável e tamanho pequeno, têm maiores potenciais para aplicações de remediação de água e meio ambiente.

Jun *et al.* (2022), estudaram as condições de resistência a ácidos de membranas de poliamida usando sete tipos de membranas de poliamida fabricadas manualmente por meio de polimerização interfacial. Uma solução de ácido sulfúrico a 15% em peso foi usada como efluente modelo do processo de fundição para investigar o efeito da solução ácida nas propriedades físicas e químicas das membranas. A síntese bem sucedida da camada de poliamida na camada de suporte de polissulfona foi confirmada pelas mudanças na hidrofobicidade e na carga da superfície da membrana usando um analisador de ângulo de contato e um espectrofotômetro de dispersão de luz eletroforética, respectivamente. De acordo

com as caracterizações de superfície e propriedades de permeação das membranas de poliamida, cada resultado apresentou uma alta correlação em termos de ordem de estabilidade ácida. Através da caracterização experimental e estudo teórico, demonstramos a tendência de estabilidade ácida de várias membranas de poliamida e propusemos uma condição importante para a estabilidade ácida.

Kacprzyńska-Gołacka *et al.* (2023), analisaram que membranas poliméricas desempenham um papel importante em vários processos de filtração. A modificação da superfície de uma membrana de poliamida por revestimentos de Zn e ZnO de um componente e revestimentos de Zn/ZnO de dois componentes é apresentada neste trabalho. A caracterização da estrutura e morfologia da superfície foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Além disso, medições de rugosidade superficial e molhabilidade também foram feitas. Para verificar a atividade antibacteriana, as duas cepas representativas de bactérias *Escherichia coli* (Gram-negativas) e *Staphylococcus aureus* (Gram-positivo). Os testes de filtração mostraram que as membranas de poliamida cobertas com três tipos de revestimentos, revestimentos de Zn de um componente, revestimentos de ZnO e revestimentos de Zn/ZnO de dois componentes apresentaram propriedades semelhantes.

Diante do exposto, o método de imersão-precipitação por meio da técnica de inversão de fases é amplamente utilizado na formação e obtenção de membranas planas. Segundo os autores, a adição de cargas inorgânicas, bem como, a utilização de outra matriz polimérica no polímero base, propiciam mudanças morfológicas das membranas. Pode-se verificar por meio dos trabalhos expostos, que um maior percentual de aditivos favorece a obtenção de membranas com um maior fluxo permeado, devido a um aumento na porosidade e no diâmetro médio dos poros obtidos. Além disso, a utilização destes aditivos proporciona o tratamento de efluentes com diversos contaminantes presentes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Poliamida

A matriz polimérica utilizada foi obtida a partir da fibra sintética de poliamida (PA), Figura 6, proveniente de resíduos descartados de uma indústria produtora de fios de *nylon* para reforço de pneus e produtos de borracha. O material polimérico foi disponibilizado por uma indústria localizada em Camaçari – BA. Tal material foi escolhido como forma de reaproveitamento de um resíduo que seria descartado pela indústria, sendo assim uma alternativa que recolocaria esse descarte na cadeia industrial, na produção de membranas com a diminuição dos custos da produção desta, já que será utilizado um material descartado.

Figura 6: resíduos de Fibra de Poliamida 66.



Fonte: Autoria própria (2022).

4.1.2 Ácido Fórmico

O ácido fórmico (CH_2O_2) 37% P.A./ACS e massa molar de $46,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ foi o solvente orgânico forte utilizado para dissolver a matriz polimérica e obter as membranas poliméricas e híbridas, da Vetec Produtos Para Laboratório Ltda.

4.1.3 Zinco

O Zinco (Zn) será o material metálico utilizado para a preparação das membranas híbridas, o mesmo possui massa molar de $65,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e encontra-se na forma de pó cinza, da Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

4.1.4 Cloreto de Magnésio

O composto inorgânico salino utilizado como agente porogênico será o cloreto de magnésio P.A., sólido cristalino incolor, de fórmula química $MgCl$, massa molar de $95,211 \text{ g.mol}^{-1}$, fabricado pela Vetec Produtos Para Laboratório Ltda.

4.1.5 Corante têxtil

O corante utilizado na pesquisa foi Texfast Escarlater F-4BL da TDC Brasil Corantes e Pigmentos LTDA (Figura 7), caracterizado por ser um corante reativo. Esses corantes reativos são amplamente empregados nas indústrias têxteis para colorir fibras de celulose e algodão.

A utilização desses corantes possibilita a obtenção de tons vermelhos com um brilho notável, uma distribuição uniforme de cor e uma solidez excelente. Ao finalizar o processo de tingimento, estima-se que em média 70 a 80% do corante seja fixado no substrato, enquanto o restante consiste em corante não fixado ou hidrolisado. Para alcançar uma solidez adequada no tingimento, é essencial eliminar completamente o corante hidrolisado, o que é realizado por meio de enxágue e ensaboamento com a assistência de um detergente.

Figura 7: Corante reativo utilizado.



Fonte: Autoria própria (2023).

4.2 Preparação das Membranas por Inersão de Fases

As membranas foram preparadas no Laboratório de Pesquisa e Ciências Ambientais do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba - LAPECA/DESA/CCT/UEPB. Inicialmente, o Cloreto de Magnésio ($MgCl_2$ - sal inorgânico) e o Zinco (Zn) foram colocados na estufa, por 24h, a uma temperatura de $80^\circ C$, para retirar a umidade e, posteriormente, foram armazenados em um dessecador. Na preparação das membranas, esses materiais foram retirados do dessecador e, com o auxílio de almofariz e pistilo, macerados (Figura 8), com o intuito de diminuir a granulometria desses sólidos, facilitando assim sua dissolução no solvente, o ácido fórmico (CH_2O_2).

Figura 8: almofariz com pistilo e Zn.



Fonte: Autoria própria, 2022.

Em todas as soluções foram adicionadas 10% de $MgCl_2$ em relação a quantidade de sólidos presentes, sendo elas: a PA pura, a PA/1% Zn, PA/3% Zn e PA/5% Zn, conforme descrição na Tabela 1. As quantidades baseadas na literatura, estipulando com 20% de sólidos e 80% do solvente, ácido fórmico (CH_2O_2). As preparações das soluções contendo as fibras de poliamida ocorreram de forma gradual e lenta para evitar a formação de aglomerados, auxiliada por agitadores magnéticos na temperatura ambiente e por um período suficiente para dissolver os materiais presentes nas soluções, conforme Figura 9.

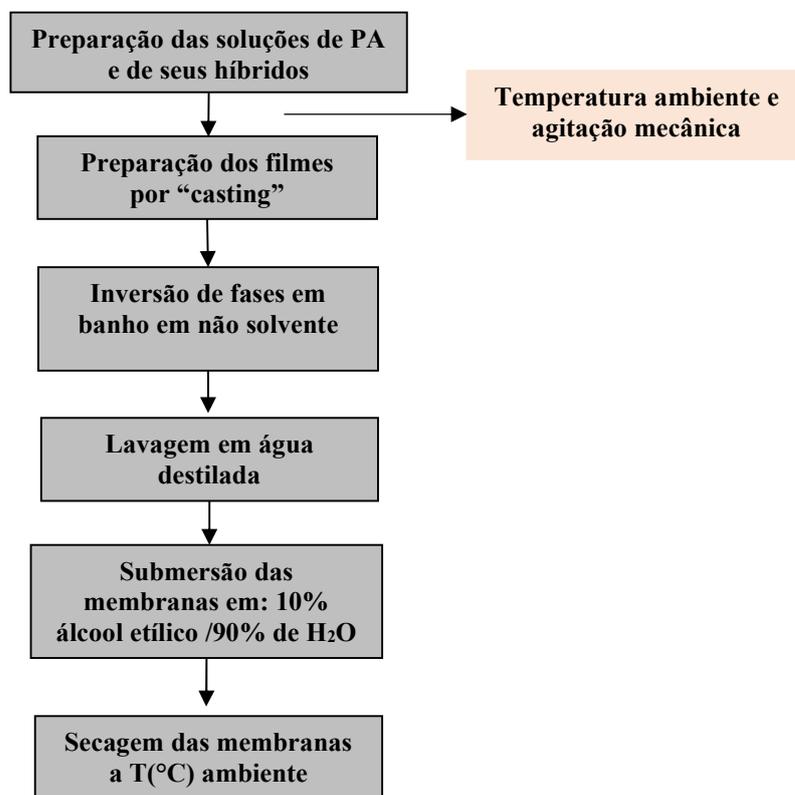
Tabela 1: Composição das membranas de poliamida e de seus respectivos híbridos.

Membranas	% Zn	CH_2O_2 (g)	PA (g)	Zn (g)
PA pura	0	80	20,0	-
PA/1% Zn	1	80	19,8	0,2
PA/3% Zn	3	80	19,4	0,6
PA6/5% Zn	5	80	19,0	1,0

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Na Figura 9 é possível visualizar o fluxograma referente à preparação das membranas planas que foram obtidas pela técnica de inversão de fases (precipitação por imersão).

Figura 9: Fluxograma da preparação das membranas por inversão de fases.



Fonte: Autoria própria, 2021.

As soluções poliméricas e híbridas preparadas foram espalhadas através de bastões de vidro com espaçamento de aproximadamente 0,3 mm, em placas de vidro, que foram colocadas imediatamente em um banho de não solvente (água), na temperatura ambiente, observada pela medição realizada por um termômetro, de forma que as placas ficassem completamente submersas até que as membranas precipitem completamente. Este procedimento foi realizado em uma capela de exaustão. Em seguida, as membranas foram removidas das placas, lavadas com água destilada e posteriormente submersas em uma mistura de 10% de álcool etílico com 90% de água para realizar o ensaio de permeabilidade de água, com o objetivo de evitar o colapso dos poros, devido às forças capilares existentes para a secagem, pelo fato da água possuir uma maior tensão superficial. Caracterizações das Soluções e das Membranas

4.2.1 Viscosidade

As viscosidades das soluções poliméricas e híbridas foram realizadas à temperatura ambiente, em um viscosímetro rotativo Microprocessado (Quimis Aparelho Científicos Ltda) à velocidade de 25 rpm, realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Membranas da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande – LDM/UAEMa/CCT/UFCG. O equipamento converteu os valores de rotação em taxa de cisalhamento e relacionará essa taxa com a viscosidade, fornecendo uma leitura exata. Para cada composição a medição foi realizada em triplicata (amostras distintas), podendo-se obter a média e o desvio padrão das viscosidades.

4.2.2 Microscopia de Força Atômica

A caracterização morfológica das membranas por microscopia de força atômica (MFA) foi realizada no equipamento SPM 9700 da Shimadzu, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais - LCM/UAEMa/CCT/UFCG. As membranas foram fixadas em um suporte e visualizadas em um tamanho de varredura de 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, e analisadas pelo Programa Gerenciador do SPM. 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 imagens topográficas resultantes foram levadas em consideração para calcular a rugosidade média de uma determinada área selecionada nas membranas obtidas. 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 L_x e L_y 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. Todos esses parâmetros de rugosidade são calculados por um programa de software FMA a partir da imagem obtida pelo microscópio.

4.2.3 Absorção de água

Para a realização dos ensaios de absorção, as membranas foram previamente secas à temperatura ambiente por sete dias corridos e pesadas em balança analítica. Posteriormente, as membranas foram imersas em água destilada por cerca de 48 h com a temperatura em torno de 20° C. Após o tempo de imersão, 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 2.

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{W_u - W_s}{W_s} \times 100 \quad (2)$$

Onde W_u e W_s são os pesos da membrana úmida e seca, respectivamente. As medições foram feitas em triplicata e os valores médios foram relatados para minimizar os erros.

4.2.4 Porosidade

No caso da porosidade é levado em consideração o percentual, em massa, do material que é adicionado nas membranas híbridas (ANADÃO et al., 2014). A análise foi realizada com as membranas produzidas 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. Posteriormente, 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 porosidade da membrana pura foi determinada pela Equação 3:

$$\varepsilon = \frac{L \cdot A - (m - \rho) \times pol}{L \times A} = \frac{V_{poro}}{V_{total}} = \frac{V_{total} - V_{pol}}{V_{total}} \quad (3)$$

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_{pol} é o

volume do poro e V_{pol} é o volume do polímero. Para as membranas híbridas utilizou-se a seguinte Equação 4:

$$\varepsilon = \frac{L.A - [t_{pol} \times \left(\frac{m}{\rho}\right)_{pol} + t_{zn} \times \left(\frac{m}{\rho}\right)_{zn}}{L \times A} \quad (4)$$

Onde t_{pol} é a proporção em massa do polímero e t_{zn} é a proporção em massa do metal zinco.

4.2.5 Ângulo de contato

As medidas dos ângulo de contato (AC) (molhabilidade) das membranas de PA pura e de seus híbridos com 1, 3, 5% de Zn, foram realizadas em um equipamento de ângulo de contato portátil (Goniometro), modelo Phoenix-i da Surface Elettro Optics (SEO) disponível no LDM/UAEMA/CCT/UFCG, que ao ser posicionado acima de uma superfície plana, executará a medição. A água será depositada manualmente por um dosador micrométrico, formando-se uma gota do líquido, que será colocada sobre a membrana e captada pela câmera embutida no equipamento, formando 30 imagens capturadas da gota em contato com a superfície de cada membrana, durante um período total de 300 segundos. Essas imagens foram analisadas por meio do *software Surfaceware 8*, e partir destas, obteve-se o AC formado entre a interface sólido/ líquido de cada membrana.

4.2.6 Permeação a vapor d'água

O ensaio de permeação a vapor d'água (PVD) foi realizado segundo a norma ASTM E96 (ASTM, 2005), utilizando-se o método gravimétrico, no Laboratório de Pesquisa e Ciências Ambientais do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba - LAPECA/DESA/CCT/UEPB. O ensaio consiste na determinação do peso e da espessura das membranas, posteriormente, as mesmas foram cortadas e coladas (com adesivo comercial à base de resina epóxi) em recipientes de vidros (cilíndricos) contendo um determinado volume de água de modo que o sistema esteja hermeticamente fechado. Os recipientes foram 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 foram monitoradas. Os recipientes foram pesados em tempos determinados durante uma semana. O

experimento foi realizado em triplicata. A permeabilidade dos filmes foi determinada segundo a Equação 5.

$$P = \frac{G \cdot h \cdot V_0}{M \cdot P_v \cdot \Delta u} \quad (5)$$

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.

4.2.7 Raio Médio dos Poros

O valor médio do raio dos poros (R_m) foi calculado utilizando a equação de Guerout-Elford-Ferry, Equação 6, com base nos dados de porosidade e taxa de permeação de água pura (WU et al., 2015).

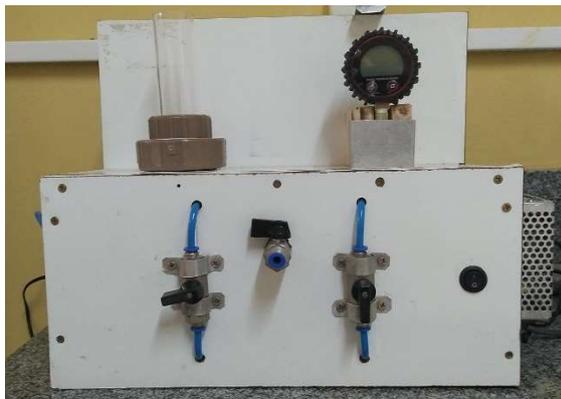
$$r_m = \sqrt{\frac{(2,9 - 1,75\varepsilon) \cdot 8 \cdot l \cdot \eta \cdot Q}{\varepsilon \cdot A \cdot \Delta P}} \quad (6)$$

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

4.2.8 Raio Máximo dos Poros

O método do ponto de bolha, padronizado pela ASTM F316-03 (ASTM, 2011), foi empregado para medir poros com tamanho acima de 50 nm. Esse método envolve a medição da pressão necessária para permitir o fluxo de um gás (ar ou N_2) através de uma membrana contendo poros preenchidos por um líquido (geralmente água em caso de membranas hidrofílicas), Figura 10.

Figura 10: Sistema de medição do ponto de bolha para obtenção do raio máximo de poro.



Fonte: Autoria própria (2022).

Dentro do módulo, um dos lados da membrana é mantido em contato com o líquido que preencherá todos os seus poros, enquanto o outro lado da membrana é mantido em contato com o gás. O raio do maior poro ativo da membrana pode ser calculado usando a Equação 7.

$$R_p = \frac{2\sigma}{\Delta P} \quad (7)$$

Onde, R_p é o raio do poro, admitido que possui forma cilíndrica; σ é a tensão superficial entre o líquido e o gás; θ , é o ângulo de contato e ΔP é a diferença de pressão entre os dois lados da membrana.

4.2.9 Fluxo de Permeado

Para os ensaios foi utilizado o sistema de filtração (Figura 9) para medir o permeado obtido de água pelas membranas nas pressões (0,5; 1,0 e 1,5 bar). As coletas do permeado foram realizadas num intervalo de 1 em 1 minuto por 60 min para cada membrana, totalizando 60 coletas, Figura 11. Posteriormente, ainda foram realizadas as medidas de fluxo dos efluentes. Os ensaios foram realizados no LAPECA/DESA/CCT/UEPB.

Figura 11: Sistema de filtração para coleta do permeado.



Fonte: Autoria própria (2022).

A partir dos resultados obtidos foram traçados perfis das medidas de fluxo das membranas e, posteriormente, foram testadas as suas eficiências na separação de corantes sintéticos nas concentrações de 100, 300 e 500 mg.L⁻¹. O desempenho das membranas foi avaliado através do fluxo permeado, e quando a filtração das membranas for acionada pela pressão, terá o modelo matemático mais adequado que representa o fluxo mássico (J) para as membranas com PA pura e PA com 1, 3 e 5% de Zn através da Equação 8:

$$J = \frac{\text{Volume do permeado (L)}}{\text{área da membrana (m)}^2 \times \text{tempo (h)}} \quad (8)$$

4.3 Parâmetros Físico-químicos do Efluente

Os parâmetros físico-químicos dos efluentes que foram analisados: pH, condutividade elétrica, cor aparente e turbidez. A metodologia que foi utilizada para obter os parâmetros físico-químicos dos efluentes (Quadro 2) antes e após o tratamento está preconizada no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (BAIRD, EATON e RICE, 2017). As análises serão realizadas no LAPECA/DESA/CCT/UEPB.

Quadro 2: Parâmetros físico-químicos e metodologias utilizadas.

Parâmetros	Unidades	Metodologias
pH	adimensional	pHmetria
Condutividade elétrica	μScm ⁻¹	Condutimetria
Cor aparente	uH	Colorimetria
Turbidez	NTU	Nefelometria

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

4.4 Análise da Concentração de Corantes Têxteis

O estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria possibilita obtermos informações extremamente valiosas com relação à estrutura molecular dos materiais e suas propriedades. Em particular, a espectroscopia ultravioleta na faixa visível (UVvis), que corresponde ao estudo da interação da luz na faixa de comprimentos de onda de 300 a 800 nm, mostra-se bastante conveniente para o estudo de corantes da indústria têxtil. As análises de absorvância foram feitas usando um Espectrofotômetro SP 2000 UV, pertencente ao LAPECA/DESA/CCT/UEPB.

4.5 Rendimento das Membranas

A seletividade das membranas será estimada pelo coeficiente de rejeição ($R\%$) ou rendimento, calculado com base no quociente das concentrações de corantes têxteis contidos no permeado (C_P) e na alimentação (C_0), por meio da Equação 9:

$$R(\%) = \left[\frac{C_0 - C_P}{C_0} \right] \times 100 \quad (9)$$

4.6 Planejamento Experimental

A análise de variância (ANOVA) tem o objetivo de investigar a variação média dos resultados dos testes e demonstrar quais são os fatores que realmente produzem efeitos (principais e de interação) significativos nas respostas de um sistema e o formato do modelo a partir do valor de P, conforme os seguintes critérios de decisão (SILVA, 2019):

- Valor de P para fatores e/ou interações $\leq 0,05$: as médias são diferentes, havendo efeito significativo do fator e/ou interação e as variáveis controláveis influenciaram na variável resposta;
- Valor de P para fatores e/ou interações $> 0,05$: as médias são iguais, não houve efeito significativo do fator e/ou interação e as variáveis controláveis não influenciarão na variável resposta.
- Valor de P para curvatura $\leq 0,05$: Há curvatura na região avaliada, sendo o modelo a ser adotado deverá ser o quadrático

- Valor de P para curvatura $> 0,05$: Não há curvatura na região avaliada, dessa forma, o modelo a ser adotado deverá ser linear.

Através dos resultados da análise de variância (ANOVA), é possível expressar a extensão da variação que o modelo é capaz de explicar por meio do coeficiente de determinação (R^2). O R^2 quantifica a proporção da variação nos dados que o modelo é capaz de explicar. O coeficiente de correlação (R), calculado como a raiz quadrada de R^2 , espelha a relação entre as variáveis e pode ser categorizado nos seguintes termos, conforme delineado por SILVA (2019) e MONTGOMERY e RUNGER (2009):

- $R = 1$ - Perfeita;
- $R = 0,75$ - Forte;
- $0,5 < R < 0,75$ - Média;
- $R < 0,5$ - Fraca;
- $R = 0$ - Inexistente

4.6.1 Planejamento de experimentos para água

Nessa pesquisa, um planejamento fatorial $2^2 + 3$ Pontos centrais, foi aplicado para avaliar a significância das variáveis independentes: Membranas e Pressão, tendo como variáveis respostas, fluxo de permeado e pH; como também, para obtenção de um modelo que correlacione a variável resposta em função das variáveis independentes. As Tabelas 2 e 3 apresentam a faixa experimental e os níveis das variáveis independentes e a matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central.

Tabela 2: Faixa experimental e níveis das variáveis independentes.

Variáveis	Símbolo	Níveis e Fatores reais		
		-1	0	+1
Membranas	A	PA66	PA66/3%Zn	PA66/5%Zn
Pressão	B	0,5	1	1,5

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Tabela 3. Matriz do planejamento fatorial $2^2 + 3$ PtCt.

Ensaio	Membranas (%)	Pressão (Bar)
1	PA66	0,50
2	PA66	1,50
3	PA66/ 3% Zn	1,00
4	PA66/ 3% Zn	1,00
5	PA66/ 3% Zn	1,00
6	PA66/ 5% Zn	0,50
7	PA66/ 5% Zn	1,50

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Para a análise dos dados, utilizou-se o software estatístico Minitab®, que possibilitou a realização da Análise de Variância (ANOVA), a obtenção do modelo matemático representando os dados experimentais, bem como a avaliação dos efeitos das variáveis independentes sobre a variável resposta e a plotagem da curva de nível.

Foi utilizado o teste no valor de P e de F para verificar os efeitos significativos dos fatores e das interações, e se o grau do modelo é linear ou quadrático. Considerou-se um intervalo de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$).

4.6.2 Planejamento de experimentos para efluente

Nessa pesquisa, um planejamento fatorial $2^3 + 3$ Pontos centrais, foi aplicado para avaliar a significância das variáveis independentes: Membranas, Pressão e Concentração de efluente, tendo como variáveis respostas, fluxo de permeado, seletividade, parâmetros físico-químicos, como também, para obtenção de um modelo que correlacione a variável resposta em função das variáveis independentes. As Tabelas 4 e 5 apresentam a faixa experimental e os níveis das variáveis independentes e a matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^3 incluindo o ponto central.

Tabela 4. Faixa experimental e níveis das variáveis independentes

Variáveis	Símbolo	Níveis e Fatores reais		
		-1	0	+1
Membranas	A	PA66	PA66/3%Zn	PA66/5%Zn
Pressão	B	0,5	1	1,5
Concentração de Efluente	C	100 ppm	300 ppm	500 ppm

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Tabela 5. Matriz do planejamento fatorial $2^3 + 3$ PtCt.

Ensaio	Membranas (%)	Pressão (Bar)	Concentração do efluente (ppm)
1	PA66	0,50	500,00
2	PA66	1,50	500,00
3	PA66	0,50	100,00
4	PA66	1,50	100,00
5	PA66/ 3% Zn	1,00	300,00
6	PA66/ 3% Zn	1,00	300,00
7	PA66/ 3% Zn	1,00	300,00
8	PA66/ 5% Zn	0,50	500,00
9	PA66/ 5% Zn	1,50	100,00
10	PA66/ 5% Zn	0,50	100,00
11	PA66/ 5% Zn	1,50	500,00

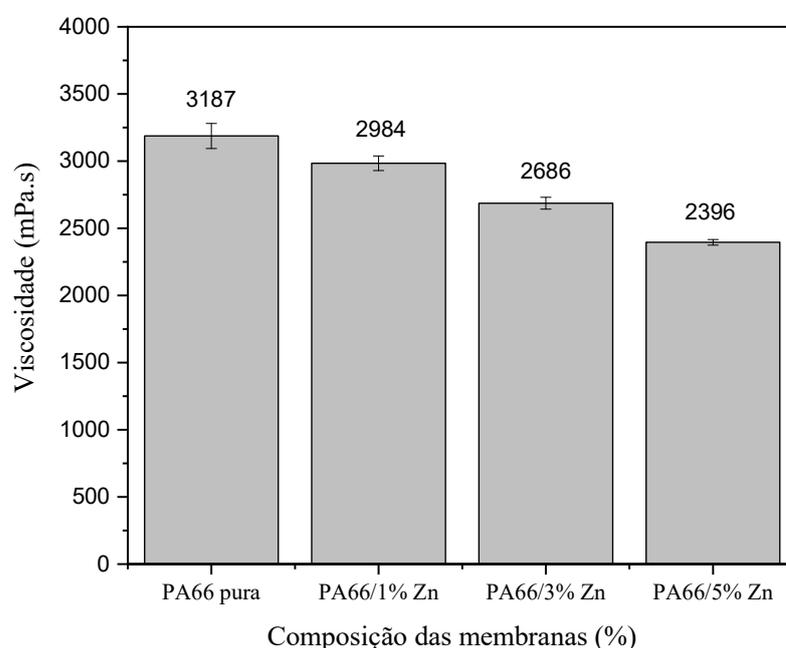
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Viscosidade

A Figura 12 ilustra as viscosidades das soluções obtidas na preparação das membranas de PA66 e seus respectivos híbridos de 1, 3 e 5% de Zn com adição de sal inorgânico, cloreto de magnésio.

Figura 12: Viscosidade das soluções de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de Zn.



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

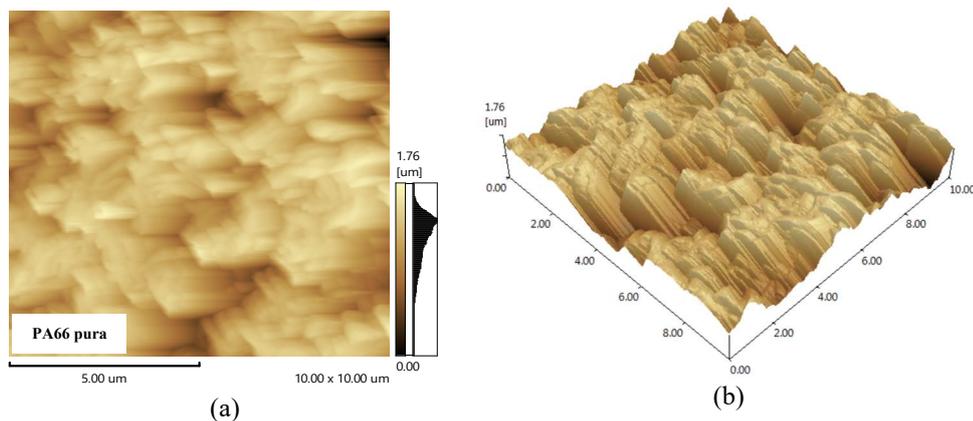
De acordo com a Figura 12 é possível observar que a membrana pura de PA66 apresentou uma viscosidade de 3187 mPa.s, resultado superior ao obtido nas membranas híbridas de 1%, 3% e 5% em peso de Zn, que foram de 2984 mPa.s, 2686 mPa.s e 2396 mPa.s, respectivamente. Os polímeros tendem a produzir soluções fluidas (viscosas), mesmo que em grandes diluições, dependendo tal viscosidade apenas do maior ou menor espaço ocupado pelas macromoléculas e da temperatura (DUARTE, DOS SANTOS e ZENI, 2016). Além disso, a presença do sal inorgânico, $MgCl_2$, contribuiu para a formação de hidróxidos de magnésio ($MgOH$) o que promoveram a floculação e coagulação das partículas de Zn, resultando em aglomerados que se depositaram no recipiente sob gravidade, reduzindo assim as viscosidades dos híbridos (SANTOS FILHO *et al.*, 2019).

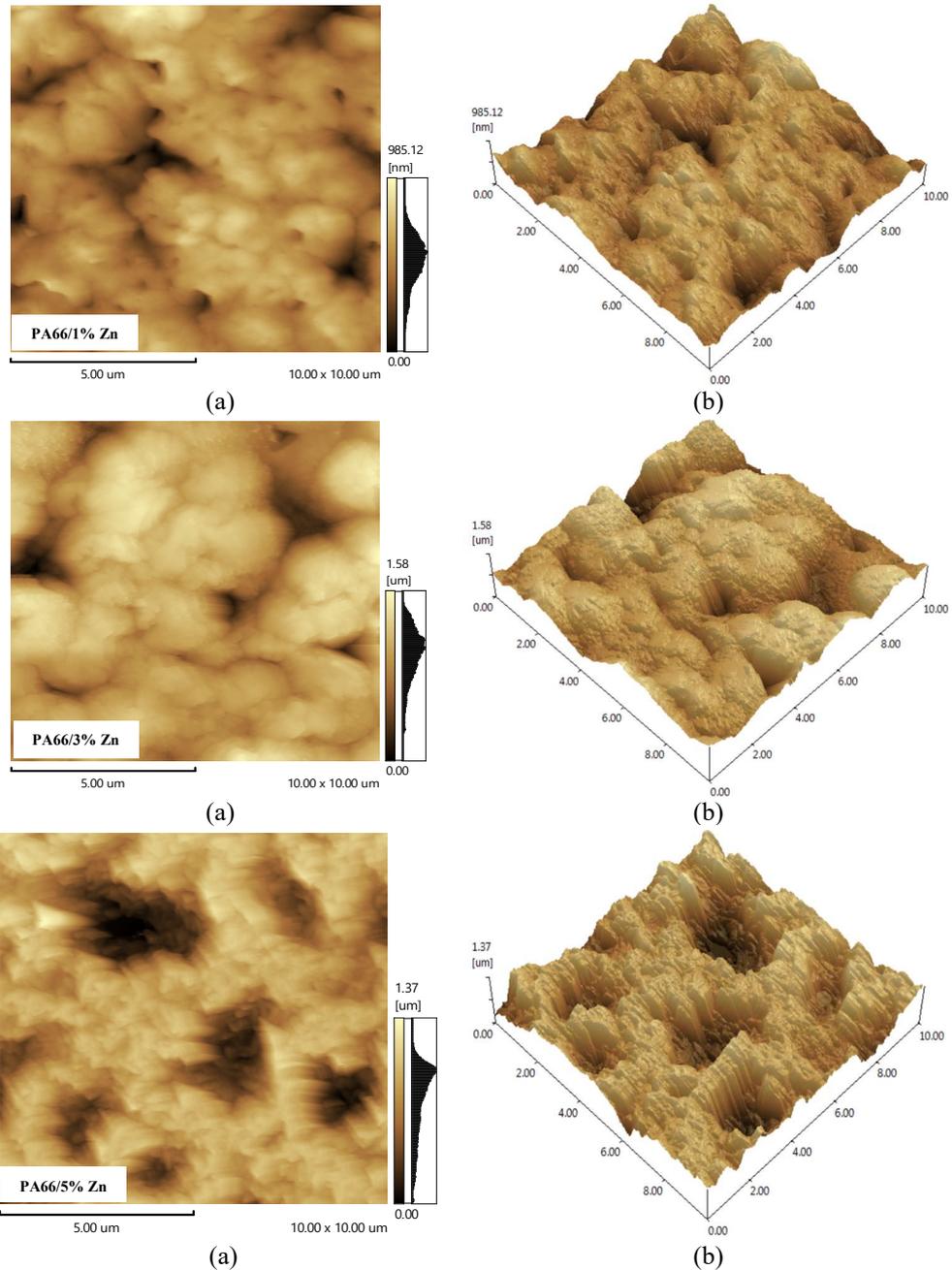
Segundo Sui et al., (2015), tanto os íons metálicos divalentes quanto as substâncias suspensas têm efeitos significativos na morfologia e viscosidade da poliacrilamida, mas o efeito das substâncias suspensas é maior do que o dos íons metálicos divalentes.

5.2 Microscopia de força atômica (MFA)

A caracterização usando Microscopia de Força Atômica (MFA) é de extrema importância, pois fornece o conhecimento sobre a rugosidade da superfície o que é crucial no controle do comportamento anti-incrustante das membranas (JHAVERI e MURTHY, 2016). As imagens a seguir (Figura 13), obtidas por meio da Microscopia de Força Atômica (MFA), mostram a superfície 3D com tamanho de 10 x 10 μm das membranas de PA66 pura e seus respectivos híbridos de 1, 3 e 5% de Zn com adição de sal inorgânico. Na Figura 13 foi possível observar mais detalhes topográficos e os valores medidos de rugosidade da superfície. Nas imagens é possível observar duas regiões, a clara e a escura, na qual a clara está relacionada às alturas/vales/poros e a região escura às áreas de baixa intensidade topográfica (ZEESHAN *et al* 2020).

Figura 13: Imagens das superfícies obtidas por MFA das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn com MgCl_2 , analisando: (a) altura e (b) rugosidade.





Fonte: Elaborada pela autora (2021).

De acordo com a Figura 13, ainda foi possível observar cristas altas e achatadas e estruturas semelhantes a vales nas membranas híbridas com 1, 3 e 5% de Zn em comparação com PA66 pura, o que é consistente com a mudança de espessura da camada de poliamida nelas (ZHAO, LI e SHIA, 2016). Além do mais na PA66 pura apresentou cristas menos espessas e mais frequentes, o que explica sua baixa rugosidade.

A mudança das morfologias da superfície concordou bem com os valores médios de rugosidade (R_a) obtidos pelas imagens MFA, Tabela 3, tendo a Pa66 Pura 110,03 nm, e as membranas híbridas de 1, 3 e 5% de Zn, tendo, 191,38 nm, 194,86 nm e 209,89 nm,

respectivamente. Estruturas mais granuladas apareceram na superfície das membranas híbridas aumentando assim o seu grau de rugosidade de acordo com a obtenção dos maiores valores de Ra.

Os parâmetros de rugosidade da superfície das membranas são apresentados na Tabela 6, onde Ra é a rugosidade média aritmética, Rz é a altura máxima e Rzjis é a rugosidade média de 10 pontos. A rugosidade da superfície aumentou ligeiramente com o aumento das partículas inorgânicas de Zn nas membranas modificadas. O aumento adicional nas cargas de Zn criou uma superfície mais áspera nas membranas híbridas com 1, 3, 5% de Zn, do que na membrana de PA 66 pura, o que pode ser associado ao acúmulo excessivo das partículas de Zn em poros e vales específicos, além do mais a aglomeração dessas partículas em cargas mais elevadas também contribuiu para a formação da superfície mais rugosa. De modo que as cadeias de polímero se afastaram e aumentaram o volume livre, tornando a membrana mais aberta (ZEESHAN *et al.*, 2020).

Tabela 6: Parâmetros de rugosidade (Ra, Rz e Rzjis) da superfície das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn com adição de MgCl₂.

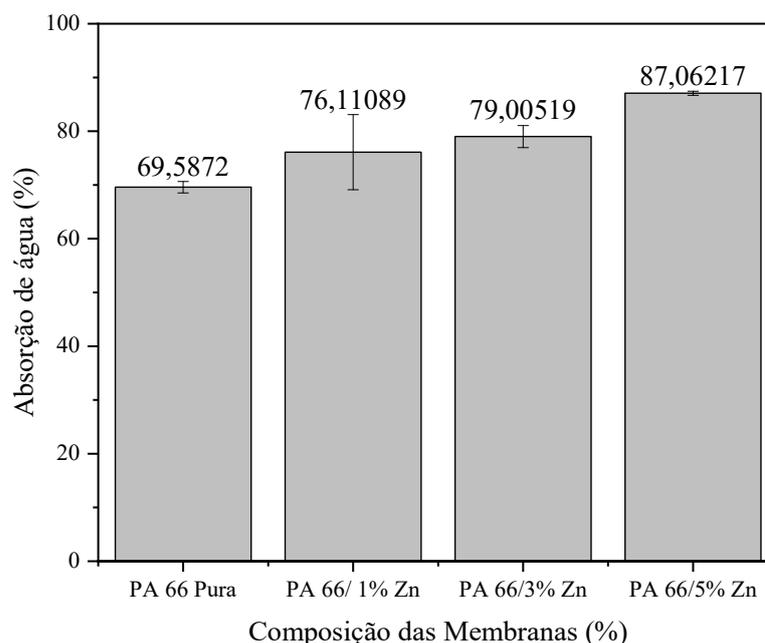
Membranas	Ra (nm)	Rz (nm)	Rzjis (nm)
PA66 pura	110,03	1758,00	485,29
PA66/1% Zn	191,38	981,53	681,17
PA66/3% Zn	194,86	1576,00	784,37
PA66/5% Zn	209,89	1374,00	838,59

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

5.3 Absorção de água

A Figura 14 ilustra a absorção de água das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn com adição de MgCl₂.

Figura 14: Absorção de água das membranas de PA 66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn.



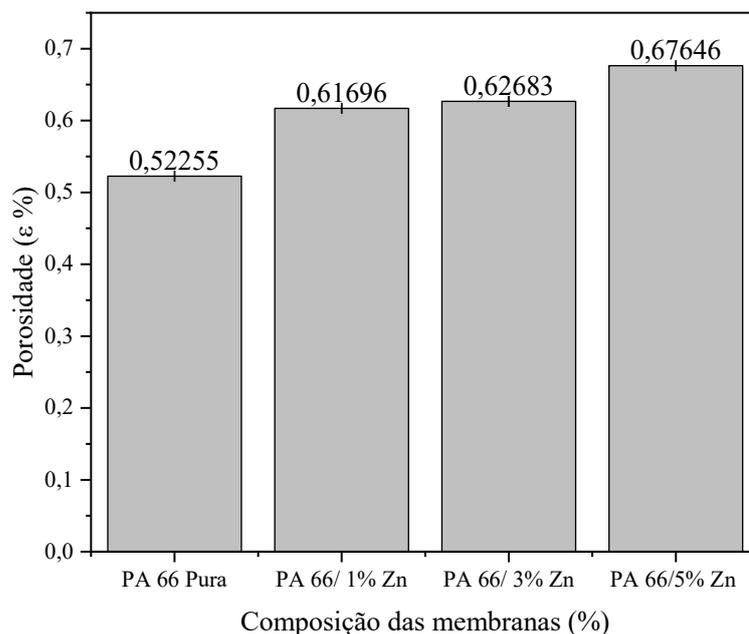
Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Na Figura 14, podemos observar o aumento gradativo de água absorvida, sendo as membranas híbridas de 1%, 3% e 5% em peso de Zn, as que se destacaram apresentando 76,11%, 79,00% e 87,06%, respectivamente, de absorção de água. O que pode estar relacionado a uma distribuição mais uniforme das partículas de Zn por sua estrutura superficial e transversal, provavelmente pelo Zinco se tratar de um óxido anfótero que na presença de um ácido se comporta como um óxido básico e em contato com a umidade, forma uma capa superficial de óxido na sua estrutura física que isola o metal, favorecendo a absorção de água. A membrana de PA66 pura apresentou uma baixa absorção de água de 69,58%, se comparada das membranas híbridas, devido ao inchamento da poliamida 66 por ser bastante hidrofílica ter diminuído o tamanho dos poros e, conseqüentemente, reduzido a sua capacidade de absorção de água se comparadas com as outras membranas híbridas (BELLINCANTA *et al.*, 2011; MNTAMBO *et al.*, 2019).

5.4 Porosidade

A Figura 15 apresenta a porosidade das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn com adição de MgCl₂.

Figura 15: Porosidade das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

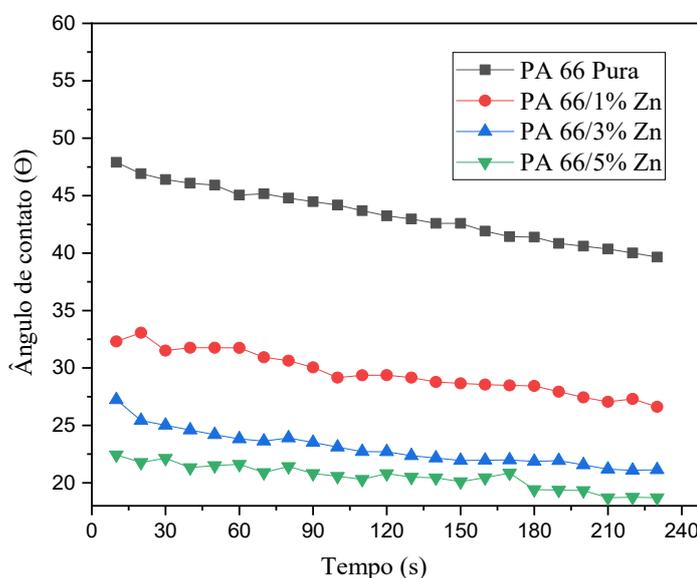
Como ilustra a Figura 15, a porosidade da membrana PA66 pura foi de 0,52%, aumentando gradativamente para 0,61%, 0,62% e 0,67% para as membranas contendo 1, 3 e 5% em peso de Zn, respectivamente. A adição da partícula de Zn aumentou a cavidade e/ou tamanho e/ou número de poros, favorecendo uma maior quantidade de espaços vazios, (que pode ser observado na Figura 12), que ajudam na absorção e no acúmulo de água, aumentando assim a porosidade das membranas (AGRAWAL *et al.*, 2021). Além disso, com a diminuição da viscosidade das soluções, como visto na Figura 12, no qual as soluções híbridas de 1, 3 e 5% em peso de Zn apresentaram menor viscosidade em relação a PA66 pura, o que favoreceu formação de uma microestrutura mais aberta com o aumento da quantidade dos poros (SANTOS FILHO *et al.*, 2019; MNTAMBO *et al.*, 2019). Quanto ao fator interior, a mudança na morfologia dos poros das membranas híbridas pode criar maior porosidade e estrutura que é favorável para a passagem da água (ZHAO, *et al.*, 2016).

5.5 Ângulo de contato (AC)

As membranas de poliamida possuem superfícies hidrofílicas (afinidade das moléculas de água para molhar a superfície sólida) o que demonstra eficácia em formar fortes interações com moléculas de água, conduzindo a um alto fluxo de água proeminente e desempenho anti-

incrustante, sendo o ângulo de contato com a água (AC) índice para avaliar a hidrofilicidade da membrana (XU *et al.*, 2012). Desta forma, as membranas hidrofílicas possuem um ângulo de contato de $\theta=0^\circ$ a superfície é totalmente hidrofílica, $0^\circ < \theta < 90^\circ$, a superfície é hidrofílica, $90^\circ < \theta < 180^\circ$ a superfície é hidrofóbica e $\theta = 180^\circ$ a superfície é muito hidrofóbica (SANTOS FILHO *et al.*, 2019). A Figura 16 ilustra os ângulos de contato das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn com adição de $MgCl_2$. Observar-se que a medida que o tempo vai aumentando o ângulo de contato vai diminuindo, mostrando assim que a gotícula de água aos poucos vai sendo absorvida pela membrana.

Figura 16: Ângulo de contato para água destilada de membranas.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

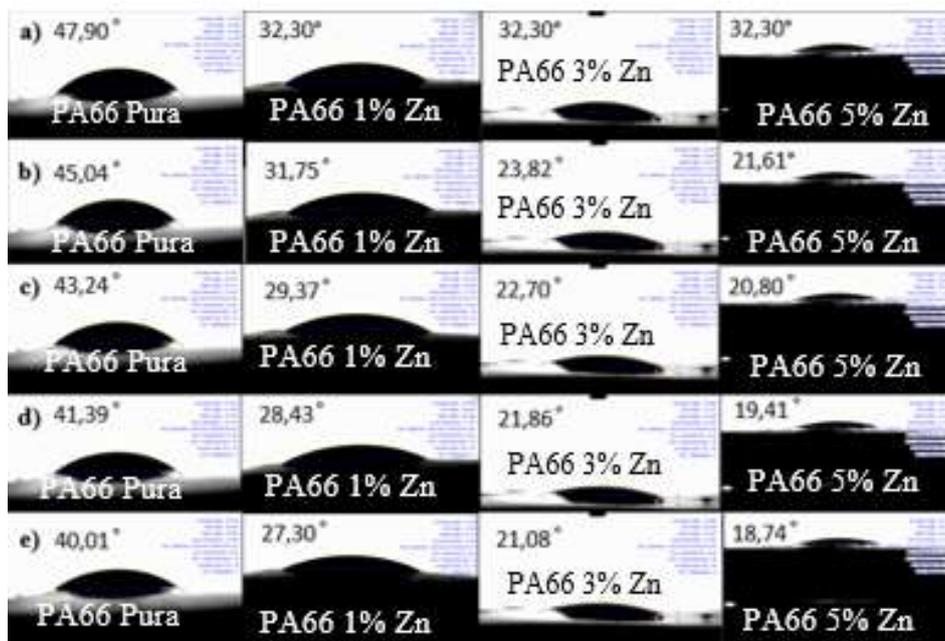
Na Figura 16 e Tabela 7 podemos observar que a membrana de PA66 pura apresentou um AC de $47,90^\circ$, valor este superior aos obtidos pelas membranas híbridas de 1, 3 e 5% em peso de Zn, que foram de $32,30^\circ$, $27,23^\circ$, $22,43^\circ$, respectivamente. Tal resultado é devido a adição da partícula de Zn, que quando incorporados as membranas causam a diminuição do AC e conseqüentemente uma maior hidrofilicidade em relação a membrana de PA66 pura. (BILICI *et al.*, 2021; ZAHO, LIA e XIA, 2016). A membrana híbrida contendo 5% em peso de Zn, possui o menor valor de AC em relação às demais devido à maior quantidade de partículas de Zn distribuídas ao longo da microestrutura desta membrana (KAMALUDIN *et al.*, 2022).

Tabela 7: Ângulos de contato das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn, nos tempos: $t = 0$ s, $t = 60$ s, $t = 120$ s, $t = 180$ s e $t = 220$ s.

Tempo	PA 66 Pura	PA 66/1% Zn	PA 66/3% Zn	PA 66/5% Zn
0	47,90	32,30	27,23	22,43
60	45,04	31,75	23,82	21,61
120	43,24	29,37	22,70	20,80
180	41,39	28,43	21,86	19,41
220	40,01	27,30	21,08	18,74

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Figura 17: Fotos dos ângulos de contato das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn, nos tempos: $t = 0$ s, $t = 60$ s, $t = 120$ s, $t = 180$ s e $t = 220$ s.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

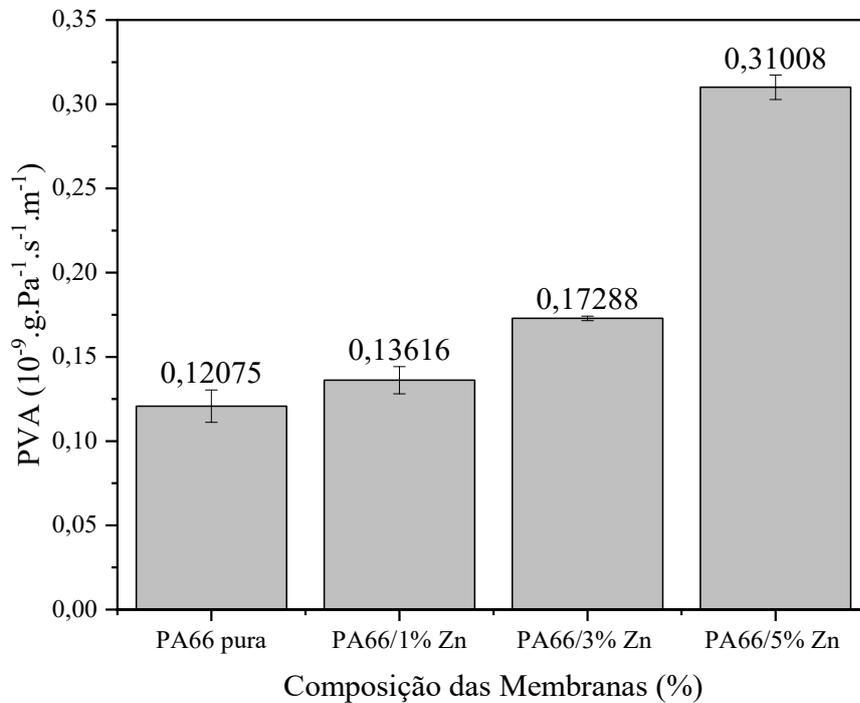
Na Tabela 7 e Figura 17, podem ser observados as imagens dos AC (ângulos de contato), com maiores detalhes no Apêndice A, das membranas de PA66 pura e seus híbridos nos tempos de 0 s, 60 s, 120 s, 180 s e 220 s. Sendo a primeira medida do ângulo de contato com água destilada em 0 s, quando mede o grau de hidrofiliicidade das membranas, enquanto os tempos subsequentes de 60 s, 120 s, 180 s e 200 s foram realizados para confirmar esta propriedade intrínseca de absorção de água que se deve às características individuais do polímero aliada às características do Zn que é um óxido anfótero (MI *et al.*, 2020). A atração das moléculas de água pelas nanopartículas causa também um aumento da energia superficial, permitindo assim que a água se espalhe pela superfície aumentando a capacidade dos poros de

absorver água por meio de efeitos capilares. Para a superfície da membrana, maior hidroflicidade pode facilitar a atração e adesão de moléculas de água e a maior área de superfície da membrana pode aumentar a permeabilidade à água (ZHAO, *et al.*, 2016)

5.6 Permeação a vapor d'água

Na Figura 18, a Permeação a vapor d'água para as membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% Zn.

Figura 18: Permeação a vapor d'água para as membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% Zn.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

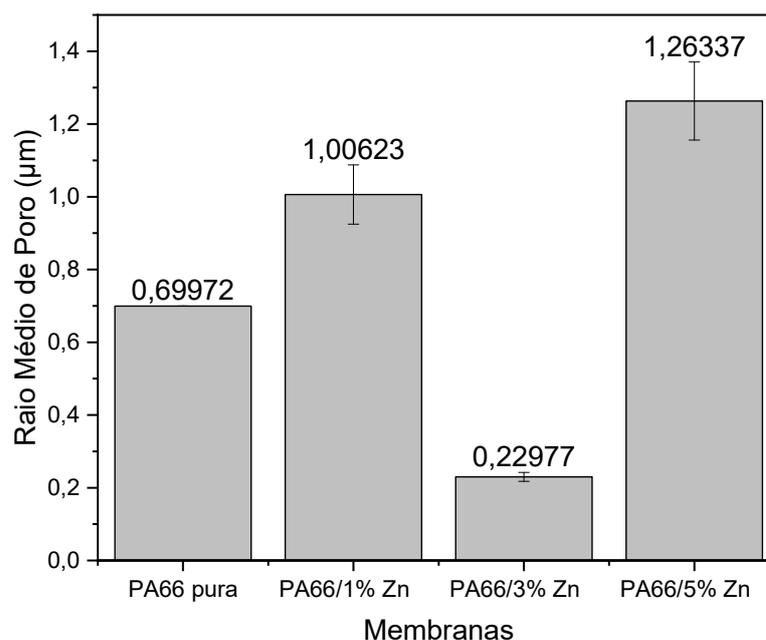
De acordo com a Figura 18 foi possível perceber que a membrana de PA66 pura apresentou o menor valor de permeação, enquanto, as membranas híbridas com 1, 3 e 5% em peso de Zn tiveram gradativamente os maiores valores de permeação a vapor d'água, podendo ser justificados pelas morfologias obtidas nas membranas. No qual uma superfície altamente rugosa é benéfica para melhorar a permeação do vapor de água através da membrana, pois apresenta uma área de superfície maior para o vapor de água ser permeado. Isso significa que um grande volume de vapor de água pode favorecer a passagem por uma membrana áspera em comparação com uma mais lisa. Como já analisado anteriormente a hidroflicidade das

membranas de PA66 com adição de 1, 3 e 5% de Zn aumentaram com o aumento da concentração das nanopartículas, implicando diretamente que a permeabilidade ao vapor de água tende a seguir a mesma tendência (BAIG *et al.*, 2019; ARAÚJO *et al.*, 2021).

5.7 Raio Médio de Poro

Na Figura 19 é possível verificar os valores de do raio médio dos poros (RMP) das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn. O tamanho médio dos poros foi avaliado a partir da equação de Guerout-Elford-Ferry. As membranas poliméricas microporosas possuem um tamanho de poros variando entre 0,1-10 μm (SOUZA *et al.*, 2021).

Figura 19: Raio médio dos poros das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de Zn.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

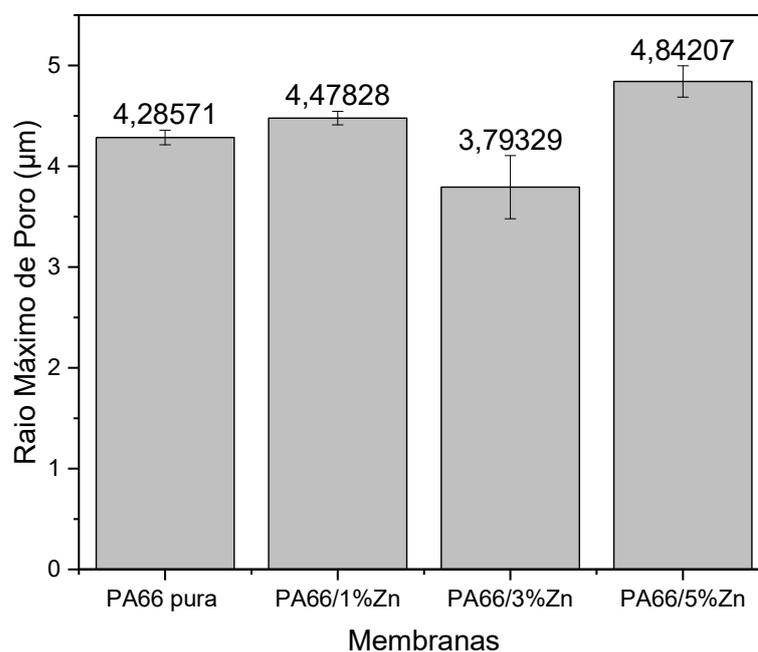
Observa-se a partir da Figura 19 que as membranas PA66/3%Zn e PA66 pura, apresentaram diminuição no tamanho do RMP, sendo a PA66/3% Zn a com menor tamanho. Sugere-se que a redução de poros maiores para poros menores é resultado das interações entre poliamida, zinco e cloreto de magnésio, podendo ter ocorrido aglomerados de partículas, causando um bloqueio parcial dos poros e, conseqüentemente, a diminuição do tamanho dos poros. Com exceção de PA66/3%Zn, houve um aumento do raio médio dos poros da PA66 pura para PA66/5%Zn. Kusumocahyo *et al.* (2020) obtiveram raio médio dos poros da

camada ativa de membranas de ultrafiltração preparada com aditivos maior do que a membrana sem aditivos. A eficiência da filtração também é sensível ao tamanho médio dos poros e diminui significativamente à medida que o tamanho médio dos poros aumenta (DAVID, KARUNANITHI, e FATHIMA, 2020).

5.8 Raio máximo de poro

O teste do ponto de bolha é empregado para a caracterização do tamanho dos poros em membranas de microfiltração, sendo definido como a pressão mínima requerida para romper a primeira bolha de gás. Essa caracterização assume extrema importância, uma vez que determina quais partículas ou moléculas serão retidas ou permitidas a atravessar a membrana, tornando-se uma medida fundamental no desempenho da separação por membrana (HILAL, *et al.*, 2017). Na Figura 20, têm-se o raio máximo de poros da PA66 e seus híbridos.

Figura 20: Raio máximo de poros das membranas de PA66 e híbridas com 1, 3 e 5% Zn.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Com base na Figura 20, é possível perceber que o raio máximo dos poros segue o mesmo comportamento do raio médio dos poros. Com raios máximos de 4,28 µm, 4,47 µm, 3,79 µm, 4,84 µm para as membranas de PA66 pura, PA66/1%Zn, PA66/3%Zn e PA66/5%Zn, respectivamente. Ao comparar os resultados obtidos nos testes de ângulo de

contato das membranas com seus respectivos diâmetros de poro calculados a partir do ponto de bolha, nota-se que não existe dependência entre ambos, já que na PA66 pura apresentou um ângulo de contato ($47,90^\circ$) com diâmetro de maior poro de $4,28 \mu\text{m}$ e a membrana PA66/5%Zn um ângulo de contato de ($22,43^\circ$) e um diâmetro de maior poro de $4,84 \mu\text{m}$. Já a PA66/3%Zn e a PA66/5%Zn apresentaram valores de contato bem próximo ($27,23^\circ$ e $22,43^\circ$) e diâmetro de poros distintos ($3,79 \mu\text{m}$ e $4,84 \mu\text{m}$). Nota-se que houve uma elevação gradativa do raio máximo de poro, com a exceção da PA66/3%Zn que seguiu a mesma tendência do raio médio de poro. A adição de Zn pode aprimorar a permeabilidade da membrana, reduzindo a resistência ao fluxo, o que resulta em uma maior abertura dos poros e um aumento no tamanho máximo dos poros. Isso pode levar a um melhor desempenho da membrana em termos de transferência de massa ou filtração.

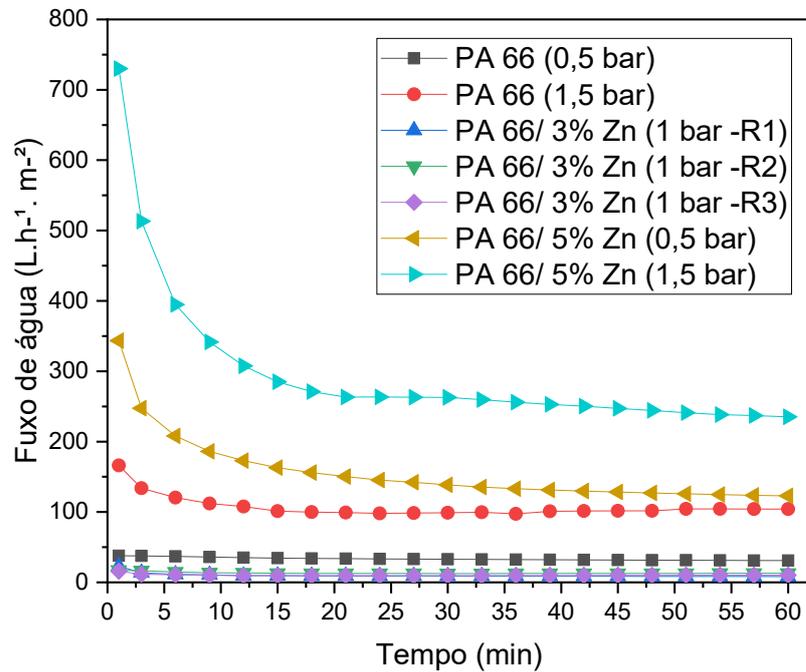
5.9 Medidas de fluxo

5.9.1 Fluxo de permeado de água

O transporte de massa, também conhecido como fluxo está intimamente ligado à permeabilidade, composição da membrana e tamanho dos poros. Por outro lado, a permeabilidade de uma membrana determina a quantidade de soluto e solvente que pode ser transportada através dela, impulsionada por uma força motriz (YANG, WANG e ZHANG, 2017; ZHAO *et al.*, 2022). Membranas com estruturas assimétricas e abertas tende a possuir um alto fluxo de permeado, o que diminui à medida que a simetria da membrana aumenta (BALLINAS, TORRAS e GARCIA-VALLS, 2004). Na Figura 21, é possível visualizar as curvas das medições de fluxo de água, para as membranas de PA66 e seus híbridos nas pressões estudadas de 0,5, 1,0 e 1,5 bar.

Provavelmente devido à compactação mecânica causada pela pressão aplicada, ou ao possível inchaço da membrana devido às propriedades hidrofílicas da PA66, observou-se uma estabilização do fluxo após aproximadamente 30 minutos. Além disso, constatou-se que as membranas híbridas contendo 5% em peso de Zn apresentou um fluxo maior com água, isso se deve à sua superfície morfologicamente mais estruturada, com poros de diâmetros maiores, o que facilita a passagem de água e, conseqüentemente, aumenta a sua permeabilidade (MEDEIROS, *et al.*, 2019). A Tabela 8 contém os valores dos fluxos de permeados iniciais, estabilizados em 30 minutos e os fluxos finais.

Figura 21: Fluxo permeado com água para membranas de PA66 pura e seus híbridos.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Tabela 8: Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridos.

Fatores		Fluxos iniciais	Fluxos Estabilizados	Fluxos finais
Membranas (%)	Pressão (bar)	(L.m ⁻² .h ⁻¹)	(30 min) (L.m ⁻² .h ⁻¹)	(L.m ⁻² .h ⁻¹)
PA66	0,5	22,918	8,753	8,252
PA66	1,5	166,162	98,869	104,138
PA66/3% Zn	1	22,918	8,753	8,252
PA66/3% Zn	1	17,189	12,494	12,836
PA66/3% Zn	1	15,756	9,438	10,289
PA 66/ 5%Zn	0,5	343,307	138,468	122,942
PA 66/ 5%Zn	1,5	730,065	262,899	235,190

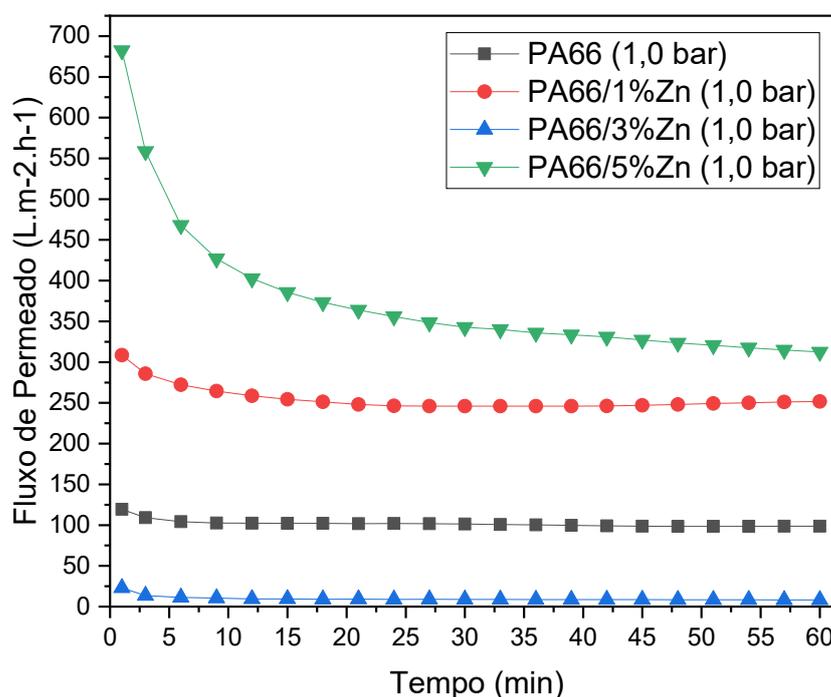
Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Ao comparar os dados da Figura 21 e da Tabela 8 (corroborado aos dados do raio médio e raio máximo dos poros), a adição de Zn favoreceu o aumento da absorção de água pelas membranas, como comprovado também pelos resultados do ângulo de contato com a água. Além disso, a rugosidade da superfície da membrana proporciona uma maior área de contato com as moléculas de água, resultando em um aumento na taxa de permeação (MUTHARASI, *et al.*, 2020).

A membrana híbrida com 3% em peso de Zn apresentou um fluxo menor em comparação com a membrana de PA66 pura e as outras membranas híbridas. Isso pode estar relacionado à aglomeração ou agregação de Zn, que causa bloqueio e canalização dos poros

ou dos poros de menor diâmetro (ZHAO, *et al.*, 2016). Foi realizado o fluxo de água na PA66 pura e na PA66 em peso de 1, 3 e 5% de Zn, para verificar se tal desempenho era comum a elas na pressão de 1,0 bar, Figura 22. Como é possível observar nos gráficos, apenas a PA66/3%Zn apresentou baixo fluxo, com fluxo inicial de 22,919 L.m⁻².h⁻¹, as demais apresentaram fluxos iniciais de 119,369 L.m⁻².h⁻¹ para PA66 pura, 308,451 L.m⁻².h⁻¹ para PA66/1%Zn e 682,317 L.m⁻².h⁻¹ para PA66/5%Zn.

Figura 22: Fluxo de água na pressão de 1,0 bar para membrana pura e seus híbridos.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Já a adição de 5% em peso de Zn melhorou a permeabilidade da membrana, com os maiores valores de fluxo, independente da pressão utilizada. Esse resultado confirma a análise de absorção de água, uma vez que foi a composição que mais absorveu água durante o ensaio por se tratar de um óxido anfótero. Esse efeito é potencializado pela natureza hidrofílica da poliamida. O fluxo de água muito melhorado pode ser atribuído à mudança de superfície no interior das membranas, no qual maior hidrofílicidade pode facilitar a atração e adesão de moléculas de água nas membranas, e maior área de superfície da membrana pode aumentar a permeabilidade à água. (ZHAO, *et al.*, 2016)

5.9.1.1 Análise da influência da membrana e pressão no fluxo permeado, pH e Condutividade elétrica

Na Tabela 9, encontram-se os resultados obtidos para fluxo de permeado com água, pH e condutividade elétrica.

Tabela 9: Fluxo permeado com água, pH e condutividade elétrica.

Ensaio	Fatores		Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)	pH	Condutividade elétrica (μS/cm)
	Membranas (%)	Pressão (bar)			
1	PA66/3% Zn	1,0	22,9190	8,34667	43,78
2	PA 66/ 5%Zn	0,5	343,307	7,31667	35,52
3	PA66/3% Zn	1,0	17,189	8,47000	43,42
4	PA66/3% Zn	1,0	15,757	7,84333	39,67
5	PA66	0,5	37,721	7,40333	38,50
6	PA 66/ 5%Zn	1,5	730,055	7,29667	36,11
7	PA66	1,5	166,163	7,19333	35,57

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Por meio da Análise de Variância (ANOVA), foi possível perceber os efeitos das variáveis independentes (Membranas e pressão) sobre as variáveis dependentes (fluxo permeado, pH e condutividade). A ANOVA foi utilizada para os três resultados desejados e que estão apresentados na Tabela 10. Em seguida, foram aplicados os testes F e teste-P como ferramentas para verificar a significância dos fatores correspondentes.

O coeficiente de determinação (R^2) é utilizado para avaliar a qualidade do ajuste de um modelo aos dados. Quanto maior o valor de R^2 , melhor é o ajuste do modelo. Na Tabela 10, é mostrado que o modelo apresenta um R^2 igual a 99,99%, o que significa que é possível explicar em 99,99% a variabilidade dos dados usados no modelo. O coeficiente de correlação (R) mede a relação entre os dados, quanto mais próximo de 1, maior é a correlação entre as variáveis. Na Tabela 6, obteve-se um valor de R igual a 99,98%, indicando uma forte correção dos dados.

Tabela 10: ANOVA fluxo de permeado de água.

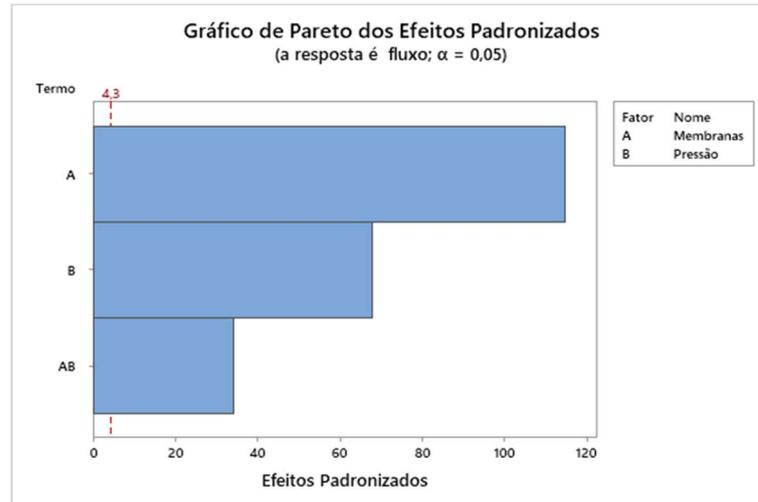
Fonte de Variação	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados ajustados (SQ)	Quadrado médio ajustado (QM)	Valor F	Valor-P
Membranas	1	188998	188998	13158,57	0,000
Pressão	1	66355	66355	4619,82	0,000
Membranas*Pressão	1	16681	16681	1161,34	0,001
Curvatura	1	199633	199633	13898,95	0,000
Erro	2	29	14		
Total	6	427059			
R ²	99,99%				
R	99,98%				

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Através dos testes F e teste-P, que avaliam os efeitos significativos sobre o fluxo, observou-se que, com um valor de P menor ou igual a $\alpha=0,05$ e um valor de $F_{calculado}$ maior que o valor $F_{tabelado}$, obtemos resultados significativo dos dados. Sendo assim, com base na Tabela 10, tanto as membranas, quanto a pressão e a interação membrana*pressão foram significativas para o fluxo. Também foi constatado que houve uma curvatura significativa na área estudada, indicando que o modelo a ser adotado deve ser o quadrático.

Na Figura 23, apresentam-se o Gráfico de Pareto e o gráfico normal de efeitos padronizados, elaborados para ilustrar a importância dos fatores em relação à probabilidade normal dos efeitos, utilizando um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

Figura 23: Gráficos de Pareto (a) e Normal (b) dos efeitos padronizados para o fluxo com água.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

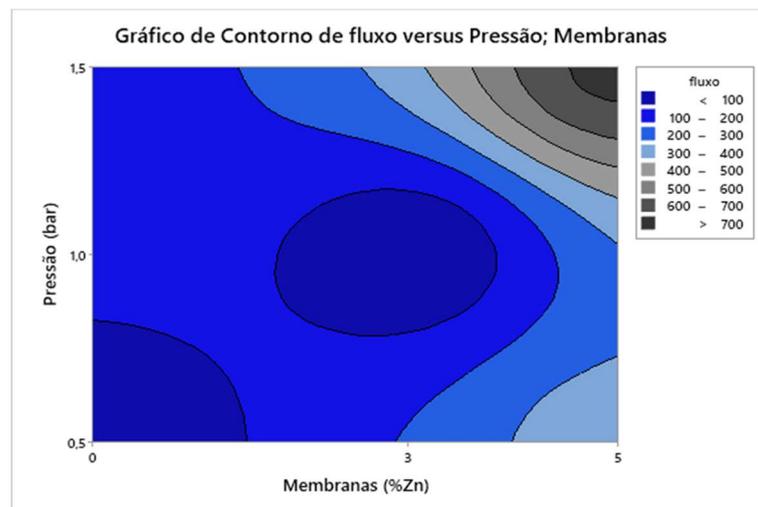
A partir da Figura 23, pode-se verificar que os fatores "membranas", "pressão" e a interação "membranas*pressão" possuem influência no fluxo de permeado, sendo o fator "membrana" o com maior influência. No gráfico normal de efeitos padronizados, nota-se que todos os fatores estão distantes da reta que representa o valor zero, no qual quanto mais próximo de zero, menos significativo é o fator. Na Equação 10 tem-se o modelo que representa o experimento:

$$F = 319,31 + 217,37M + 128,80P + 65,58 M * P \quad (10)$$

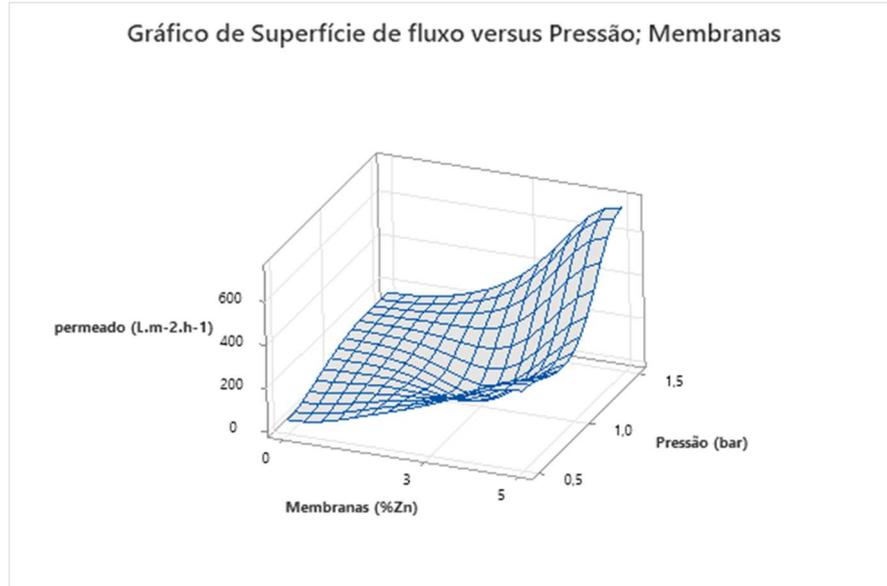
Onde: M – Composição da membrana; P – Pressão e M * P – Interação dos fatores membrana e pressão.

A Equação 10 representa o efeito dos fatores ou variáveis na resposta, ou seja, o fluxo. Através desse modelo, é possível traçar gráficos de contorno, como ilustrado na Figura 24, que apresenta os gráficos de curvas de contorno e superfície. A partir desses dois gráficos, podemos inferir que a região ótima, onde se encontra o maior valor de fluxo obtido, está na membrana de PA66/5%Zn e na pressão de 1,5 bar, ou seja, em condições máximas, com valores superiores a 700 L.m²h⁻¹.

Figura 24: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para o fluxo de permeado em função da membrana e pressão.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Na ANOVA aplicada na Tabela 11 e 12, observou-se que para todos os fatores e interações, valor-P foi maior que $\alpha=0,05$, e o valor $F_{calculado}$ foram menores que o valor $F_{tabelado}$, indicando assim que não houve significância estatística, nas quais as variáveis independentes não influenciaram nas variáveis resposta. Os Gráficos de pareto e normal para pH e condutividade encontra-se no Anexo B.

Tabela 11: ANOVA para o pH.

Fonte de Variação	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados ajustados (SQ)	Quadrado médio ajustado (QM)	Valor F	Valor-P
Membranas	1	0,00007	0,00007	0,00	0,982
Pressão	1	0,01323	0,01323	0,12	0,762
Membranas*Pressão	1	0,00903	0,00903	0,08	0,802
Curvatura	1	1,41620	1,41620	12,85	0,070
Erro	2	0,22042	0,11021		
Total	6	1,68584			
R ²	0,8693				
R	0,6078				

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Tabela 12: ANOVA para condutividade.

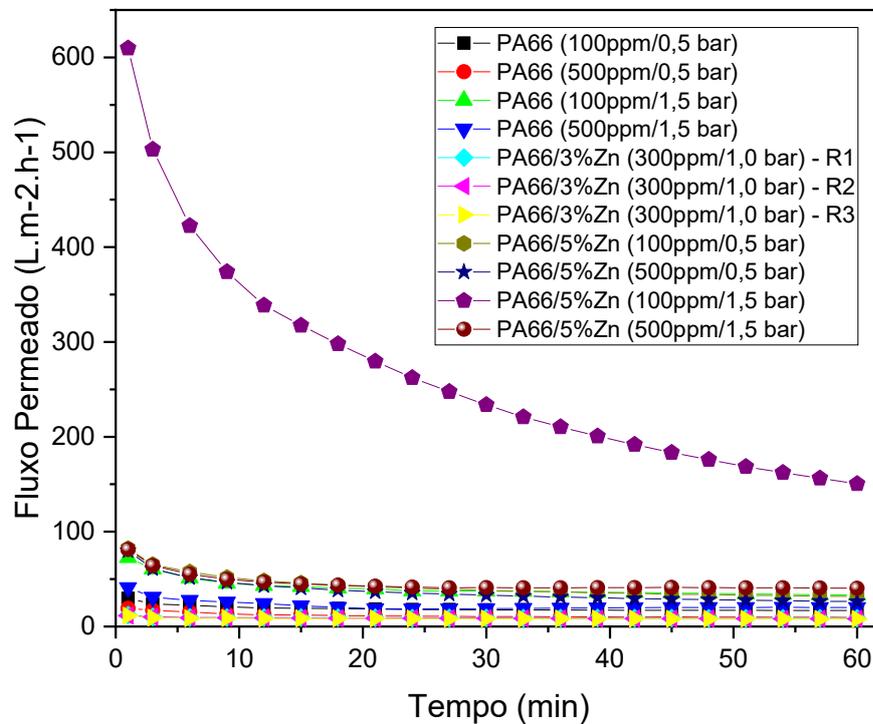
Fonte de Variação	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados ajustados (SQ)	Quadrado médio ajustado (QM)	Valor F	Valor-P
Membranas	1	1,488	1,488	0,29	0,646
Pressão	1	1,369	1,369	0,26	0,658
Membranas*Pressão	1	3,098	3,098	0,60	0,520
Curvatura	1	60,412	60,412	11,66	0,076
Erro	2	10,361	5,181		
Total	6	75,285			
R ²	0,8624				
R	0,581				

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

5.9.2 Fluxo de Permeado com efluente

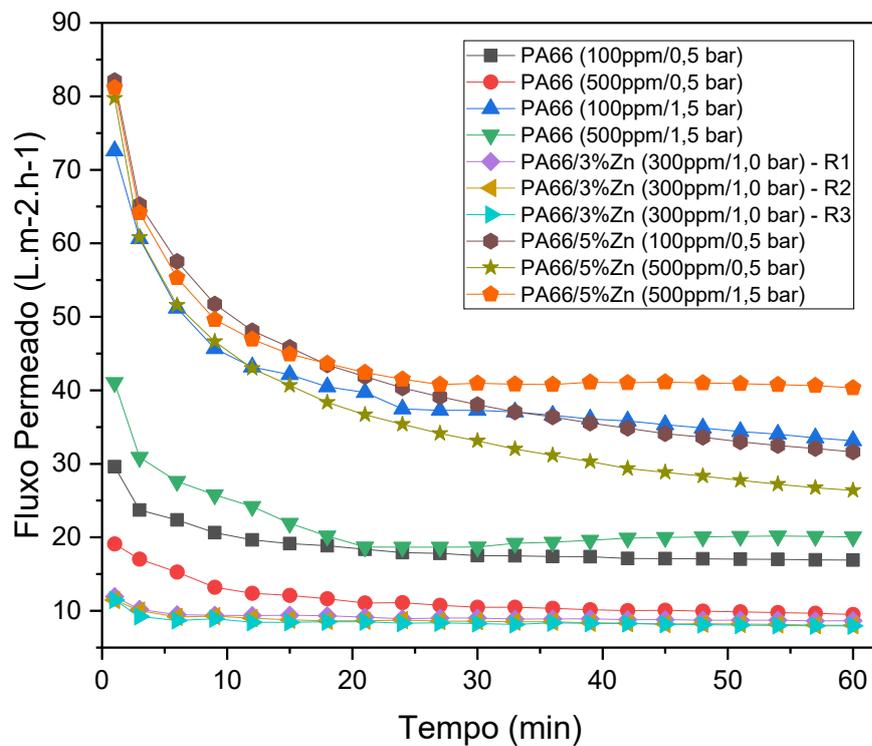
A Figura 25 exibe as curvas de fluxos medidas com efluentes sintéticos, preparados com o corante dissolvido na água, para as membranas de PA66 pura e seus híbridos nas pressões estudadas. É possível perceber que uma diminuição no fluxo durante os primeiros 20 minutos e, por volta dos 30 minutos, todas as membranas alcançaram um fluxo estabilizado, como já mencionado anteriormente para o fluxo de água, exceto PA66/5%Zn 100ppm 1,5bar. Essa redução na permeabilidade da membrana pode estar relacionada ao processo de compactação e inchamento das mesmas, redução dos poros e o efeito do *fouling* (preenchimento dos poros pelo material particulado presente no efluente (IRANIZADEH, et al., 2019; ELHADY et al., 2020). Beluci, *et al.*, (2019), encontraram fluxos de 335,26 L.m⁻².h⁻¹ para membrana pura de poliétersulfona e 647,77 L.m⁻².h⁻¹ para as membranas modificadas com TiO₂. A Tabela 13 contém os valores dos fluxos de permeados iniciais, após 30 minutos de experimento e os fluxos finais.

Figura 25: (a) Fluxo permeado com efluente para membranas de PA66 pura e seus híbridos
 (b) Fluxo de permeado da PA 66 pura e seus híbridos, exceto PA66/5%Zn (100ppm/1,5 bar).



(a)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).



(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Tabela 13: Fluxos iniciais, estabilizados e finais para efluente com corante.

Fatores		Fluxos iniciais (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Fluxos Estabilizados (30 min) (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Fluxos finais (L.m ⁻² .h ⁻¹)
Membranas (%)	Concentração (ppm)			
PA66 (0,5 bar)	500	19,099	10,488	9,845
PA66 (1,5 bar)	500	41,063	18,685	20,046
PA66/ 3% Zn (1,0 bar)	300	11,459	8,869	8,658
PA66 (0,5 bar)	100	29,603	17,507	16,910
PA66/ 5% Zn (0,5 bar)	500	79,739	33,105	26,372
PA66/ 3% Zn (1,0 bar)	300	11,455	8,594	8,021
PA66 (1,5 bar)	100	72,576	37,275	33,129
PA66/ 5% Zn (1,5 bar)	100	609,704	233,71	150,4536
PA66/ 5% Zn (0,5 bar)	100	82,126	38,055	31,617
PA66/ 3% Zn (1,0 bar)	300	11,937	8,260	7,950
PA66/ 5% Zn (1,5 bar)	500	81,171	40,951	40,339

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Na membrana de PA66/5% Zn na pressão de 1,5 bar com o fluxo para 100 ppm, foi observada uma curva decrescente até o final do ensaio, apresentando uma maior permeabilidade. Uma possível explicação para isso, é que filmes mais espessos fossem menos densos e, portanto, mais permeáveis. Um aumento do grau de reticulação diminui o fluxo de água, enquanto a hidrofiliabilidade e o tamanho de poro maior aumentam o fluxo de água, levando à formação de uma camada seletiva de PA menos compacta e mais fina. Assim, espera-se que o fluxo de permeado aumente e a rejeição de corante diminua (IRANIZADEH, *et al.*, 2019). Foi observado que, sob a pressão de 0,5 bar, as membranas não foram capazes de superar os efeitos negativos resultantes da incrustação e compactação no seu interior, o que resultou na maior queda de fluxo ocorrida nos primeiros 20 minutos, para as concentrações testadas. Já com o aumento progressivo da pressão, o fluxo na menor concentração de corante (100 ppm a 1,5 bar), os valores de fluxo inicial e final se mantiveram altos em comparação com as outras concentrações e outras pressões, indicando que esta pressão é suficiente para incrementar o volume de permeado produzido.

Para ZHAO, *et al.* (2016) os fluxos das membranas híbridas aumentaram linearmente de acordo com a pressão de operação. Porém, como é possível observar na Figura 22 (b), membrana PA66/3%Zn na pressão de 1 bar, apresentou menor fluxo, assim como no fluxo da água, a possível aglomeração ou agregação de Zn pode levar ao bloqueio e canalização dos poros, principalmente os de menor diâmetro. Esses efeitos dificultam a passagem do efluente e, conseqüentemente, levando à diminuição do fluxo (ZHAO, *et al.*, 2022). Nos quais, um

aumento do grau de reticulação diminui o fluxo de água, enquanto a hidrofilicidade e o tamanho maior de poro aumentam o fluxo de água (MCCUTCHEON e ELIMELECH, 2008).

Outro fator que se pode destacar é o fato de que nas membranas de PA66/5% Zn houve um fluxo elevado com o aumento da concentração de efluente. Durante o experimento, observou-se uma elevação na temperatura do efluente de maior concentração, devido a isso, pode ter havido uma dilatação nos poros das membranas.

5.9.2.2 Análise da influência da membrana, concentração de efluente e pressão nos fluxos de permeado com efluente contendo corante

Para avaliar a influência dos fatores pressão, membranas e concentração de efluentes nos fluxos de água, bem como nos parâmetros físico-químicos do permeado, foi adotada a técnica de planejamento de experimentos com um planejamento fatorial $2^3 + 3$. Na Tabela 14, encontram-se os resultados obtidos para fluxo de permeado com efluente com corante.

Tabela 14: Resultados para fluxo inicial de efluente com corante.

Ensaio	Fatores			Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)
	Membranas (%)	Concentração de efluente inicial (ppm)	Pressão (bar)	
1	PA66	500	0,5	19,099
2	PA660	500	1,5	41,063
3	PA66/ 3% Zn	300	1	11,459
4	PA66	100	0,5	29,603
5	PA66/ 5% Zn	500	0,5	79,739
6	PA66/ 3% Zn	300	1	11,455
7	PA660	100	1,5	72,576
8	PA66/ 5% Zn	100	1,5	609,704
9	PA66/ 5% Zn	100	0,5	82,126
10	PA66/ 3% Zn	300	1	11,937
11	PA66/ 5% Zn	500	1,5	81,171

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Com base nos resultados da ANOVA apresentados na Tabela 15, foi possível avaliar os efeitos das variáveis independentes (Membranas, Concentração de efluente e pressão) sobre a variável dependente (fluxo), utilizando um nível de confiança de 95% e um nível de significância de $\alpha = 0,05$.

Tabela 15: ANOVA aplicada para o fluxo de permeado com efluente com corante.

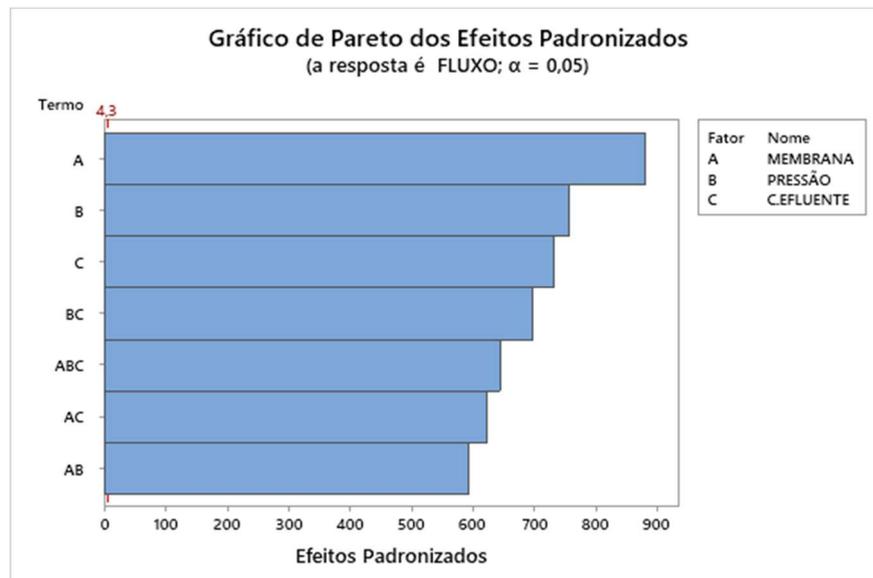
Fonte de Variação	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados ajustados (SQ)	Quadrado médio ajustado (QM)	Valor F	Valor-P
Membranas	1	59581	59581	776327,31	0,000
Pressão	1	44097	44097	574568,48	0,000
C. Efluente	1	41032	41032	534640,14	0,000
Membranas*Pressão	1	26920	26920	350766,95	0,000
Membranas*C. Efluente	1	29878	29878	389304,60	0,000
pressão*C. Efluente	1	37422	37422	487602,00	0,000
Membranas*pressão*C. Efluente	1	31895	31895	415587,77	0,000
Curvatura	1	37907	37907	493923,45	0,000
Erro	2	0	0		
Total	10				
R ²	1				
R	1				

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

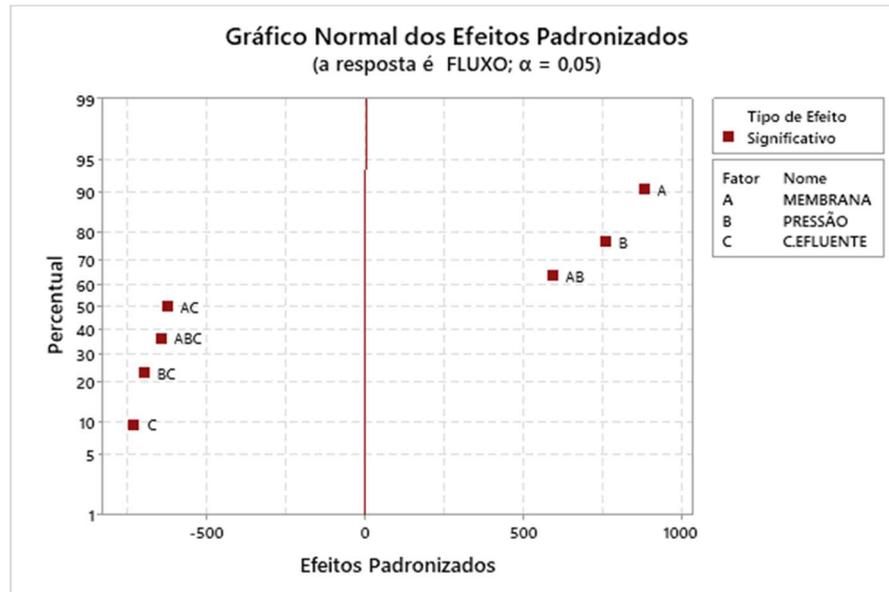
A análise resultou em coeficiente de determinação e um coeficiente de correlação entre os dados de 1, indicando que o modelo é capaz de explicar 100% das variabilidades dos dados, além de indicar forte correlação dos dados, respectivamente. Ao realizar o teste F e avaliar o valor-p atesta-se, que os fatores (membrana, pressão e concentração do efluente) e as interações (membranas*pressão, membranas*concentração efluente, pressão*concentração efluente, membranas*pressão*concentração efluente) foram significativos e influenciaram no fluxo de permeado do efluente com corante, visto que o $F_{calculado}$ é maior que o $F_{Tabelado}$ e o valor-p é inferior ao valor de α (0,05). A curvatura foi significativa, tendo um valor P menor que $\alpha = 0,05$, logo, o modelo linear não é o ideal para representar a variável resposta (o fluxo). No qual o modelo a ser adotado deve ser o quadrático para otimizar os valores das variáveis independentes.

Na Figura 26, são apresentados os gráficos de Pareto e o gráfico normal de efeitos padronizados para o fluxo de permeado do efluente. Esses gráficos permitem identificar claramente quais efeitos tiveram maior impacto na variável resposta.

Figura 26: Gráficos de Pareto (a) Normal (b) dos efeitos padronizados para o fluxo de efluente com corante.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Constatou-se, a partir do Gráfico de Pareto que a membrana foi o fator que mais influenciou no fluxo de permeado do efluente, o segundo fator que mais impactou na variável resposta foi à pressão, seguido pela concentração de efluente e as interações dos fatores: pressão*concentração efluente, membrana*pressão*concentração efluente, membrana*concentração efluente e membrana*pressão, respectivamente. No gráfico normal de efeitos padronizados para o fluxo de permeado do efluente pode observar o grau de significância de cada fator, que corrobora com o gráfico de Pareto.

Com base na avaliação da relevância de cada variável no processo de tratamento, é possível apresentar o seguinte modelo, Equação 11:

$$F = 126,885 + 86,2997 M + 74,2434 P - 71,6173 C_{ef} + 58,0091 M * P - 61,1127 M * C_{ef} - 68,3946 P * C_{ef} + 63,1420 M * P * C_{ef} \quad (11)$$

Onde:

F – Fluxo de permeado;

M – Composição da membrana;

P – Pressão;

C_{ef} - Concentração do efluente

M * P – Interação dos fatores membrana e pressão

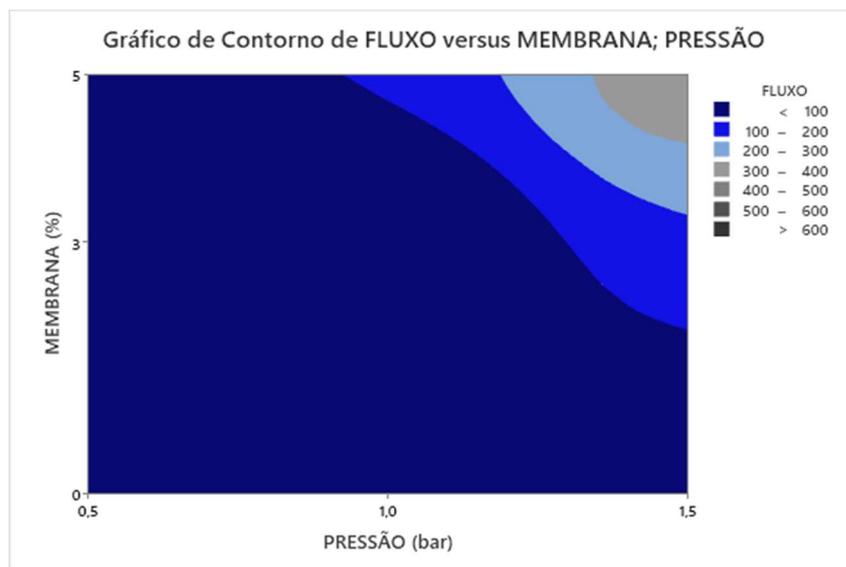
M * C_{ef} – Interação dos fatores membrana e concentração de efluente

$P * C_{ef}$ – Interação dos fatores pressão de concentração de efluente

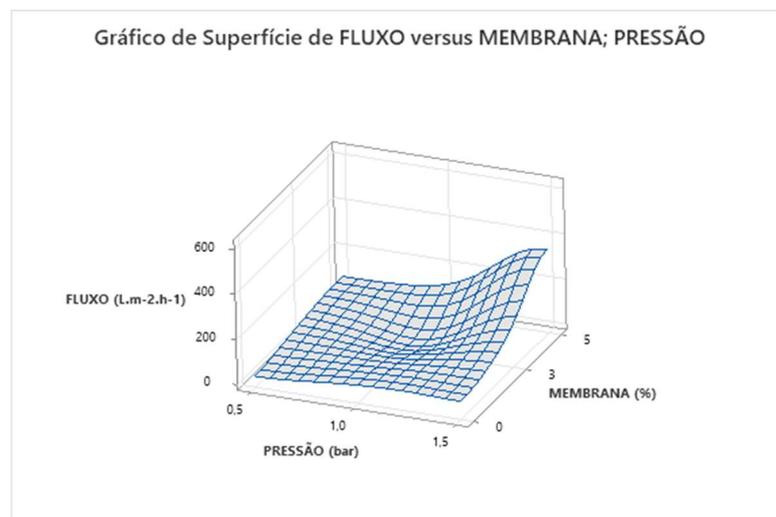
$M * P * C_{ef}$ – Interação dos fatores membrana, pressão e concentração de efluente.

A análise dos dados e a aplicação do modelo gerado permite a composição das curvas de contorno presentes nas Figuras 27, 28 e 29 sugerindo que os maiores valores de fluxo foram encontrados na faixa de pressão de 1,5 bar com concentração de efluente iguais a 100 ppm para a membrana PA66/5%Zn.

Figura 27: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para fluxo de permeado em função da membrana e pressão.



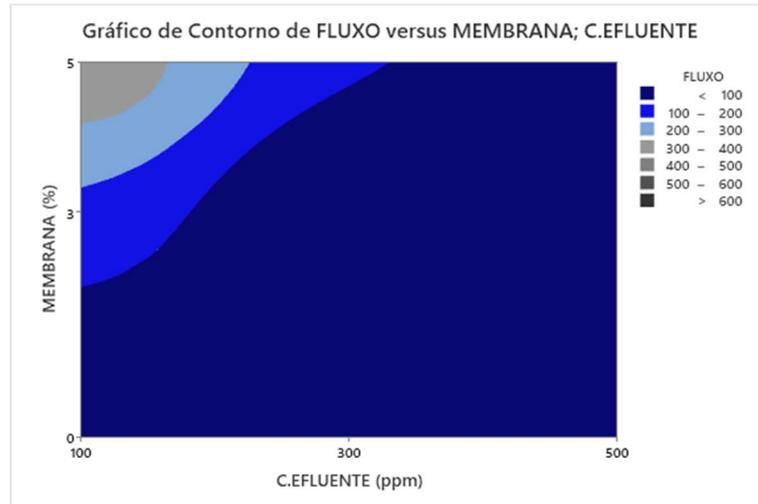
(a)



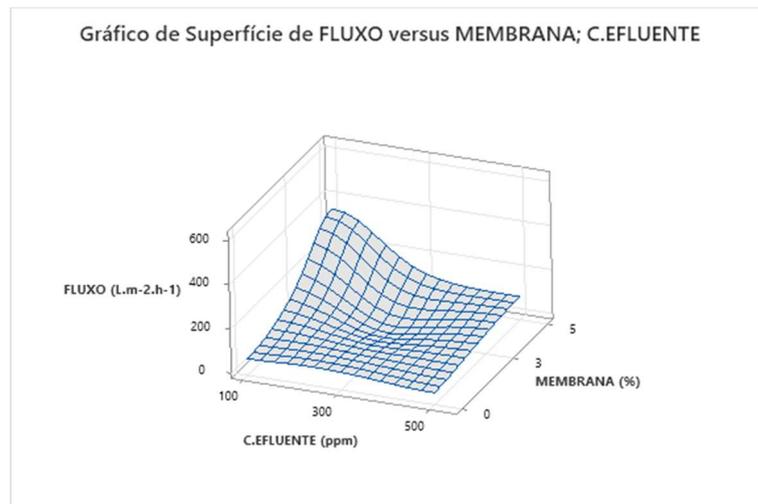
(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Figura 28: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para fluxo de permeado em função da membrana e concentração de efluente.



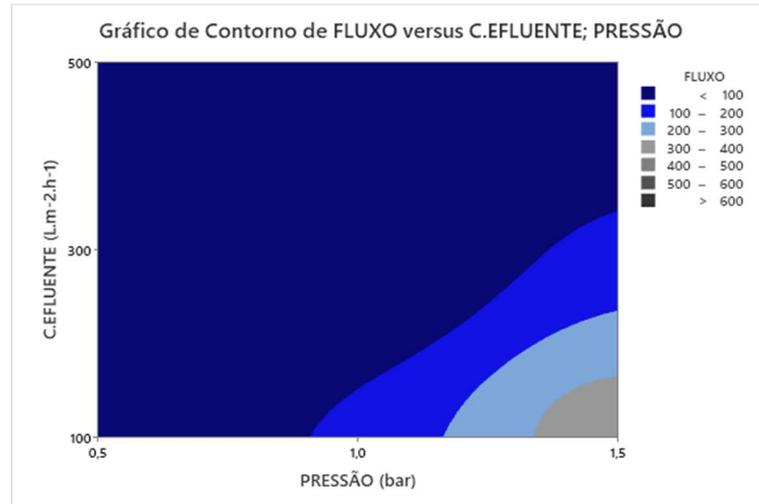
(a)



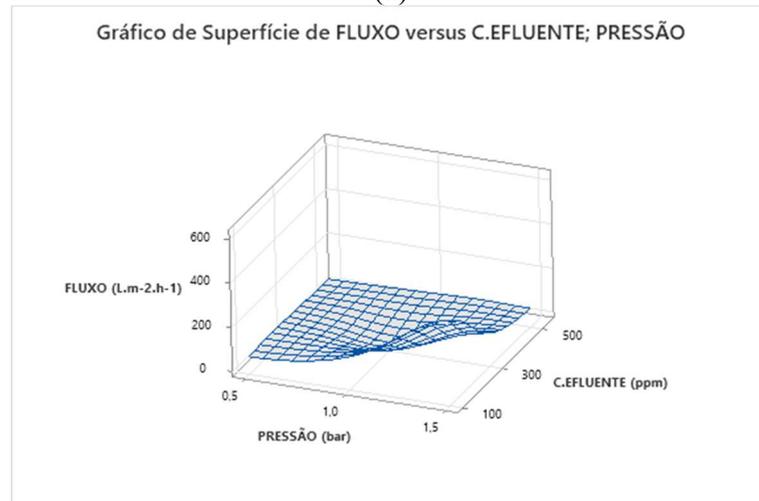
(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Figura 29: Gráficos de contorno (a) e superfície(b) para fluxo de permeado em função da concentração de efluente e pressão.



(a)



(b)

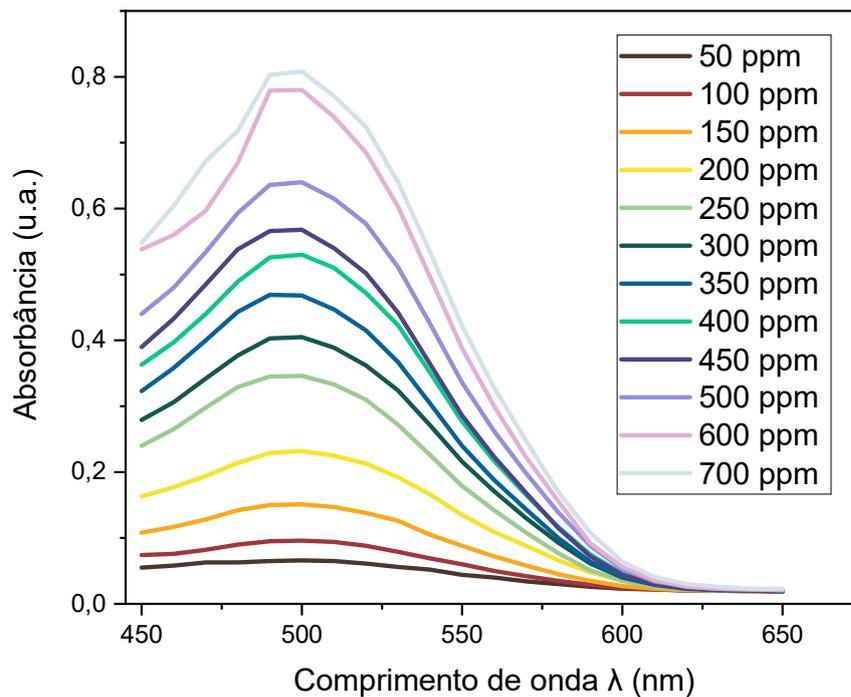
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

5.10 Concentração do Corante Têxtil no Permeado e Seletividade das membranas

Corantes são substâncias orgânicas intensamente coloridas, que conferem cor a um substrato por absorção seletiva da luz (COLOUR INDEX, 2023). O comprimento de onda do corante em uso foi determinado através da concentração do corante diluído no efluente. Além de verificar o quanto resta de corante no efluente após o tratamento. A área de absorção de luz visível para corantes está em um comprimento de onda entre 428-512 nm (SOUZA; ANTUNES; CONCEIÇÃO, 2013; BRITO; PEREIRA, 2013). A concentração de corante foi aumentada de 450 ppm a 600 ppm, o que resultou em um incremento gradual na intensidade da absorbância da espectroscopia de UV-vis, Figura 30.

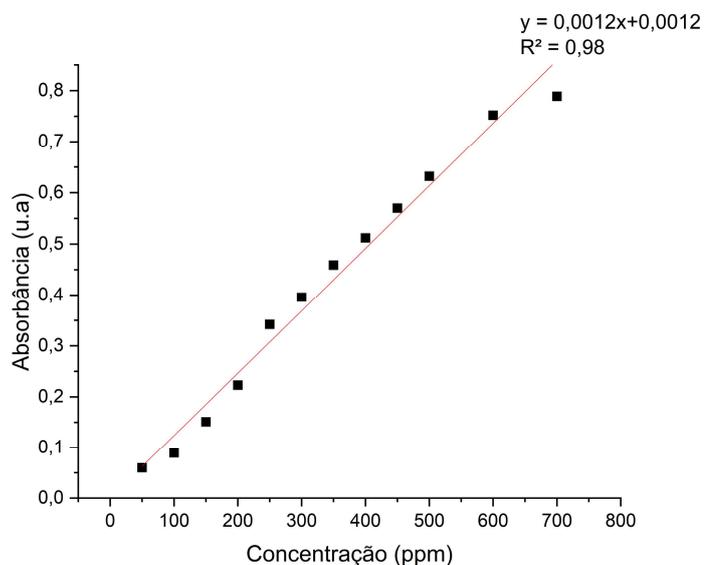
Foram traçadas curvas de absorvância a partir de cada amostra de concentração do corante, essas curvas revelam que a banda de absorvância máxima ocorreu em 500 nm, valor que está dentro da faixa característica. A partir da curva de calibração de absorvância do corante, em todas as concentrações (50 ppm a 700 ppm), foi possível obter a equação com ajuste linear ($y = 0,0012x + 0,0012$, onde y é a concentração de corante e x a absorvância) com (R^2) de 0,9826, Figura 31. Significando que os resultados de absorvância do corante em cada concentração seguem uma função bem ajustada. Com a curva de calibração pronta, pode-se encontrar a concentração do corante no permeado correlacionando o comprimento de onda com a leitura da absorvância.

Figura 30: Espectros de absorção do corante nas concentrações de 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm, 300 ppm, 350 ppm, 400 ppm, 450 ppm, 500 ppm, 600 ppm e 700 ppm.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Figura 31: Curva de calibração de absorbância do corante.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A partir da curva de calibração (Figura 31) juntamente com a equação foi possível quantificar as concentrações finais das amostras e seletividade (ou rendimento) das membranas, conforme Tabela 16.

Tabela 16: Análise de concentração (inicial e final) e seletividade das membranas para permeado com corante.

Membranas (%)	Fatores		C_f (ppm)	Remoção (Seletividade) (%)
	Concentração de efluente (ppm)	Pressão (bar)		
PA66	500	0,5	11,33	97,73
PA66	500	1,5	18,12	96,37
PA66/ 3% Zn	300	1	12,41	95,86
PA66	100	0,5	2,66	97,33
PA66/ 5% Zn	500	0,5	14,70	97,05
PA66/ 3% Zn	300	1	13,75	95,41
PA66	100	1,5	2,8	97,2
PA66/ 5% Zn	100	1,5	4,13	95,86
PA66/ 5% Zn	100	0,5	2,06	97,93
PA66/ 3% Zn	300	1	12,45	95,84
PA66/ 5% Zn	500	1,5	23,87	95,225

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Conforme Tabela 16 foi possível constatar que independente da pressão, da concentração de corante e da membrana utilizadas, tem-se uma seletividade acima de 95%. Em relação à remoção de poluentes, todas as membranas desenvolvidas demonstraram excelentes desempenhos, inclusive aquela contendo 3% em peso de Zn, apesar de apresentar indícios de menor permeabilidade durante os testes de fluxo. O que pode estar relacionado a uma maior presença de aglomerados nessa composição específica, que devido ao processo de adsorção ao longo da seção transversal da membrana.

A menor concentração de corante restante em termos de valor absoluto para concentração de efluente inicial de 100 ppm foi de 2,06 ppm, para a membrana PA66/5%Zn a pressão de 0,5 bar; para 300 ppm foi de 12,41 ppm para a membrana PA66/3%Zn a pressão de 1 bar e para 500 ppm foi de 11,33 ppm para a membrana PA66 a pressão de 0,5 bar. Mesmo sem uma legislação nacional que estabeleça padrões específicos para a descarga de corantes em águas residuais após o tratamento, é válido considerar que um sistema de tratamento com membranas, que apresente uma eficiência de retenção de corantes superior a 90%, tem a capacidade de produzir um permeado de excelente qualidade para ser reaproveitado em processos da indústria têxtil (HIDALGO, et al., 2020).

Mo *et al.* (2008) encontrou valores de seletividade superior a 99,5% em membranas compostas de poliamida usadas na nanofiltração para remoção de diferentes corantes. Alardhi, Albayati e Alrubaye (2020) obtiveram 97% de remoção dos corantes utilizando membranas de ultrafiltração.

5.10.1 Análise da influência da membrana, concentração de efluente e pressão na seletividade

Ao se aplicar a ANOVA apresentada na Tabela 17, foi possível avaliar os efeitos das variáveis independentes (Membranas, Concentração de efluente e pressão) sobre a variável dependente (Seletividade), utilizando um nível de confiança de 95% e um nível de significância de $\alpha = 0,05$.

Tabela 17: ANOVA aplicada para seletividade.

Fonte de Variação	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados ajustados (SQ)	Quadrado médio ajustado (QM)	Valor F	Valor-P
Membranas	1	0,5254	0,52538	15,45	0,196
pressão	1	2,4941	2,49407	73,34	0,028
C. Efluente	1	9,4040	9,40403	276,54	0,045
Membranas*pressão	1	0,6047	0,60472	17,78	0,231
Membranas*C. Efluente	1	0,0603	0,06029	1,77	0,086
Pressão*C. Efluente	1	0,0140	0,01400	0,41	0,093
Membranas*pressão*C. Efluente	1	0,2775	0,27750	8,16	0,745
Curvatura	1	0,0523	0,05228	1,54	0,019
Erro	2	0,0680	0,03401		
Total	10				
R ²	0,9855				
R	0,9276				

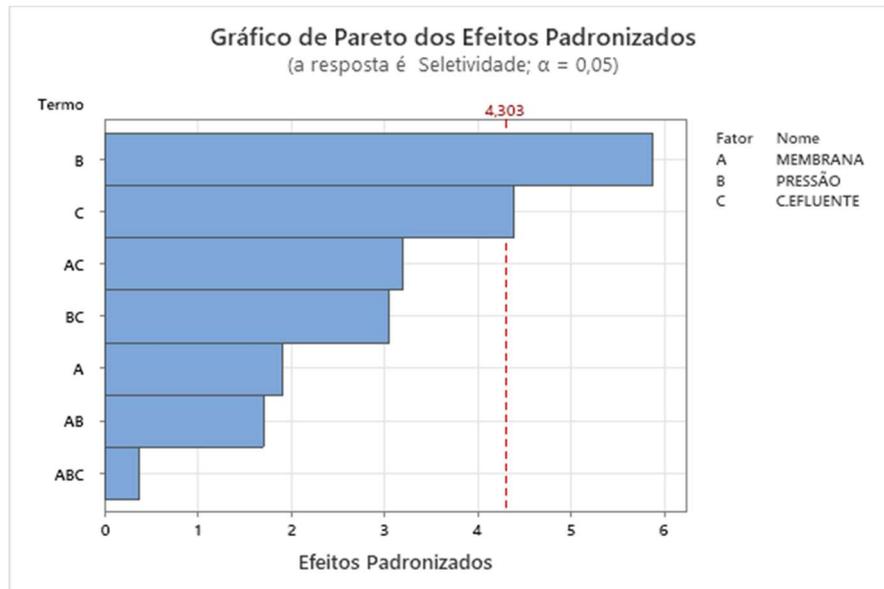
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Após a análise dos dados, foi obtido um coeficiente de determinação de 0,9855, indicando que o modelo utilizado explica 98,55% das variações nos dados. Ao realizar o teste F e avaliar o valor-p, constatou-se que os fatores (pressão e concentração do efluente) têm um efeito significativo na seletividade. O valor de $F_{calculado}$ foi maior que o valor de $F_{tabelado}$ e o valor-p foi menor que o nível de significância ($\alpha = 0,05$), confirmando a relevância desses fatores no processo.

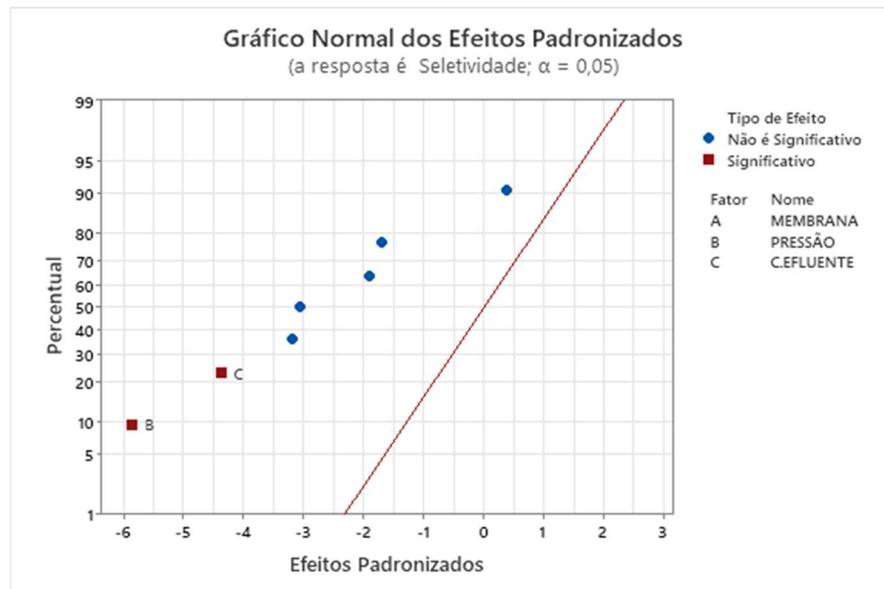
A análise revelou que o modelo linear não é o adequado para representar a relação entre as variáveis e a seletividade. Isso se deve ao fato de que a curvatura apresentou significância estatística, com um valor de P menor que o nível de significância $\alpha = 0,05$. Portanto, para esta resposta, sendo recomendável otimizar os valores das variáveis independentes com um modelo quadrático.

Na Figura 32, são apresentados os gráficos de Pareto e o gráfico normal de efeitos padronizados para a seletividade, esses gráficos ilustram a importância de cada variável para a resposta em questão.

Figura 32: Gráficos de Pareto (a) Normal (b) dos efeitos padronizados para seletividade.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A partir da análise da Figura 32, fica evidente que os fatores "pressão" e "Concentração do efluente", têm influência significativa no fluxo seletividade, sendo o fator "Pressão" o mais importante para esta resposta. Ao observar o gráfico normal de efeitos padronizados, nota-se que os fatores significantes estão distantes da reta que representa o valor zero. Quanto mais próximo de zero, menos significativo é o fator.

Após a avaliação da relevância de cada variável no processo de tratamento, é possível apresentar o seguinte modelo que descreve o experimento, a Equação 12:

$$S = 95,9013 - 0,5584 P + 1,0842 C_{efl} \quad (12)$$

Onde:

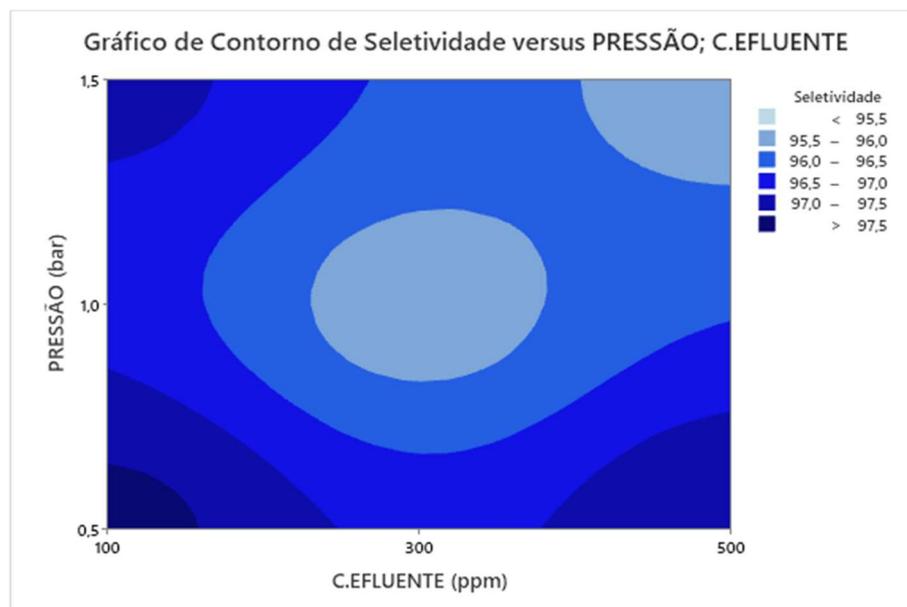
S – Seletividade;

P – Pressão;

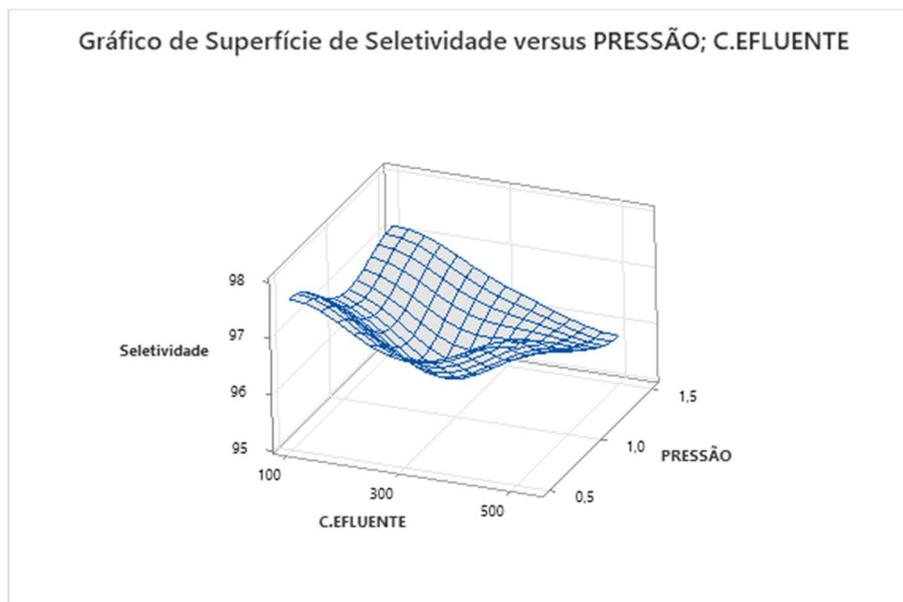
C_{efl} - Concentração do efluente

A aplicação do modelo gerado permite traçar as curvas de contorno apresentadas nas Figuras 33. A partir dos gráficos observa-se que os maiores valores para a seletividade foram encontrados para pressão igual a 0,5 bar e concentração de efluente 500 ppm, acima de 97%. E que na pressão de 1,5 bar para 500 ppm se tem uma seletividade entre 96-97%.

Figura 33: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para seletividade em função da pressão e concentração de efluente.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

5.10.2 Análise da influência da membrana, concentração de efluente e pressão na concentração final

Na Tabela 18 estão os resultados da aplicação da ANOVA nos dados dos experimentos, nos quais foi possível avaliar os efeitos das variáveis independentes (membrana, pressão e concentração de efluente) sobre a variável dependente (concentração final), utilizando 95% de confiança e nível de significância $\alpha = 0,05$.

Verificou-se que os valores de P das interações indicam que os fatores membranas, pressão, concentração de efluentes e as interações “Pressão*C. Efluente” são significativos para concentração final. O Termo da curvatura obteve um valor de P menor que $\alpha = 0,05$, indicando que a curvatura na região avaliada e o modelo a ser adotado deve ser o quadrático para otimizar os valores das variáveis independentes. Foi obtido um coeficiente de determinação de 0,9977, indicando que o modelo utilizado explica 99,76% das variações nos dados. Além disso, o coeficiente de correlação (R) sugere uma correlação relativamente forte entre as variáveis estudadas.

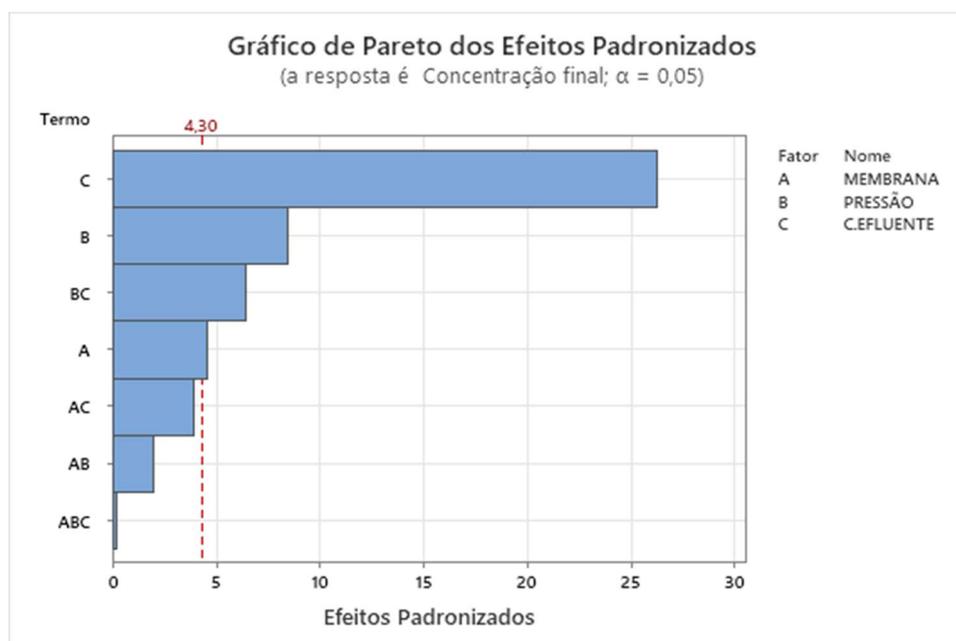
Tabela 18: ANOVA para concentração final.

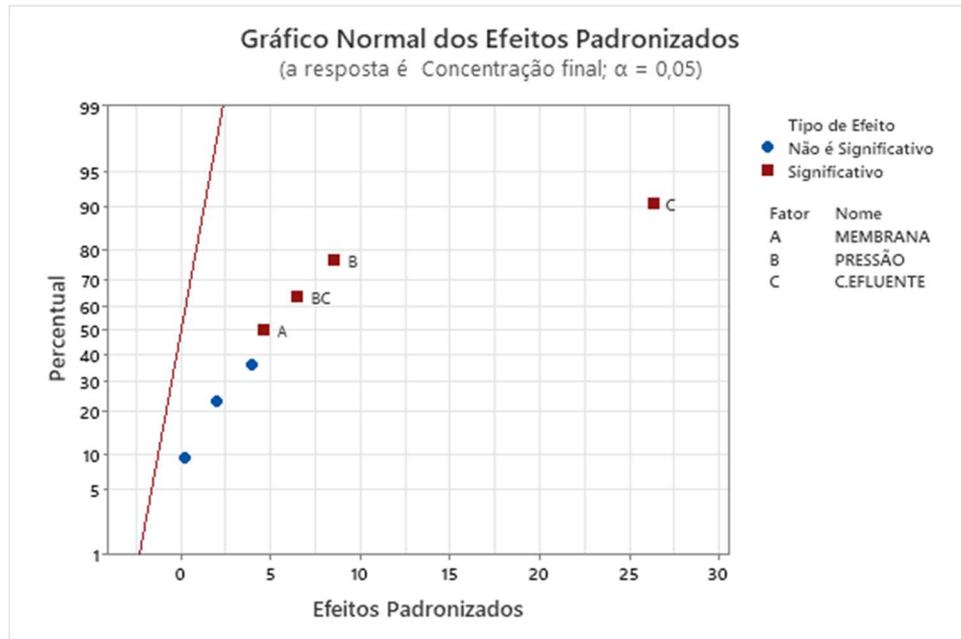
Fonte de Variação	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados ajustados (SQ)	Quadrado médio ajustado (QM)	Valor F	Valor-P
Membranas	1	7,105	7,105	23,22	0,044
pressão	1	24,745	24,745	80,85	0,014
C. Efluente	1	195,604	195,604	639,11	0,001
Membranas*pressão	1	1,637	1,637	5,35	0,182
Membranas*C. Efluente	1	4,780	4,780	15,62	0,060
Pressão*C. Efluente	1	12,345	12,345	40,34	0,023
Membranas*pressão*C. Efluente	1	0,001	0,001	0,00	0,856
Curvatura	1	5,996	5,996	19,59	0,036
Erro	2	0,612	0,306		
Total	10				
R ²	0,9977				
R	0,9886				

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Na Figura 34, são apresentados os gráficos de Pareto e o gráfico normal de efeitos padronizados para a seletividade da membrana, esses gráficos ilustram a importância de cada variável para a resposta em questão.

Figura 34: Gráficos de Pareto (a) Normal (b) dos efeitos padronizados para concentração final.





(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Com base na Figura 34, observa-se que os fatores concentração de efluente, pressão, membranas e a interação “Pressão*C. Efluente” têm influência significativa com a concentração final, sendo a concentração do efluente o mais importante para a resposta. A Equação 13 representa o modelo que descreve o experimento:

$$C_{final} = 9,964 + 1,232 M + 2,270 P + 7,047 C_{efl} + 1,720 P * C_{efl} \quad (13)$$

Onde:

 C_{final} – Seletividade;

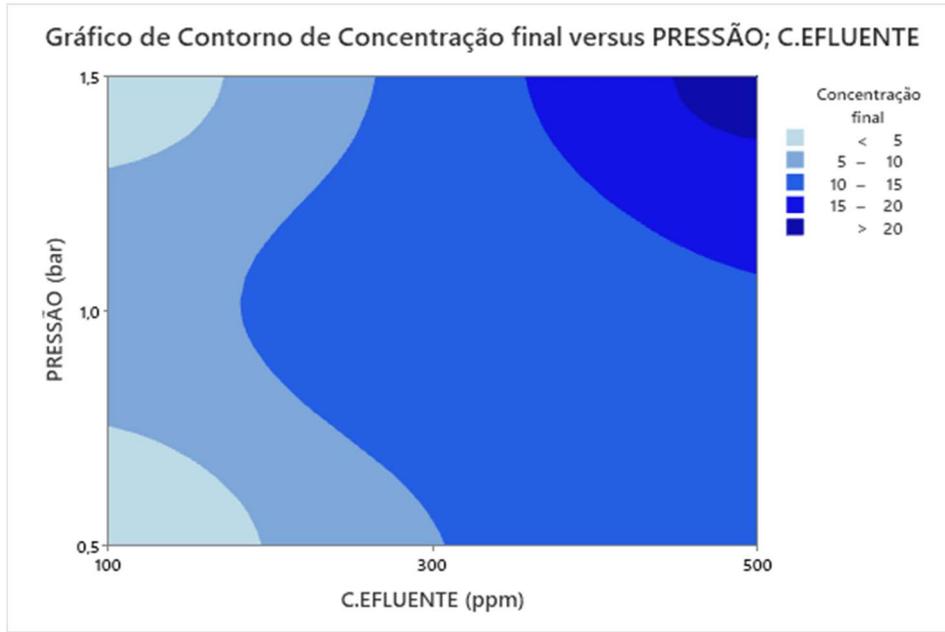
P – Pressão;

 C_{efl} - Concentração do efluente $C_{efl} * P$ – Interação dos fatores pressão * Concentração de efluente

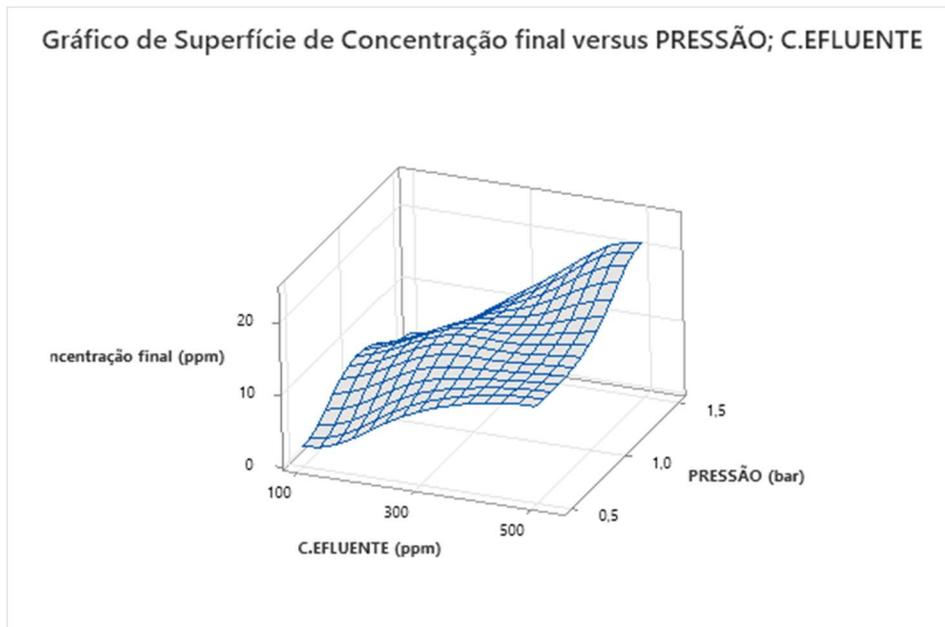
A partir do modelo gerado foi possível obter as curvas de contorno apresentadas na Figura 35. É possível perceber a partir da Figura 35 que o gráfico de contorno indica que a concentração de efluente de 100 ppm a pressão de 0,5 bar obteve uma concentração final de menos 5 ppm. E que mesmo a concentração de efluente de 500 ppm na pressão de 1,5 bar ter

apresentado concentração final acima de 20 ppm, obteve-se uma excelente remoção de corantes, como constatado na seletividade.

Figura 35: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para concentração final em função da pressão e concentração de efluente.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

5.11 Parâmetros físico-químicos do Permeado

A Resolução CONAMA nº 430/2011 faz parte da legislação ambiental e estabelece as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para o descarte de efluentes em corpos d'água receptores. É exigido que o lançamento ocorresse somente após o tratamento adequado dos efluentes. Essa resolução complementa a Resolução nº 357/2005 (CONAMA, 2011), Tabela 19. A resolução também estipula que os responsáveis pela fonte de poluição são encarregados de realizar o controle e monitoramento dos efluentes que são descartados nos corpos d'água receptores. No entanto, a coleta de amostras e as análises devem ser conduzidas por laboratórios que possuam acreditação pelo INMETRO (NUNES, 2019).

Tabela 19: Condições de Lançamentos para efluentes industriais.

Parâmetro analisado	Condições de lançamento
pH	5 < pH < 9
Temperatura	Inferior a 40°C
Materiais sedimentáveis	Até 1 mL/L
Regime de lançamento	Vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média de atividade do efluente
DBO (5 dias a 20°C)	Remoção mínima de 60% de DBO

Fonte: Resolução CONAMA nº453/2011.

Embora os órgãos ambientais no Brasil não estabeleçam regulamentações específicas para os limites de descarga de turbidez e cor, a avaliação regular desses parâmetros é essencial para considerar a implementação de tratamentos alternativos ou de polimento para efluentes provenientes da indústria têxtil (RAMOS *et al.*, 2021).

O Quadro 3, dispõe de alguns padrões utilizados para referência dos parâmetros de cor, turbidez e pH, retirados da Resolução CONAMA nº 357/2005 (onde são estabelecidos os critérios que os corpos de água doce em geral devem apresentar), Resolução CONAMA nº430/20011 (determina as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para o lançamento de efluentes em corpos de água receptores, que só deverá acontecer após o devido tratamento, e vem para complementar a Resolução nº 357/2005) e a Portaria GM/MS Nº 888/2021 (estabelece procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e padrões de potabilidade pós-tratamento).

Quadro 3: Padrões utilizados para a referência dos parâmetros Cor, Turbidez e pH.

Normativa	Cor	Turbidez	pH
Portaria GM/MS N° 888/2021 (portabilidade da água)	15 uH	0,1 uT em 99% das amostras	6,0-9,0
Resolução CONAMA N° 357/2005 (lançamento de efluentes)	75 uH	40 UNT	6,0-9,0
Resolução CONAMA N° 430/2011 (lançamentos de efluentes)	Ausente	Ausente	5,0-9,0

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

5.11.1 Cor

A Tabela 20 apresenta 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 (100, 300 e 500 ppm). As amostras foram coletadas a partir do fluxo do efluente com corante, para avaliar a remoção de cor do permeado.

Tabela 20: análise de cor (uH) para o permeado antes e após fluxo com corante

Membranas (%)	Fatores		Cor (uH)	Cor _{final} (uH)	Remoção (%)
	Concentração de efluente (ppm)	Pressão (bar)			
PA66	500	0,5	>520	15,77	96,97
PA66	500	1,5	>520	37,90	92,71
PA66/ 3% Zn	300	1	>520	25,00	95,19
PA66	100	0,5	>520	8,27	98,41
PA66/ 5% Zn	500	0,5	>520	40,57	92,19
PA66/ 3% Zn	300	1	>520	23,20	95,53
PA660	100	1,5	>520	9,07	98,25
PA66/ 5% Zn	100	1,5	>520	14,93	97,12
PA66/ 5% Zn	100	0,5	>520	10,90	97,90
PA66/ 3% Zn	300	1	>520	24,77	95,23
PA66/ 5% Zn	500	1,5	>520	45,60	91,230

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Conforme apresentado na Tabela 17 todas as três composições de membranas apresentaram alto desempenho em relação à análise de Cor do efluente sintético, variando de 8,20 uH a 37,9uH para 100 ppm, de 23,2 uH e 25 uH para 300 ppm e 15,7 uH a 45,6 uH para 500 ppm.

Nas Figuras 36 e 37, é possível notar visualmente a intensidade da cor nos efluentes antes e após passar pelo sistema de filtração. Mesmo os que apresentaram os menores índices de remoção como a PA66/5%Zn (1,5 bar) com 91,230%, PA66/5%Zn (0,5 bar) com 91,98% e PA66 (1,5 bar) com 92,711%, nota-se que se comparada ao efluente inicial, a cor diminuiu de forma drástica no efluente final.

Figura 36: Efluente inicial com as concentrações de 100, 300 e 500 ppm respectivamente.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Figura 37: Efluente final, após tratamento, sendo PA66/5%Zn (100ppm/1,5bar); PA66/5%Zn (500ppm/1,5bar); PA66/5%Zn (100ppm/0,5bar); PA66/5%Zn (500ppm/0,5bar); PA66 (100ppm/1,5bar); PA66 (100ppm/0,5bar); PA66/3%Zn (300ppm/1,0bar); PA66 (500ppm/0,5bar); PA66/3%Zn (300ppm/1,0bar); PA66 (500ppm/1,5bar) e PA66/3%Zn (300ppm/1,0bar), respectivamente.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A mensuração da cor das amostras reflete todos os valores encontrados para a retenção de corante. No qual, uma retenção elevada de corante após o tratamento de microfiltração, acima de 90%, é capaz de purificar o permeado, tornando-o praticamente incolor. Segundo informações contidas no Quadro 3 e na Tabela 17, todos os permeados estão abaixo dos valores de referência para cor. Notavelmente, a adição de partículas de Zn nas membranas e

as diferentes pressões utilizadas (0,5; 1,0 e 1,5 bar) não ocasionaram alterações na retenção de corante e na coloração dos permeados.

Lopes, Petrus e Riella (2005), tiveram retenção de cor de efluentes da indústria têxtil entre 85,2% a 99,8% com membranas de nanofiltração. Jiraratanano, Sungpet e Luangsowan (2000) utilizaram membranas comerciais de nanofiltração para remoção de corantes, e obtiveram remoção de cor entre 85 a 97%.

5.11.1.1 Análise da influência da membrana, concentração de efluente e pressão na cor

A Tabela 21 apresenta a ANOVA com a análise dos principais efeitos e interações, onde determinou-se os fatores e interações que foram significativos na variável resposta (cor).

Tabela 21: ANOVA para cor.

Fonte de Variação	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados ajustados (SQ)	Quadrado médio ajustado (QM)	Valor F	Valor-P
Membranas	1	210,09	210,09	247,59	0,004
pressão	1	127,92	127,92	150,75	0,007
C. Efluente	1	1168,30	1168,30	1376,84	0,001
Membranas*pressão	1	24,05	24,05	28,34	0,034
Membranas*C. Efluente	1	72,02	72,02	84,88	0,012
Pressão*C. Efluente	1	62,33	62,33	73,45	0,013
Membranas*pressão*C. Efluente	1	51,66	51,66	60,89	0,016
Curvatura	1	0,21	0,21	0,25	0,667
Erro	2	1,70	0,85		
Total	10				
R ²	0,9990				
R	0,9951				

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Obteve-se um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9990 indicando que o modelo explica 99,90% das variações nos dados e um coeficiente de correlação (R) de 0,9951 ou 99,51% e que mostra uma forte correlação dos dados. Ao realizar o teste F e avaliar o valor-p, constatou-se que os fatores membranas, pressão, concentração de efluentes e as interações “Membranas*pressão”, “Membranas*C. Efluente”, “Pressão*C. Efluente” e “Membranas*pressão*C. Efluente” têm um efeito significativo na cor. O valor de

$F_{calculado}$ foi maior que o valor de $F_{tabelado}$ e o valor-p foi menor que o nível de significância ($\alpha = 0,05$), confirmando a relevância desses fatores no processo.

A análise também revelou que o modelo linear é adequado para representar a relação entre as variáveis e a seletividade. Isso ocorreu porque a curvatura também não apresentou significância, com um valor de P maior que $\alpha = 0,05$. Portanto, para esta resposta, não seria necessário otimizar os valores das variáveis independentes com um modelo quadrático. Na Figura 38 encontram-se os gráficos de Pareto e Normal para cor do permeado após ensaios de fluxo com efluente sintético

Figura 38: Gráficos de Pareto (a) Normal (b) dos efeitos padronizados para cor.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Com base nas imagens do gráfico de Pareto, constatou-se que a membrana foi o fator que mais influenciou no fluxo de permeado do efluente. O segundo fator que mais impactou foi à membrana, seguida da pressão e interações “Membrana*C. Efluente”, “Pressão*C. Efluente”, “Membrana*Pressão*C. Efluente” e por último “Membrana*Pressão”. O gráfico normal de efeitos padronizados para o fluxo de permeado do efluente permite observar o grau de significância de cada fator, o qual está em consonância com o gráfico de Pareto.

Após a avaliação da relevância de cada variável no processo de tratamento, é possível apresentar o seguinte modelo, a Equação 14 representa o modelo que descreve o experimento:

$$Cor = 22,875 + 5,125 M + 3,999 P + 12,085 C_{efl} + 3 M * C_{efl} + 02,791 P * C_{efl} - 1,734 M * P - 2,541 M * P * C_{efl}$$

(14)

Onde:

M – Composição da membrana;

P – Pressão;

C_{ef} - Concentração do efluente

$M * C_{ef}$ – Interação dos fatores membrana e concentração de efluente

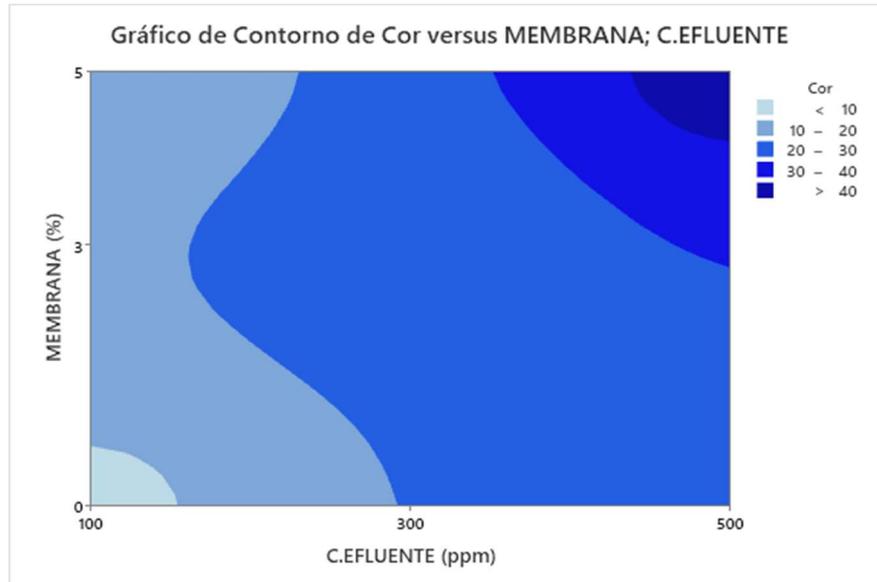
$P * C_{ef}$ – Interação dos fatores pressão de concentração de efluente

$M * P$ – Interação dos fatores membrana e pressão

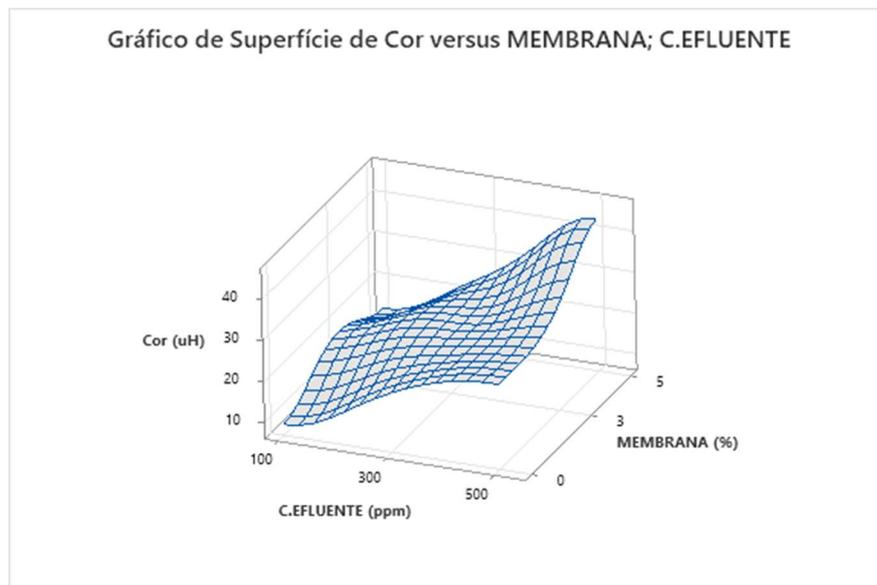
$M * P * C_{ef}$ – Interação dos fatores membrana, pressão e concentração de efluente.

A aplicação do modelo gerado permite traçar as curvas de contorno apresentadas nas Figuras 39, 40 e 41. Por meio dos gráficos observa-se a PA66/5%Zn na pressão de 1,5 bar para 500 ppm tem-se a maior cor e a membrana PA66 na pressão de 0,5 bar para 100 ppm a menor cor, após tratamento.

Figura 39: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para cor em função da membrana e concentração de efluente



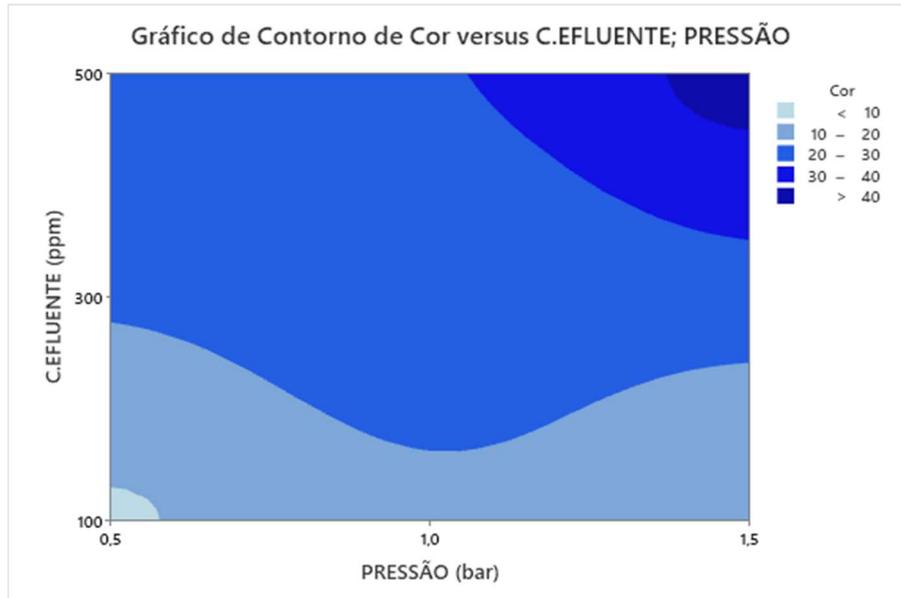
(a)



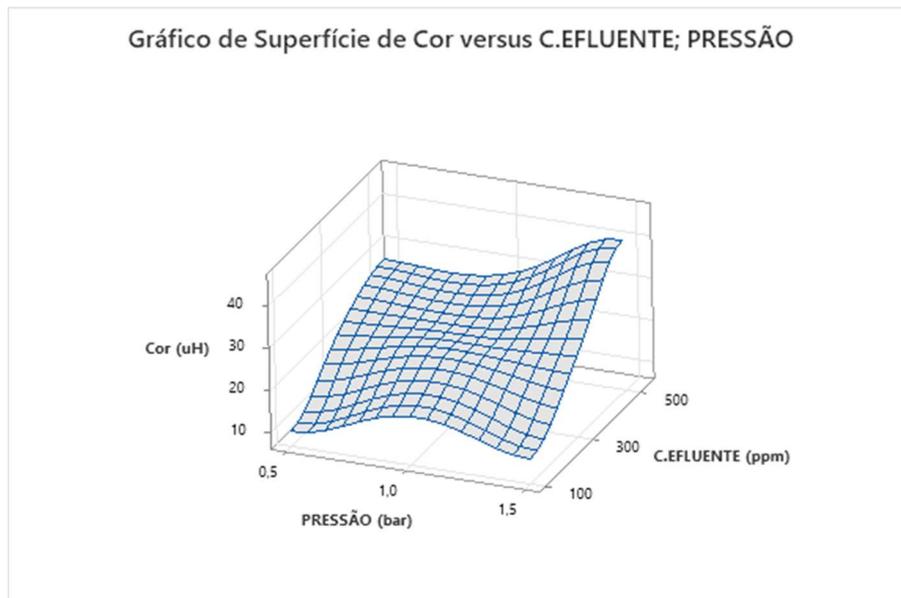
(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Figura 40: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para cor em função da concentração de efluente e pressão.



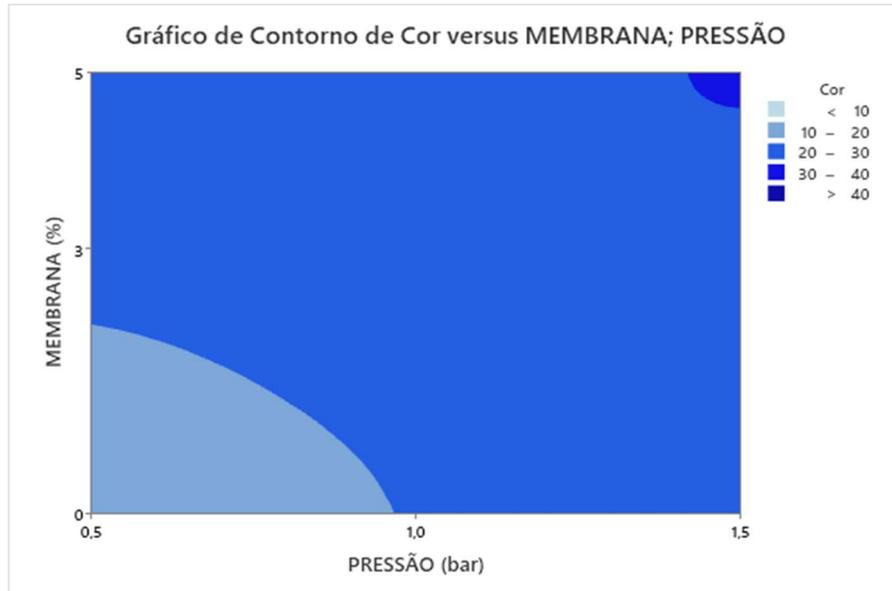
(a)



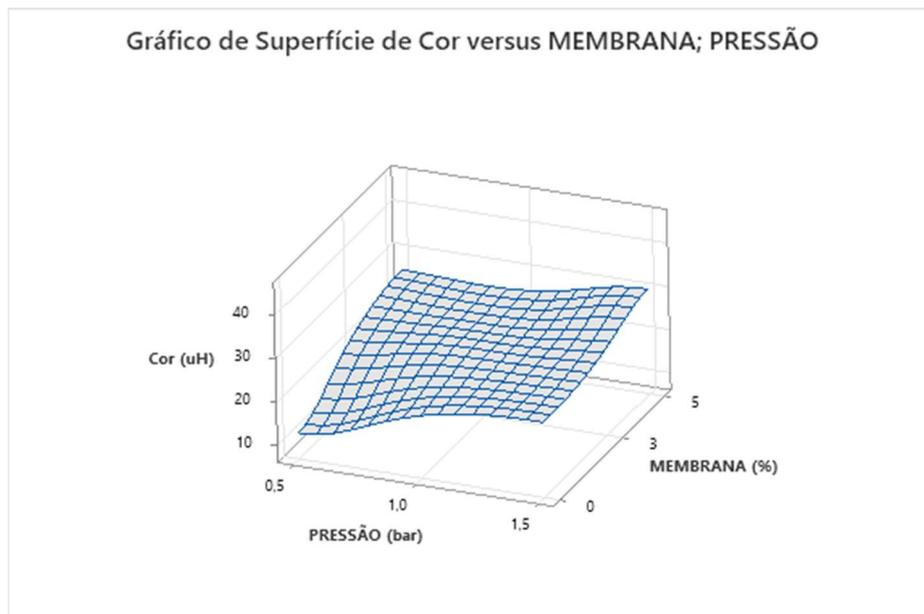
(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Figura 41: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para cor em função da membrana e pressão.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

5.11.2 Turbidez

Diferentemente da "Cor" que se relaciona com os sólidos dissolvidos, a "Turbidez" mede os sólidos suspensos, que afetam a transparência de uma solução e a eficácia da purificação de água. A Tabela 22, apresenta os valores de Turbidez do permeado após ensaios de fluxo com efluente sintético.

Tabela 22: análise de turbidez em NTU para o permeado após fluxo com corante.

Ensaio	Fatores			Turbidez (NTU)
	Membranas (%)	Concentração de efluente (ppm)	Pressão (bar)	
1	PA66	500	0,5	< 0,10
2	PA660	500	1,5	< 0,10
3	PA66/ 3% Zn	300	1	< 0,10
4	PA66	100	0,5	< 0,10
5	PA66/ 5% Zn	500	0,5	< 0,10
6	PA66/ 3% Zn	300	1	< 0,10
7	PA660	100	1,5	< 0,10
8	PA66/ 5% Zn	100	1,5	< 0,10
9	PA66/ 5% Zn	100	0,5	< 0,10
10	PA66/ 3% Zn	300	1	< 0,10
11	PA66/ 5% Zn	500	1,5	< 0,10

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

O efluente sintético foi preparado com corante sintético e os valores de turbidez para as 3 concentrações analisadas foram de 0,21NTU, 0,22 NTU e 0,22NTU para 100 ppm, 300 ppm e 500 ppm, respectivamente. O permeado tem valores abaixo de 0,1 NTU, valor este que está recomendado para um possível descarte em corpo hídrico ou águas para consumo humano.

5.11.2.1 Análise da influência da membrana, concentração de efluente e pressão na cor

A partir da ANOVA aplicada na Tabela 20, tem-se que o valor-P foi maior que $\alpha=0,05$ e o valor $F_{calculado}$ foi menor que o valor $F_{tabelado}$ indicando assim que não houve

significância estatística, nas quais as variáveis independentes não influenciaram nas variáveis resposta. Gráficos de Pareto e normal para turbidez do efluente no Anexo C.

Tabela 23: ANOVA para turbidez (NTU).

Fonte de Variação	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados ajustados (SQ)	Quadrado médio ajustado (QM)	Valor F	Valor-P
Membranas	1	0,000000	0,000000	0,00	1,000
pressão	1	0,000000	0,000000	0,00	1,000
C. Efluente	1	0,000000	0,000000	0,00	1,000
Membranas*pressão	1	0,000000	0,000000	0,00	1,000
Membranas*C. Efluente	1	0,000000	0,000000	0,00	1,000
Pressão*C. Efluente	1	0,000000	0,000000	0,00	1,000
Membranas*pressão*C. Efluente	1	0,000000	0,000000	0,00	1,000
Curvatura	1	0,000033	0,000033	0,72	0,486
Erro	2	0,000091	0,000045		
Total	10				
R ²	0,2667				
R	0,0				

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

5.11.3 pH

A Tabela 24 ilustra a análise do pH em cada permeado após o ensaio de luxo com corantes nas concentrações de 100, 300 e 500 ppm e nas mais variadas pressões e membranas.

Tabela 24: análise pH para permeado após fluxo com corante.

Ensaio	Fatores			pH
	Membranas (%)	Concentração de efluente (ppm)	Pressão (bar)	
1	PA66	500	0,5	8,22
2	PA66	500	1,5	8,09
3	PA66/ 3% Zn	300	1	8,14
4	PA66	100	0,5	7,76
5	PA66/ 5% Zn	500	0,5	7,86
6	PA66/ 3% Zn	300	1	8,09
7	PA66	100	1,5	7,53
8	PA66/ 5% Zn	100	1,5	7,57
9	PA66/ 5% Zn	100	0,5	7,9
10	PA66/ 3% Zn	300	1	8,14
11	PA66/ 5% Zn	500	1,5	7,93

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A natureza ácida da solução de corante aumenta as cargas positivas sobre a superfície da membrana, que é rica em grupos amino presentes na poliamida. Esses grupos amino são protonados em pH ácido, o que resulta em uma forte força eletrostática de interação entre a superfície da membrana e os ânions do corante, aumentando a adsorção do corante sobre ela (DAVID, KARUNANITHI, e FATHIMA, 2020)

De acordo com dados da Tabela 24 todos os permeados referentes às 3 composições e nas diferentes pressões, apresentaram de pH básico ($\text{pH} > 7$). O efluente sintético de 100 ppm apresentou um pH inicial de 8,4, havendo uma redução do pH em relação à análise.

Para os efluentes sintéticos de 300 ppm e 500 ppm, têm-se um pH inicial de 7,62 e 7,63, respectivamente. Como se observa a partir da Tabela 20, houve um aumento do pH após tratamento tanto para o efluente sintético de 300 ppm e para 500 ppm.

Ao comparar os dados de Seletividade com o pH, observa-se que os efluentes contendo 300 e 500 ppm, que apresentaram um pH mais baixo que a de 100ppm, tiveram uma seletividade acima de 95%. Tendo para: PA66 (500ppm/0,5bar), PA66 (500ppm/1,5bar), PA66/3%Zn (300ppm/1,0bar), PA66/5%Zn(500ppm/0,5bar), PA66/5%Zn(500ppm/1,5bar) 97,84%, 96,81%, 96,10%, 97,33% e 95,95%, respectivamente. Mostrando assim que um pH mais baixo do efluente inicial promove maiores seletividades. David, Karunanithi, e Fathima (2020) tiveram eficiência de remoção de corante aumentou com a diminuição do pH até 2. Akbari, Remigy e Aptel (2002), estudaram a influência do pH a taxa de permeabilidade e

retenção de soluções de corante e obtiveram para reterão mais 95% dos corantes reativos qualquer que seja a faixa de pH e concentração usada.

5.11.3.1 Análise da influência da membrana, concentração de efluente e pressão no pH

Na Tabela 25, estão os resultados da aplicação da ANOVA nos dados dos experimentos para pH do permeado após ensaios de fluxo com efluente sintético.

Tabela 25: ANOVA para pH do permeado após ensaios de fluxo com efluente sintético.

Fonte de Variação	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados ajustados (SQ)	Quadrado médio ajustado (QM)	Valor F	Valor-P
Membranas	1	0,015312	0,015312	1033,59	0,001
pressão	1	0,048568	0,048568	3278,34	0,000
C. Efluente	1	0,225568	0,225568	15225,84	0,000
Membranas*pressão	1	0,001012	0,001012	68,34	0,014
Membranas*C. Efluente	1	0,059512	0,059512	4017,09	0,000
Pressão*C. Efluente	1	0,031668	0,031668	2137,59	0,000
Membranas*pressão*C. Efluente	1	0,010035	0,010035	677,34	0,001
Curvatura	1	0,185005	0,185005	12487,81	0,000
Erro	2	0,000030	0,000015		
Total	10				
R ²	0,9999				
R	0,9997				

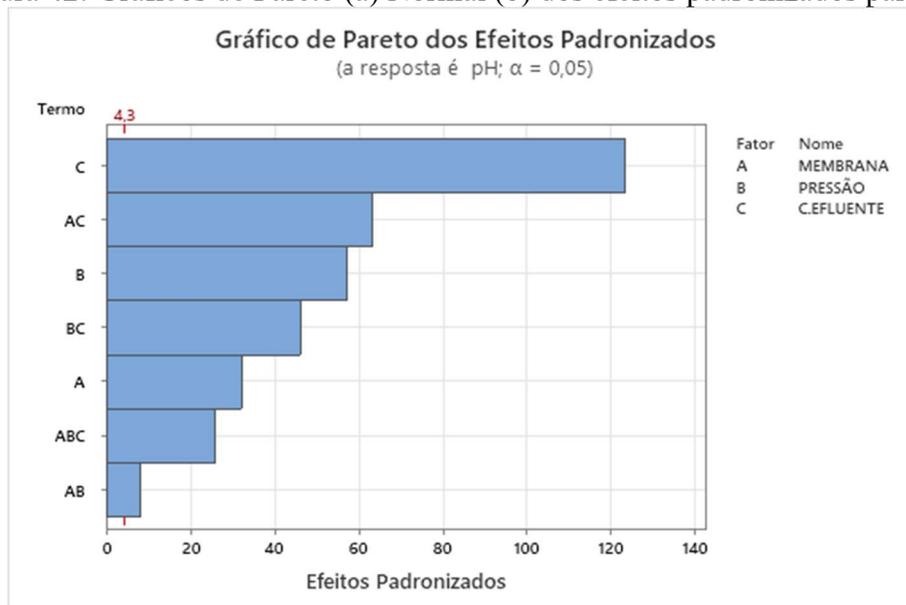
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Foi obtido um coeficiente de determinação de 0,9999 que representou a capacidade de explicação de 99,99% da variabilidade dos dados pelo modelo gerado, com nível de significância de 5% (valor de α). Ao realizar o teste F e avaliar o valor-p, constatou-se que os fatores (membrana, pressão, C. Efluente) e sua interação (“Membranas*pressão”, “Membranas*C. Efluente”, “Pressão*C. Efluente” e “Membranas*pressão*C. Efluente”) têm um efeito significativo na seletividade da membrana. O valor de $F_{calculado}$ foi maior que o valor de $F_{tabelado}$ e o valor-p foi menor que o nível de significância ($\alpha = 0,05$), confirmando a relevância desses fatores no processo. A curvatura foi significativa com um valor de P menor

que $\alpha = 0,05$, mostrando que o modelo linear não é o adequado para representar a relação entre as variáveis e o pH, sendo necessário um modelo quadrático para otimizar os dados.

Os gráficos de Pareto e o gráfico normal de efeitos padronizados para pH do permeado após ensaios de fluxo com efluente sintético estão na Figura 42 abaixo.

Figura 42: Gráficos de Pareto (a) Normal (b) dos efeitos padronizados para pH.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Com base na Figura 42, fica evidente que os fatores mencionados acima têm influência significativa no pH sendo o fator " Concentração do efluente " o mais importante para esta resposta. Após a avaliação da relevância de cada variável no processo de tratamento, é possível apresentar o seguinte modelo, a Equação 15 representa o modelo que descreve o experimento.

$$pH = 7,86042 - 0,04375 M - 0,07792 P + 0,16792 C_{efl} + 0,01125 M * P - 0,086625 M * C_{efl} + 0,06292 P * C_{efl} + 0,03542 M * P * C_{efl} \quad (15)$$

Onde:

M – Composição da membrana;

P – Pressão;

C_{ef} - Concentração do efluente

$M * C_{ef}$ – Interação dos fatores membrana e concentração de efluente

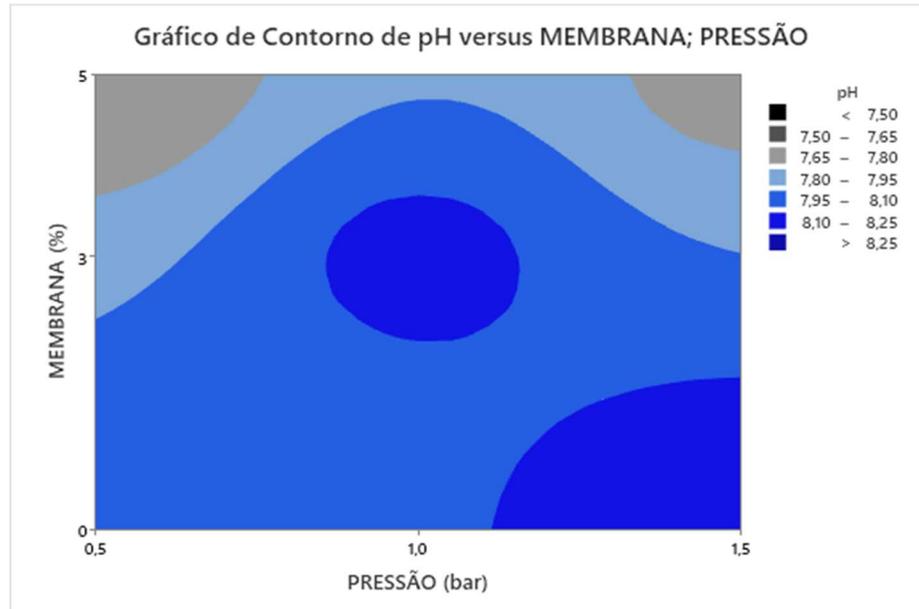
$P * C_{ef}$ – Interação dos fatores pressão de concentração de efluente

$M * P$ – Interação dos fatores membrana e pressão

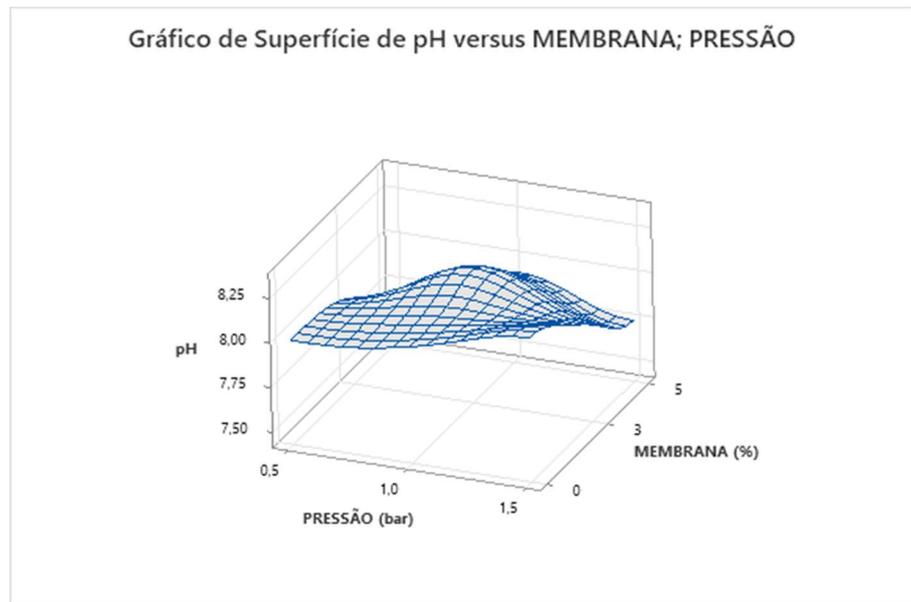
$M * P * C_{ef}$ – Interação dos fatores membrana, pressão e concentração de efluente.

Foi possível traçar as curvas de contorno e superfície a partir do modelo gerado apresentadas nas Figuras 43, 44 e 45. Observa-se por meio dos gráficos que a PA66/3% Zn apresentou uma faixa de pH entre 8,1-8,25, superior ao pH inicial do efluente antes de passar pelo reator.

Figura 43: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para pH em função da membrana e pressão.



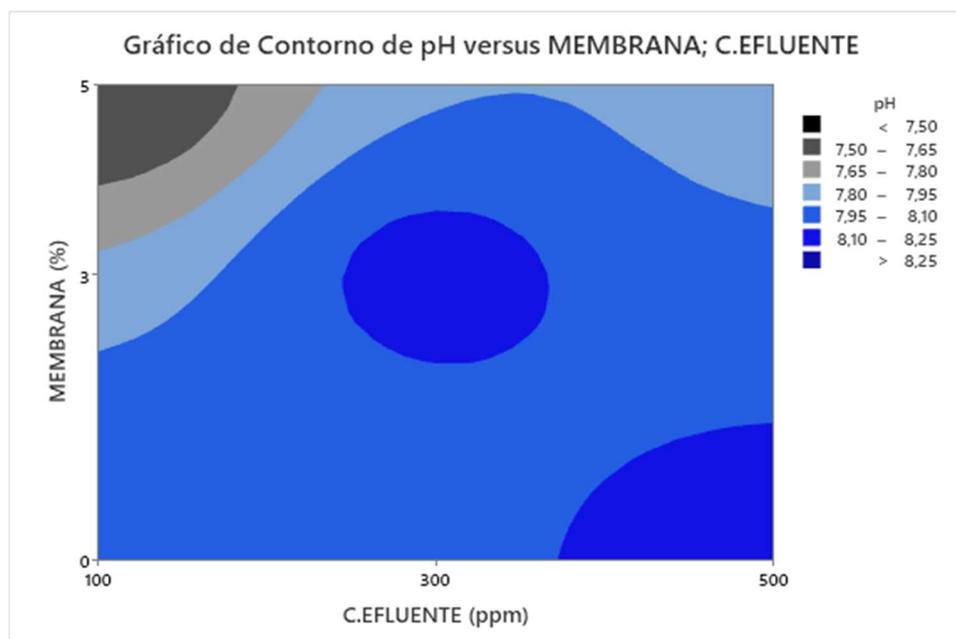
(a)



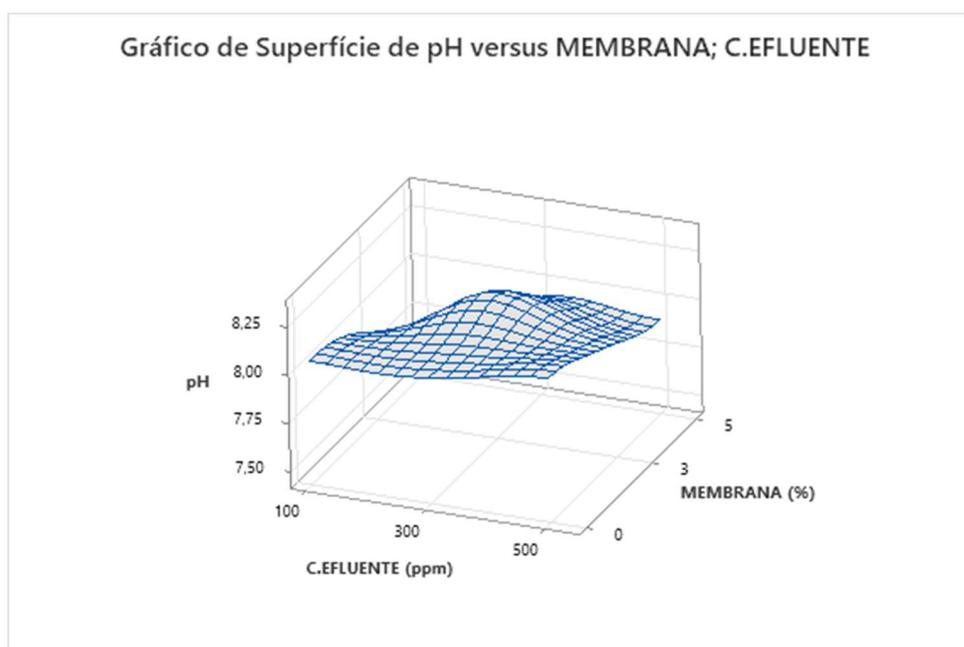
(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Figura 44: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para pH em função da membrana e concentração de efluente.



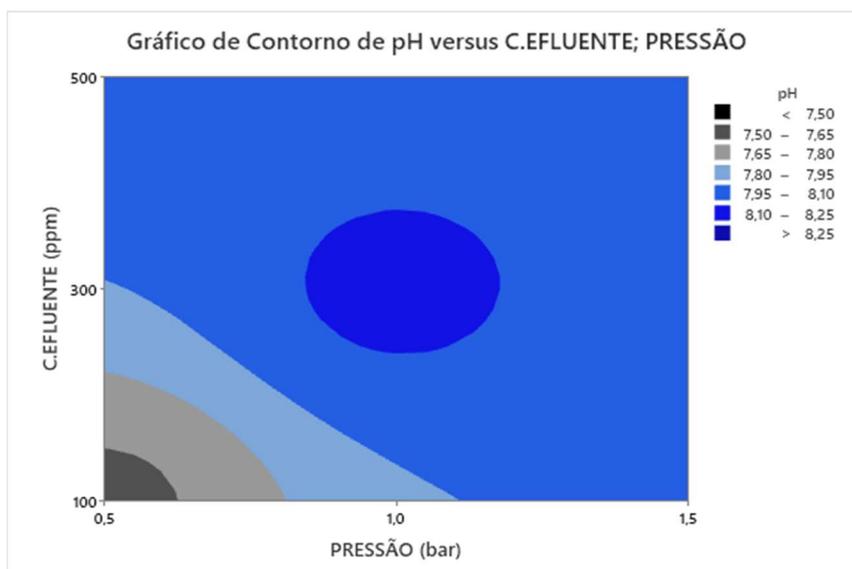
(a)



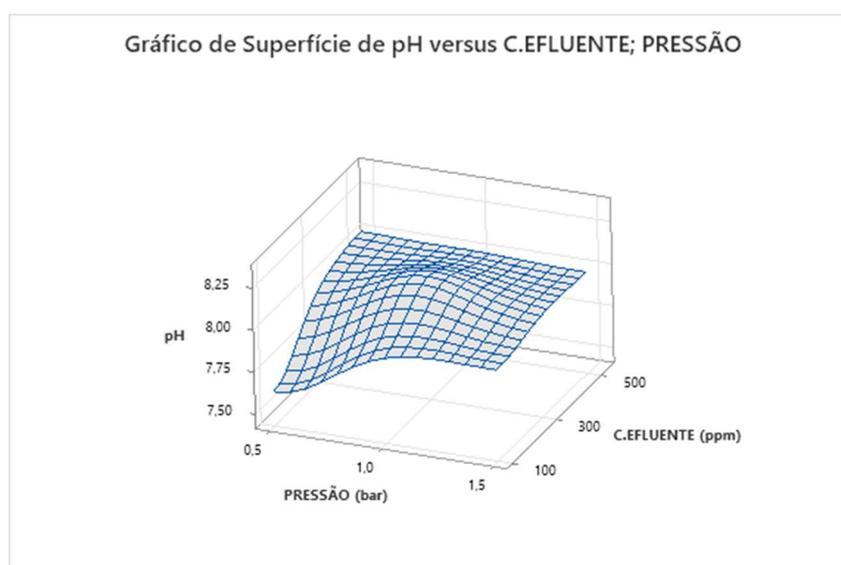
(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Figura 45: Gráficos de contorno (a) e superfície (b) para pH em função da concentração de efluente e pressão.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

5.11.4 Condutividade elétrica

A concentração de sólidos dissolvidos totais em soluções aquosas processadas através de membranas de filtração inclui pequenas quantidades de materiais orgânicos e uma grande quantidade de sais dissolvidos. Entretanto, é importante ressaltar que apenas os sais

dissolvidos têm um efeito significativo sobre a condutividade elétrica. A medição da condutividade elétrica pode ser utilizada para estimar a concentração de sólidos dissolvidos totais presentes nas correntes de alimentação e permeado (SILVA, 2001).

Os efluentes sintéticos contendo corante, apresentaram condutividade elétrica inicial de 43,14 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 58,50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 73,99 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para 100 ppm, 300 ppm e 500 ppm, respectivamente. A Tabela 26 ilustra a análise de condutividade do permeado após o ensaio de fluxo com corantes nas concentrações de 100, 300 e 500 ppm e nas mais variadas pressões e membranas.

Tabela 26: Valores de condutividade elétrica do permeado após ensaios de fluxo com efluente sintético.

Ensaio	Fatores			Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
	Membranas (%)	Concentração de efluente (ppm)	Pressão (bar)	
1	PA66	500	0,5	75,61
2	PA66	500	1,5	78,38
3	PA66/ 3% Zn	300	1	65,18
4	PA66	100	0,5	32,49
5	PA66/ 5% Zn	500	0,5	79,81
6	PA66/ 3% Zn	300	1	59,7
7	PA66	100	1,5	47,78
8	PA66/ 5% Zn	100	1,5	44,82
9	PA66/ 5% Zn	100	0,5	46,17
10	PA66/ 3% Zn	300	1	63,9
11	PA66/ 5% Zn	500	1,5	75,22

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Com base na Tabela 26 e com os valores iniciais de condutividade, percebe-se que houve um aumento da condutividade no permeado. Tal aumento da condutividade pode ter ocorrido provavelmente devido primeiro ao corante reativo que contém grupos sulfonato de sódio e quando dissociados em água formando ânion sulfonato colorido e o cátion sódio, no qual as membranas não foram capazes de reter. Além disso, pode ter ocorrido o carreamento de partículas que compõem as membranas como resíduo de cloreto de magnésio.

5.11.4.1 Análise da influência da membrana, concentração de efluente e pressão na condutividade

Os resultados da aplicação da ANOVA nos dados dos experimentos para condutividade elétrica do permeado após ensaios de fluxo com efluente sintético, estão na Tabela 27.

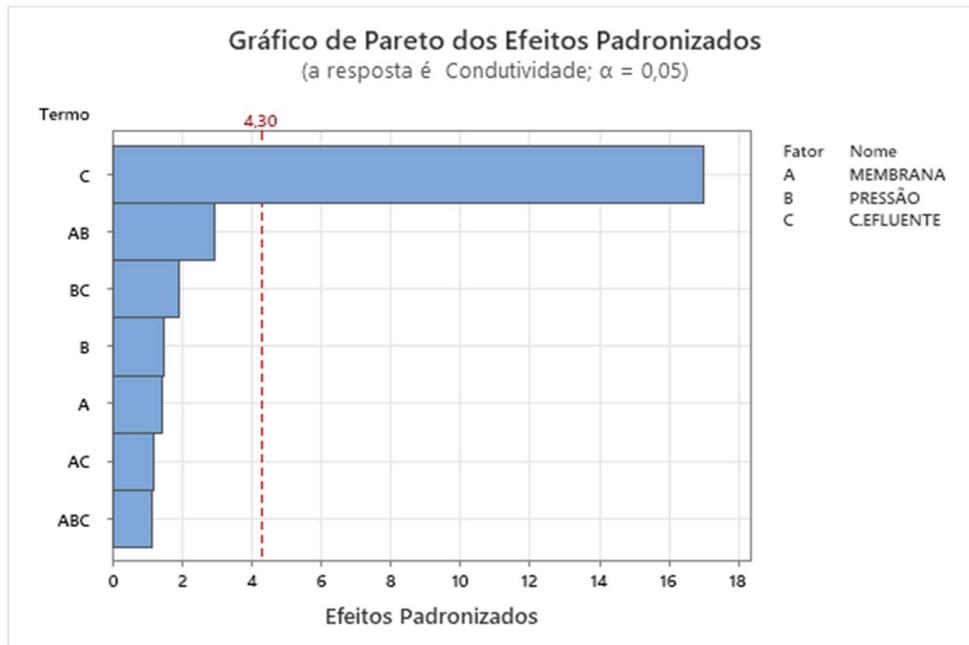
Tabela 27: ANOVA para condutividade do permeado após ensaios de fluxo com efluente sintético.

Fonte de Variação	Grau de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados ajustados (SQ)	Quadrado médio ajustado (QM)	Valor F	Valor-P
Membranas	1	17,29	17,29	2,10	0,284
pressão	1	18,36	18,36	2,23	0,274
C. Efluente	1	2372,23	2372,23	288,66	0,003
Membranas*pressão	1	72,00	72,00	8,76	0,098
Membranas*C. Efluente	1	11,71	11,71	1,43	0,355
Pressão*C. Efluente	1	31,05	31,05	3,78	0,191
Membranas*pressão*C. Efluente	1	10,76	10,76	1,31	0,371
Curvatura	1	14,56	14,56	1,77	0,315
Erro	2	16,44	8,22		
Total	10				
R ²	0,9933				
R	0,9680				

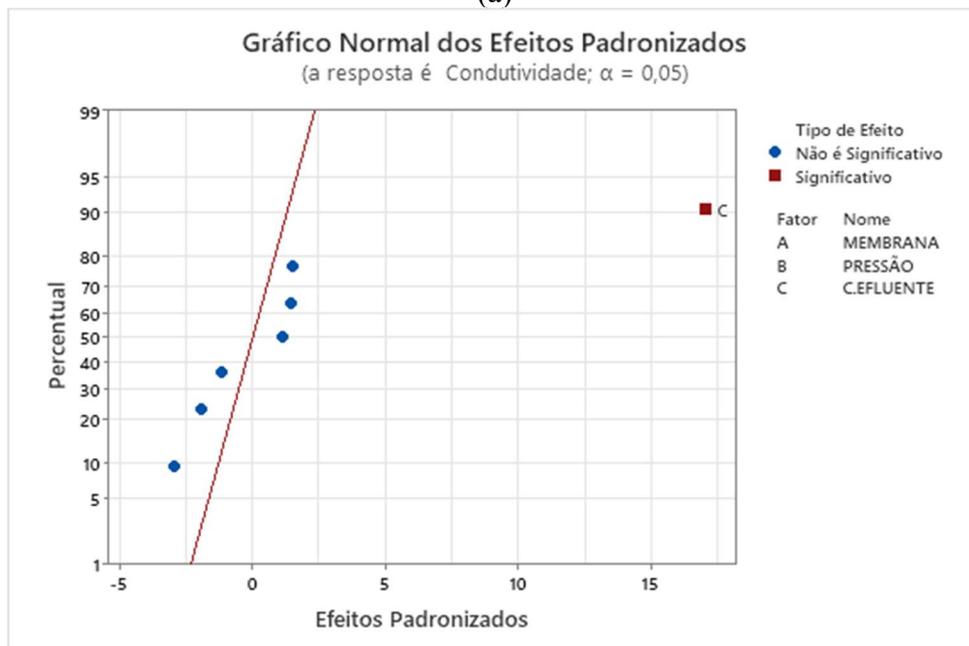
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Com base na ANOVA aplicada na Tabela 27, verificou-se que o valor-P foi superior a $\alpha=0,05$, em quase todos os fatores, exceto no fato Concentração de efluente. Mostrado assim que a concentração de efluente foi significativa para alteração dos valores de condutividade. A análise estatística revelou que a curvatura não demonstrou significância estatística, uma vez que o valor de p associado foi maior do que o nível de significância $\alpha = 0,05$. Devido a esse resultado, não seria aconselhável otimizar os valores das variáveis independentes utilizando um modelo quadrático para esta resposta. Na Figura 46, encontra-se os gráficos de Pareto e normal para condutividade.

Figura 46: Gráficos de Pareto (a) Normal (b) dos efeitos padronizados para condutividade elétrica.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

6 CONCLUSÕES

Por meio das análises feitas foi possível obter membranas a partir de resíduos de fibras sintéticas de poliamida66. A introdução da carga inorgânica Zn promoveu alterações nas propriedades físico-químicas e microestruturais das membranas híbridas, em comparação com as membranas poliméricas convencionais. Tendo um efeito potencializador nas propriedades de fluxo e permeabilidade das membranas híbridas, proporcionando resultados significativos na remoção de corantes dos efluentes sintéticos. Esse aprimoramento foi justificado pelos resultados positivos obtidos no ângulo de contato, porosidade, absorção de água e aumento dos raios médio e máximo dos poros.

A membrana contendo 3% em peso de zinco demonstrou alguns resultados inferiores a PA66 pura e as outras membranas híbridas, com baixo fluxo de água e de efluente. Devido provavelmente à aglomeração ou agregação de zinco nos poros. Porém, mesmo tendo resultados inferiores em algumas análises, essa membrana apresentou uma seletividade superior a 96% e uma remoção de cor superior a 95%. Já a membrana contendo 5% em peso de zinco apresentou um considerado fluxo se comparado as outras membranas, e obteve uma seletividade acima dos 95% e remoção de cor acima dos 90%, para a maior concentração de efluente sintético.

Verificou-se que a introdução de zinco nas membranas não foi significativa para a seletividade, sendo o fator a concentração do efluente decisivo para seletividade, do ponto de vista estatístico. Com isso, independente da membrana utilizada obteve-se uma seletividade acima dos 93%. Porém ao analisar o fluxo, a membrana é o fator principal, além de ter influência sobre a remoção da concentração final, cor e pH. Sendo a modificação das membranas, um ótimo custo-benefício, pois se obtêm um elevado fluxo, (diminuindo o gasto de energia) com elevada remoção de corante.

Quando comparamos os dados de pH com a seletividade, podemos notar que os efluentes contendo 300 e 500 ppm, que possuíam um pH mais baixo em relação ao efluente de 100 ppm, apresentaram uma seletividade superior a 95%.

A utilização de resíduos como matéria-prima para a fabricação de membranas híbridas é uma abordagem promissora para a promoção da economia circular e da sustentabilidade industrial. Além disso, os permeados produzidos atenderam aos padrões de qualidade da água estabelecidos para os parâmetros de Cor, Turbidez e pH. Dessa forma, comprovou-se que as membranas híbridas obtidas têm um potencial promissor para serem empregadas no tratamento de águas residuais contendo corantes têxteis.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência do pH dos efluentes sintéticos na seletividade;
- Ampliar intervalo de concentração de Zn nas membranas;
- Testar outros aditivos para atuar como agente porogênico, acelerando a precipitação das membranas e assim obter morfologias variadas;
- Aplicar planejamento do tipo Box-Banking desde a produção das membranas.

REFERÊNCIAS

- 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**, 2020.
- AGHILI, F.; GHOREYSHI, A.A.; BRUGGEN, B.V. -D.; RAHIMPOUR, A. Introducing gel-based UiO-66-NH₂ into polyamide matrix for preparation of new super hydrophilic membrane with superior performance in dyeing. **Wastewater treatment**. 2021.
- AGRAWAL, A.; SHARMA, A.; AWASTHI, K. K.; AWASTHI, A. Metal oxides nanocomposite membrane for biofouling mitigation in wastewater treatment. **Materialstoday Chemistry**, v. 21, 2021.
- AKBARI, A.; REMIGY, J.C.; APTEL, P. Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v.41, p.601-609, 2002.
- ALARDHI, S. M.; ALBAYATI, T. M.; ALRUBAYE, J. M. A hybrid adsorption membrane process for removal of dye from synthetic and actual wastewater. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v.157, 2020
- 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.
- 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.
- ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. Artliber 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.
- ARAÚJO, B. A.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, S. S. L.; FERREIRA, R. S. B.; MEDEIROS, K. M.; LIMA, C. A. P. Membranes of polysulfone and hybrid applied in dye separation. **Desalination and Water Treatment**, v. 230, 298-309, 2021.
- ASAD, A; SAMEOTO, D.; SADRZADEH, M. Chapter 1 - Overview of membrane technology. **Nanocomposite Membranes for Water and Gas Separation, Micro and Nano Technologies**, p. 1-28, 2020.
- ASTM. **ASTM E 96/E 96M-05 - Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**, Philadelphia, 2005.

ASKARI, N.; FARHADIAN, M.; RAZMJOU, A.; HASHTROODI, H. Nanofiltration performance in the removal of dye from binary mixtures containing anthraquinone dyes. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 39, p. 18194-18201, 2016.

AZIZ, M.; KASONGO, G. Scaling prevention of thin film composite polyamide Reverse Osmosis membranes by Zn ions. **Desalination**, v. 464, p. 76-83, 2019.

BAIG, M. I.; INGOLE, P. G.; JEON, J.; HONG, S. U.; CHOI, W. K.; LEE, H. K. Water vapor transport properties of interfacially polymerized thin film nanocomposite membranes modified with graphene oxide and GO-TiO₂ nanofillers. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p. 1190-1202, 2019.

BALLINAS, L.; TORRAS, C.; GARCIA-VALLS, R.; Factors influencing activated carbon-polymeric composite membrane structure and performance. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.65, p.633-337, 2004.

BEBY, R.; HUSSEIN, M.Z.; ABDULLAH, A. H.; ZAINAL, Z. Review: Nanomaterials for the Treatment of Heavy Metal Contaminated Water. **Polymers**, v. 14, n° 3, p. 583, 2022.

BELLINCANTA, T.; POLETTO, P.; THÜRMER, M. B.; DUARTE, J.; TOSCAN, A. ZENI, M. Preparação e Caracterização de Membranas Poliméricas a partir da Blenda Polissulfona/Poliuretano, **Polímeros**, v. 21, n° 3, p. 229-232, 2011.

BELPAIRE, C.; REYNS, T.; GEERAERTS, C.; LOCO, J. V. Corantes têxteis tóxicos se acumulam na enguia europeia selvagem Anguilla Anguilla. **Chemosphere**, v.138, p. 784 - 791, 2015.

BELUCI, N. C. L.; MATEUS, G. A. P.; MIYASHIRO, C.S.; HOMEM, N. C.; GOMES, R. Q.; KLEN, M. R. F.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S. Hybrid treatment of coagulation/flocculation process followed by ultrafiltration in TiO₂-modified membranes to improve the removal of reactive black 5 dye. **Science of The Total Environment**, v. 664, p. 222-229, 2019.

BENKHAYA, D.; M'RABET, S.; HARFI, A.-E. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v.115, 2020.

BILICI, Z.; OZAY, Y.; YUZER, A.; INCE, M.; OCAKOGLU, K.; DIZGE, N. Fabrication and characterization of polyethersulfone membranes functionalized with zinc phthalocyanines embedding different substitute groups. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 617, 2021.

BRITO, R. A.; PEREIRA, N.N. Degradação fotoquímica H₂O₂ de Corante têxtil reativo. **Holos Environment**, v.13, n.1, p.74 2013.

CAPELEZZO, A. P.; MOHR, L. C.; DALCANTON, F.; BARRETA, C. R. D. M.; MARTINS, M. A. P. M.; FIORI, M. A.; DE MELLO, J. M. M. Polímero biodegradável antimicrobiano através da aditivação com compostos à base de zinco. **Química Nova**, v. 41, n. 4, p. 367-374, 2018.

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. 2ª ed. São Paulo: Engenho, 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº357, de 17 de março de 2005. **Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento**. 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº430, de 13 de maio de 2011. **Condições e padrões de lançamento de efluentes**. 2011.

COULOR INDEX. The Color Index™ colour-index.com publicado on-line pela Society of Dyers and Colourists e pela American Association of Textile Chemists and Colorists. Disponível em: < <https://colour-index.com/definitions-of-a-dye-and-a-pigment> >. Acesso em: 1 de julho de 2023.

DASGUPTA, J.; SIKDER, J.; CHAKRABORTY, S.; CURCIO, S.; DRIOLI, E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review. **J. Environ. Manage**, v.147, p. 55-72, 2015.

DAVID, P.S.; KARUNANITHI, A.; FATHIMA, N.N. Filtração aprimorada para remoção de corantes usando membranas nanofibrosas de mistura de queratina-poliamida. **Environmental Science and Pollution Research** v. 27, p. 45629–45638, 2020.

DELGADO-RANGEL, L.H.; HUERTA-SAQUERO, A.; EUFRÁCIO-GARCIA N.; MEZAVELLEZCAS, A.; MOTA-MORALES, J.D.; GONZÁLEZ-CAMPOS, J.B. Deep eutectic solvent-assisted phase separation in chitosan solutions for the production of 3D monoliths and films with tailored porosities. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.164, 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.

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.

DUARTE, J.; DOS SANTOS, V.; ZENI, M. Comportamento viscosimétrico da poliamida 66 Comercial em ácido fórmico e ácido clorídrico. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v.17, 2016.

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.

ELHADY, S. BASSYOUNI, M.; MANSOUR, R. A.; ELZAHAR, M. H.; ABDEL-HAMID, S.; ELHENAWY, Y.; SALEH, M. Y. Oily Wastewater Treatment Using Polyamide Thin Film Composite Membrane Technology. **Membranes**, v. 10, n. 5: 84, 2020.

FANG, C.; LIU, W. ZHANG, P.; YAO, M.; RAJABZADEH S.; KATO, N.; SHON, H. K. MATSUYAMA, H. Controlling the inner surface pore and spherulite structures of PVDF hollow fiber membranes in thermally induced phase separation using triple-orifice spinneret for membrane distillation. **Separation and Purification Technology**, v. 258, parte 2, 2021.

FIGOLI, A.; SIMONE, S.; DRIOLI, E. Polymeric membranes. In: HILAL, N.; ISMAIL, A. F.; WRIGHT, C. J. (Orgs.). **Membrane fabrication**. Boca Raton: CRC Press, p. 3-44, 2015.

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.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Revista Moda Palavra e-Periódico**, v. 8, n. 15, p. 153-174, 2015.

GOHIL, J. M.; CHOUDHURY, R. R. Introduction to Nanostructured and Nano-enhanced Polymeric Membranes: Preparation, Function, and Application for Water Purification. **Nanoscale Materials in Water Purification**, p. 25-57, 2019.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processo de Separação com Membranas**. 1a ed. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2006.

HAN, S.; MAO, L.; WU, T.; WANG, H. Homogeneous polyethersulfone hybrid membranes prepared with in-suit synthesized magnesium hydroxide nanoparticles by phase inversion method. *Journal of Membrane Science*, v. 516, p. 47-55, 2016.

HIDALGO, A. M.; LEÓN, G.; GÓMEZ, M.; MURCIA, M. D.; GÓMEZ, E.; MACARIO, J. A. removal of different dye solutions: a comparison study using a polyamide nf membrane. **Membranes**, v. 10, n. 12: 408, 2020.

HUANG, X. jun et al. Immobilization and Properties of Lipase from *Candida rugosa* on Electrospun Nanofibrous Membranes with Biomimetic Phospholipid Moities. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 24, n. 2, p. 231-237, 2008.

IBIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Perfil do Setor**. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor> . Acesso em 05/05/2022.

IEMI. Instituto de Estudos e Marketing Industrial. **Têxtil e Confecção Diagnóstico**. Disponível em: http://www.mdic.gov.br/sistemas_web/renai/public/arquivo/arq1273166252.pdf. Acesso em: 24/05/2021.

IRANIZADEH, S.T.; CHENAR, M. P.; MAHBOUB, M. N.; NAMAGHI, H. A. Preparation and characterization of thin-film composite reverse osmosis membrane on a novel aminosilanemodified polyvinyl chloride support. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.36, 251-264, 2019.

JHAVERI, J. H.; MURTHY, Z. VP. A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes. **Desalination**, v. 379, p. 137-154, 2016.

JIRARATANANO, R.; SUNGPET, A.; LUANGSOWAN, P. Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. **Desalination**, v. 130. p. 177-183, 2000.

JOSE, A. J.; KAPPEN, J.; ALAGAR, M. Polymeric membranes: Classification, preparation, structure physiochemical, and transport mechanisms. In: **Fundamental Biomaterials: Polymers**. Woodhead Publishing, p. 21-35. 2018.

JUN, BYUNG-MOON; KIM, S. H.; LIM, H. Y.; KWAK, S. K.; KWON, YOUNG-NAM. Acid stability of polyamide membranes. **Polymer**, v.241, 2022.

KACPRZYŃSKA-GOŁACKA, J.; ŁOŻYŃSKA, M.; BARSZCZ, W.; SOWA, S.; WIECIŃSKI, P. Microfiltration Membranes Modified with Zinc by Plasma Treatment. **Membranes**, v.13, p.387, 2023.

KAMALUDIN, R.; MAJID, L. A.; OTHMAN, M.H.D.; MANSUR, S.; KADIR, S. H. S. A.; WONG, K. Y.; KHONGNAKORN, W.; PUTEH, M. H. Polyvinylidene Difluoride (PVDF) Hollow Fiber Membrane Incorporated with Antibacterial and Anti-Fouling by Zinc Oxide for Water and Wastewater Treatment. **Membranes**, v. 12, p.110, 2022.

KAUSAR. A. Phase Inversion Technique-Based Polyamide Films and Their Applications: A Comprehensive Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 56, n.13, p. 1421-1437, 2017.

KHATRI, A.; PEERZADA, M. H.; MOHSIN, M.; BRANCO, M. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution, **Journal of Cleaner Production**, v.87, p. 50-57, 2015

KIMURA, I. Y.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M.; JOSUÉ, A.; NASCIMENTO, A. Evaluation of the adsorption capacity of orange 16 reactive dye for chitosan. **Acta Scientiarum. Technology**, v.22, p.1161-1166, 2000.

KHAYET, M. S.; MATSUURA, T. Membrane Distillation: Principles and Applications. Elsevier, p.477, 2011

KULZER, B. N.; RODRIGUES, C. O. Geração e processos físico-químicos de tratamento de efluentes líquidos contendo pigmentos. **HOLOS Environment**, v.16, n.1, p.59-61, 2016.

LAFI, R.; GZARA, L.; LAJIMI, R. H.; HAFIANE A. Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/electrodialysis process. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 132, 2018.

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**, vol.19, n. 4, p. 271-277, 2009.

LI, J.; LIU, R.; ZHU, J.; LI, X.; YUAN, S.; TIAN, M.; WANG, J.; LUIS, P.; BRUGGEN, B.V. D.; LIN, J. Electrophoretic nuclei assembly of MOFs in polyamide membranes for enhanced nanofiltration. **Desalination** v. 512, p. 115125, 2021,

- LIN, D. J.; CHANG, C. L.; LEE, C. K.; CHENG, L. P. Fine structure and crystallinity of porous Nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water/formic acid/Nylon 66 system. **European Polymer Journal**, v.42, p. 356-367, 2006.
- LOPES, C. N.; PETRUS, J. C. C.; RIELLA, H. G. Color and COD retention by nanofiltration membranes. **Desalination**, v. 172, p. 77-83, 2005.
- MALLAKPOUR, S.; BEHRANVAND, V. Nanocomposites based on biosafe nano ZnO and different polymeric matrixes for antibacterial, optical, thermal and mechanical applications. **European Polymer Journal**, v.84, 2016.
- MANO, E. B. **Polímeros: Como Materiais de Engenharia**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1991.
- MALFATTI, C. F.; FERREIRA, J. Z.; SANTOS, C. B.; SOUZA, B.V.; FALLAVENA, E.P.; VAILLANT, S.; BONINO, J.-P. NiP/SiC composite coatings: the effects of particles on the electrochemical behavior. **Corrosion Science**, v. 47, p. 567-580, 2005.
- MAPELLI, R. F.; MALFATTI, C. F.; OLIVEIRA, C.T. Zinco – Características e aplicações como elemento no desenvolvimento da tecnologia. **Tecnologia e Tendências**, v-9, n. 1, 2014.
- MCCUTCHEON, J.R., ELIMELECH, M. Influence of membrane support layer hydrophobicity on water flux in osmotically driven membrane processes. *Journal of Membrane Science*, v.318, p.458-466, 2008.
- 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.; MEDEIROS, V. N.; LIMA D. F.; LIMA, C. A. P.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Hybrid microporous membranes applied in wastewater treatment *Macromol. Symp.* v.383 p.1-7, 2019.
- MI, Y. F.; WANG, N.; QI, Q.; YU, B.; PENG, X. D.; CAO, Z.H. A loose polyamide nanofiltration membrane prepared by polyether amine interfacial polymerization for dye desalination. **Separation and Purification Technology**, v.248, 2020.
- 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 S.A.**, v. 45, p. 131140, 2019.
- MO, J. H.; LEE, Y. H.; KIM, J.; JEONG, J.Y.; JEGAL, J. Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 429-434, 2008.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para Engenheiros**. LTC Editora, Rio de Janeiro, 4ª ed.,2009.

MULDER, M. Basic principles of membrane technology. 2.ed. Dordrecht, NL: **Kluwer Academic Publishers**, USA; 1996.

MUTHARASI, Y.; KALEEKKAL, N. J.; ARUMUGHAM, T.; BANAT, F.; KAPAVARAPU, M. S. R. S. Antifouling and photocatalytic properties of 2-D Zn/Al layered double hydroxide tailored low-pressure membranes. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 158, 2020.

NAGY, E. Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer. 2nd ed.; Cap. 1; Elsevier: Amsterdam, **The Netherlands**, 2019.

NETO, J. G. **Histórico, Obtenção e Características do Zinco**. Disponível em: <https://www.infoescola.com/elementos-quimicos/zinco/>. Acesso em: 01/06/2021.

NUNES, G. R. **Geração e tratamento de efluentes da indústria têxtil**. Monografia de graduação. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, p.45, 2019.

RAMOS, M. D. N.; LIMA, J. P. P.; AQUINO, S. F.; AGUIAR, A. A critical analysis of the alternative treatments applied to effluents from Brazilian textile industries. **Journal of Water Process Engineering**, v.43, 2021.

REZAKAZEMI, M.; EBADI, A. A.; MONTAZER-RAHMATI, M.M.; ISMAIL, A.F.; MATSUURA, T. State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs): an overview on current status and future directions. **Progress in Polymer Science**, v.39, p.817-861, 2014.

ROSA, J. M.; GARCIA, V. S. G.; BOIANI, N. F.; MELO, G. C.; PEREIRA, M. C. C.; BORRELY, S. I. Toxicity and environmental impacts approached in the dyeing of polyamide, polyester and cotton knits. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2^aed, 2019.

SANTA ANA, M. F.; MORAES, L. S. Obtenção de Nanocompósito de Poliestireno - Poliétercetona com Argila aplicáveis as células a combustível do tipo PEM. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 10, p. 76734-76746, 2020.

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.

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.

SHARMA J.; SHARMA, S.; SONI, V. Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. **Regional Studies in Marine Science**, v. 45, 2021.

SILVA, B. A. Estudo de rejuvenescimento de membranas de poliamida de osmose reversa utilizando ácido tânico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 7, 2001.

SILVA, A. M. **Avaliação do MoO₃ suportado em material micro-mesoporoso na reação de transesterificação do óleo de soja**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2019.

SOUZA, J. E. S.; ARAUJO, B. A.; SARMENTO, K. K. F.; REBOUÇAS, L. D.; MEDEIROS, K. M.; LIMA, C. A. P. Membranas de nanocompósitos poliméricos com óxido de zinco para o tratamento de efluentes: Revisão de literatura.. **Research, Society and Development**, v. 10, n.8, 2021.

SOUZA, K. C.; ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T. Adsorção do corante Reativo Azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 36, 2013

STRÖHER, A. P.; DE MENEZES, M. L.; CAMACHO, F. P.; PEREIRA, N. C. Tratamento de Efluentes têxtil por ultrafiltração em membrana cerâmica. **E-xacta**, Editoria UniBH, Belo Horizonte, v. 5, n. 1, p. 39-44, 2012.

SUI, X.; WANG, B.; WU, H.; DONG, J.; FENG, S. Morphology of polyacrylamide in solution: effect of water quality on viscosity. **Polymeres for advanced Technologies**, v. 16, p.1326-1330.

SUN, Z.; HAO CHEN, X. R.; ZHANG, Z.; GUO, f.; ZHANG, F.; CHENG, H. Preparation and application of Zinc Oxide/Poly(m-Phenyleneisophthalamide) Hybrid Ultrafiltration Membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, ed. 22, 47583, 2019.

TANG, Q; WANG, K.; REN, X.; ZHANGQ.; LEI, W.; JIANG, T.; SHI, D. 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, 2020.

TAVANGAR, T.; KARIMI, M.; REZAKAZEMI, M.; REDDY, K. R.; AMINABHAVI, T.M. Textile waste, dyes/inorganic salts separation of cerium oxide-loaded loose nanofiltration polyethersulfone membranes. **Chemical Engineering Journal**. v. 385, p. 123787, 2020.

VASCONCELOS, V. M.; SOUZA, F. L.; GUARALDO, T.T.; MIGLIORINI, F.L.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. Reativos preto 5 e azul 19 utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro não comercial. **Química Nova**, v. 39, 2016.

VÁZQUEZ-ORTEGA, F.; LAGUNES I.; TRIGOS À. Cosmetic dyes as potential photosensitizers of singlet oxygen Generation, **Dyes Pigments**, v. 176, p. 108248, 2020.

XAVIER, L. F.; LISBOA, T. S.; LULA, I. Reaproveitamento da borra de café na obtenção de biodiesel e de carvão ativado para tratamento de rejeitos industriais têxteis. **Scientia Amazonia**, v. 6, n. 2, p. 91-108, 2017.

XU, X.X; ZHOU, C.L.; ZENG, B.R.; XIA, H.P.; LAN, W.G.; HE, X.M. Structure and properties of polyamidoamine/polyacrylonitrile composite nanofiltration membrane prepared

by interfacial polymerization. **Separation and Purification Technology**, v.96, p.229-236, 2012.

YANG, I.; WANG, Z.; ZHANG, J. Zeolite imidazolate framework hybrid nanofiltration (NF) membranes with enhanced permselectivity for dye removal. **Journal of Membrane Science**, v.532, p. 76-86, 2017.

YOUNG, T. H.; HUANG, J. H.; CHUANG, W. Y. Effect of evaporation temperature on the formation of particulate membranes from crystalline polymers by dry-cast process. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 1, p. 63-72, 2002.

ZHAO, Z.; LI, N.; YUAN, F.; ZHANG, H.; XIA, S. Preparation and characterization of hydrophilic and antifouling poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes modified with Zn–Al layered double hydroxides. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 13, 2016.

ZHAO, B.; GUO, Z.; WANG, H.; WANG, L.; QIAN, Y.; LONG, X.; MA, C.; ZHANG, Z.; LI, J.; ZHANG, H. Enhanced water permeance of a polyamide thin-film composite nanofiltration membrane with a metal-organic framework interlayer. **Journal of Membrane Science**, v. 625, p. 119154, 2021.

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.

ZHAO, K.; CHEN, M.; ZHANG, Y.; MIAO, J.; XIE, W.; YANG, Z.; LIN, L.; ZHANG, W.; CHU, R.; SHI, W.; HU, Y. Anti-fouling and anti-bacterial graphene oxide/calcium alginate hybrid hydrogel membrane for efficient dye/salt separation. **Desalination**, v.538, 2022.

ZHAO, Y.; LI, N.; XIA, S. Polyamide nanofiltration membranes modified with Zn–Al layered double hydroxides for natural organic matter removal. **Composites Science and Technology**, V. 132, P.84-92, 2016.

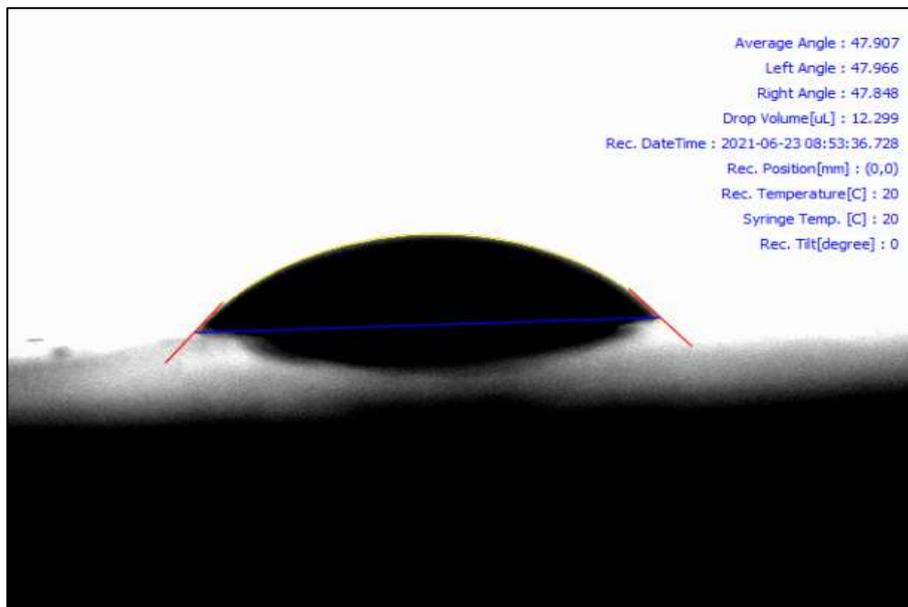
WANG, F.; ZHENG, T.; XIONG, R.; WANG, P.; MA, J. Strong improvement of reverse osmosis polyamide membrane performance by addition of ZIF-8 nanoparticles: Effect of particle size and dispersion in selective layer. **Chemosphere**, v. 233, p. 524- 531, 2019.

WANG, Y.; YONG, M.; WEI, S.; ZHANG, Y.; LIU, W.; XU, Z. Performance improvement of hybrid polymer membranes for wastewater treatment by introduction of micro reaction locations. **Progress in Natural Science: Materials International**, 28, p. 148-159, 2018.

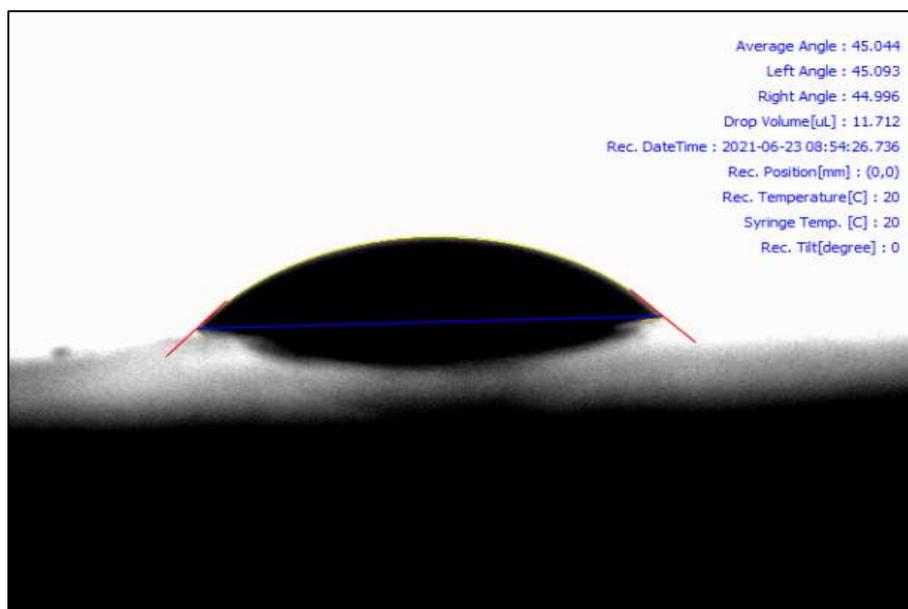
WU, Y.; GAO, M.; CHEN, W.; LÜ, Z.; YU, S.; LIU, M.; GAO, C. Efficient removal of anionic dye by constructing thin-film composite membrane with high perm-selectivity and improved anti-dye-deposition property. **Desalination**, v. 476, p. 1-10. 2020.

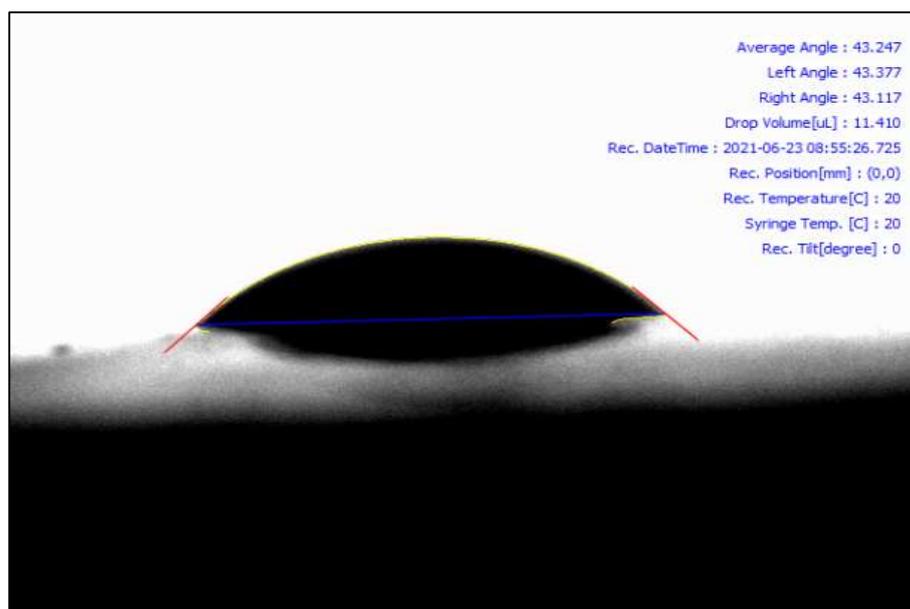
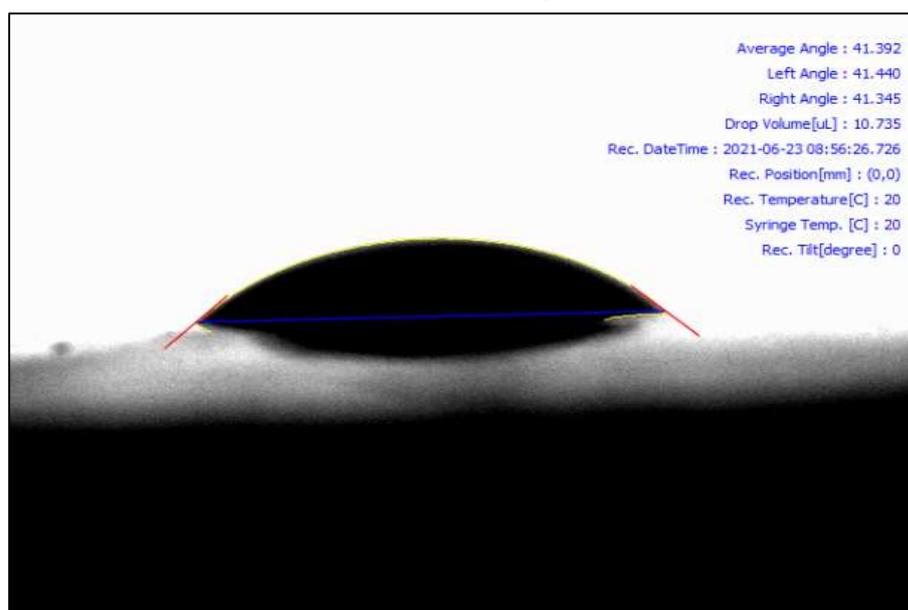
APÊNDICE A – ÂNGULO DE CONTATO

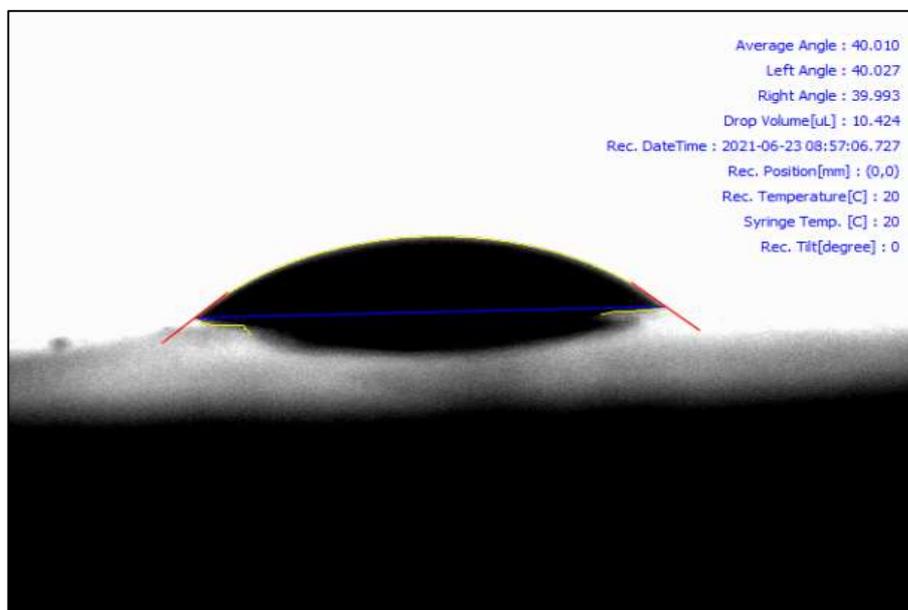
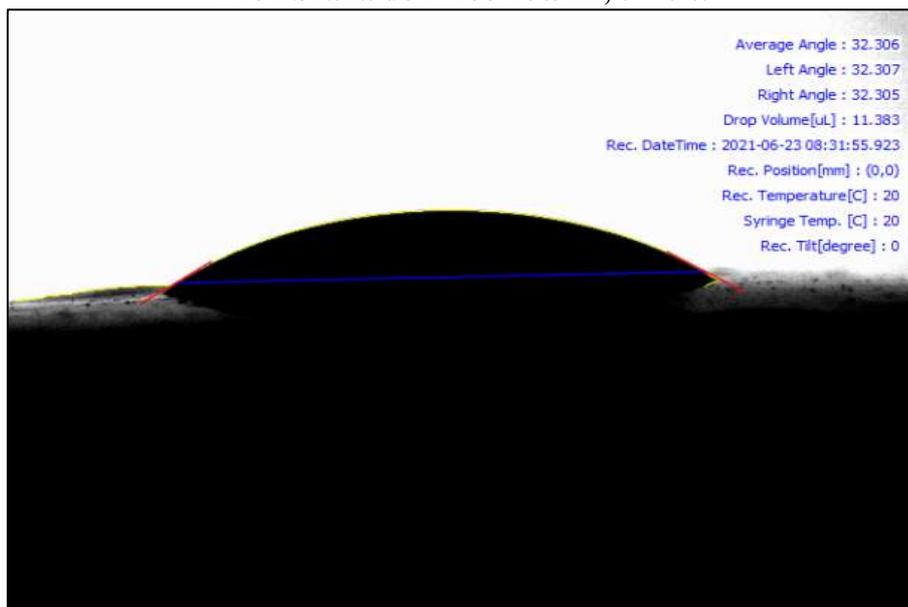
Membrana de PA66 Pura, $t = 0$ s.

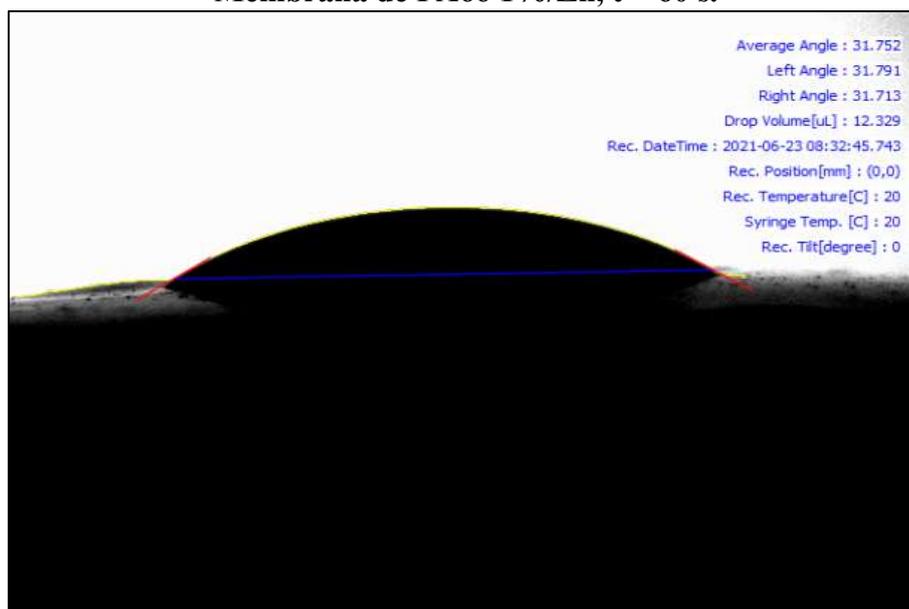
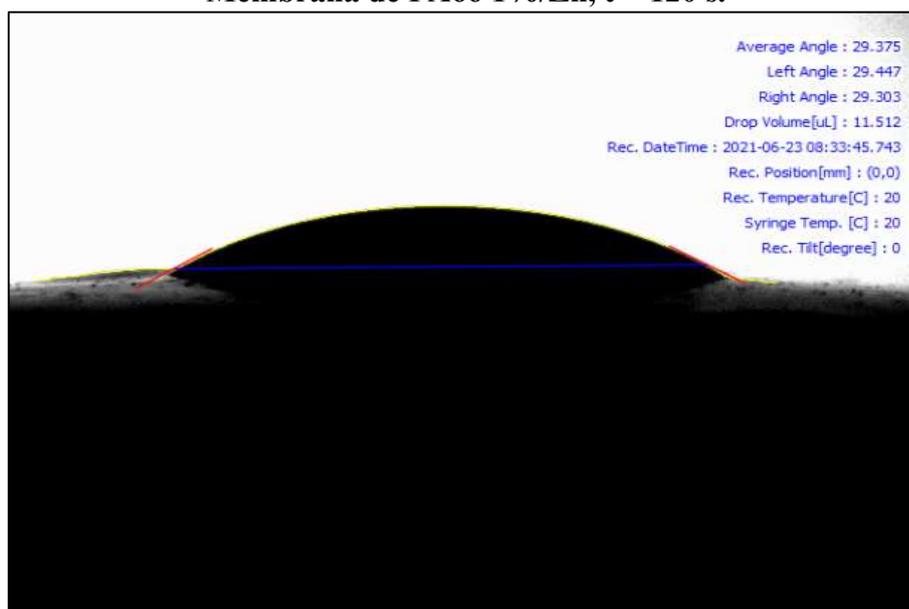


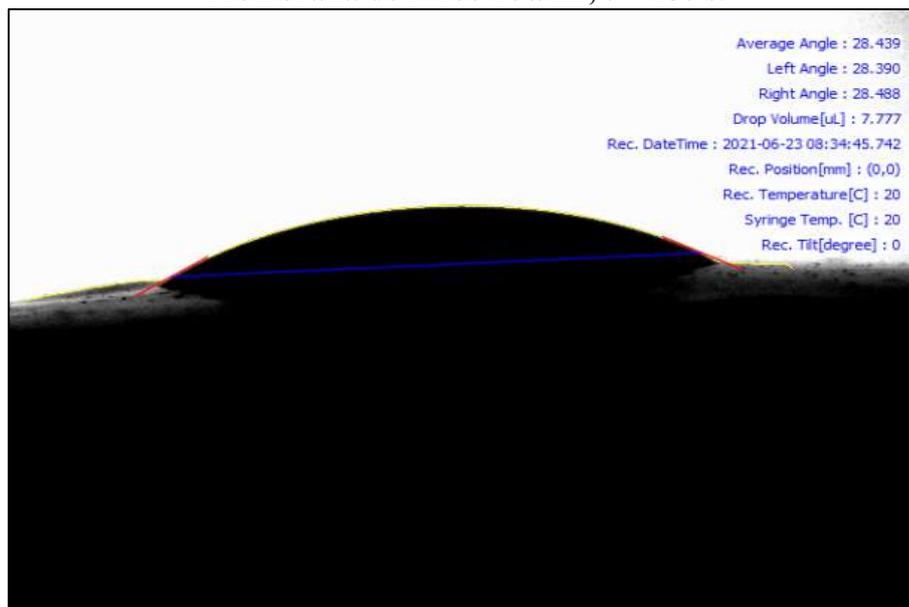
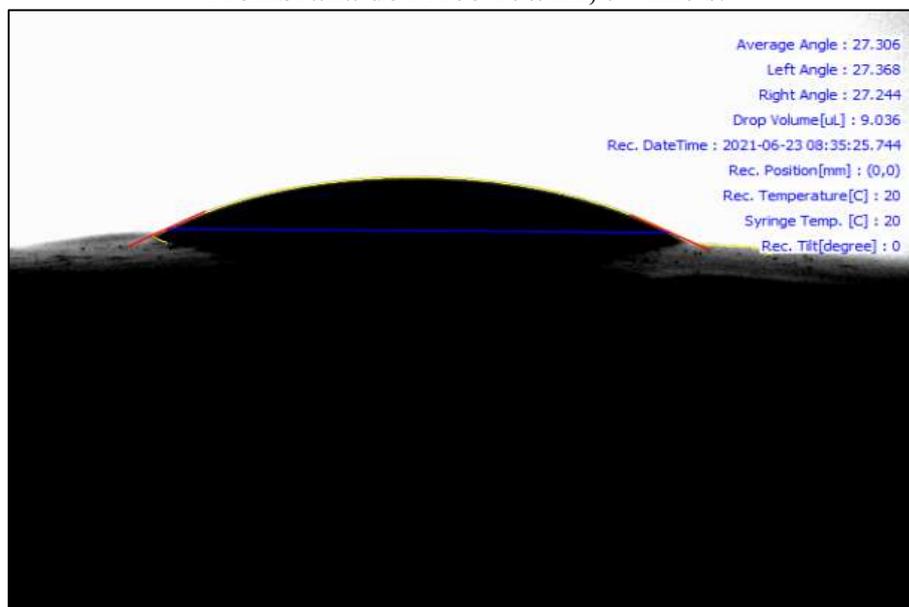
Membrana de PA66 Pura, $t = 60$ s.

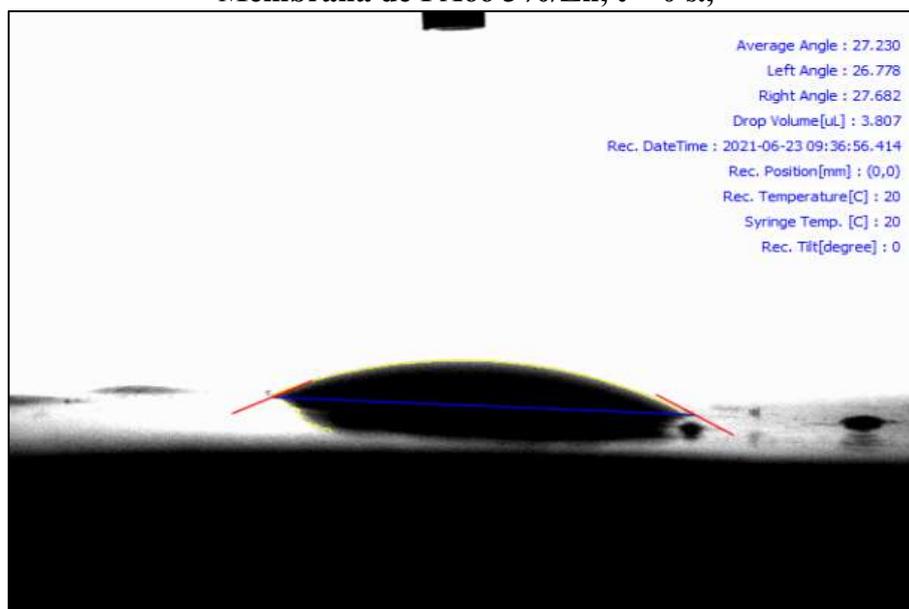
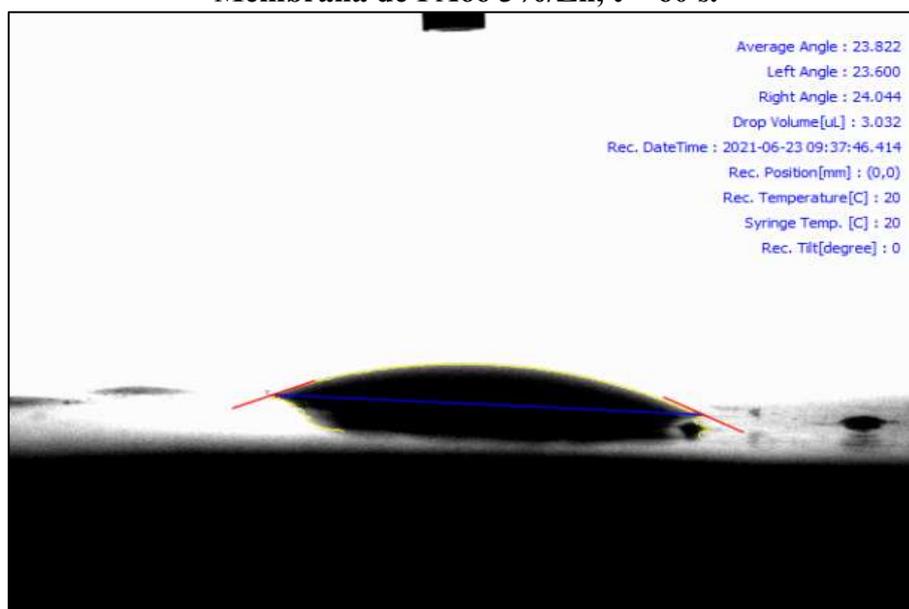


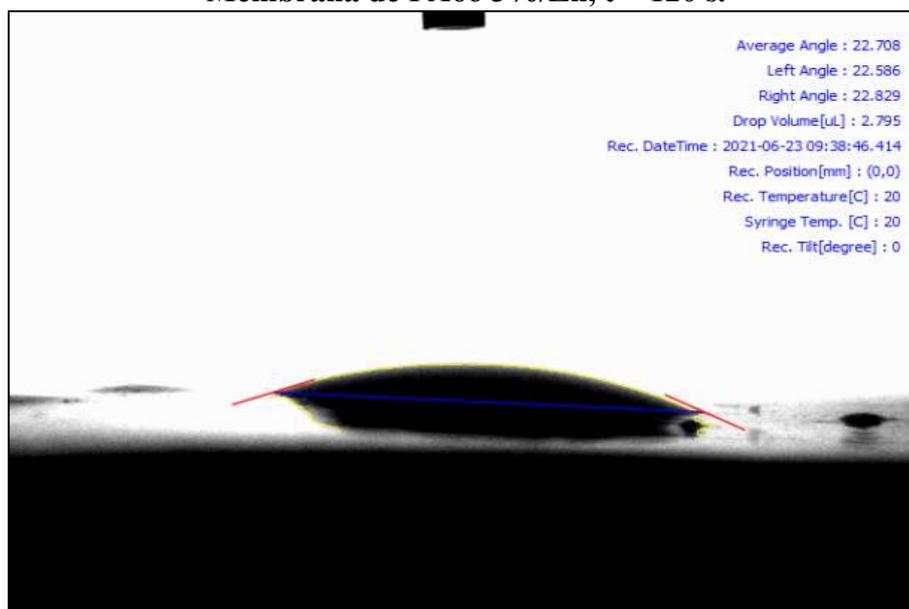
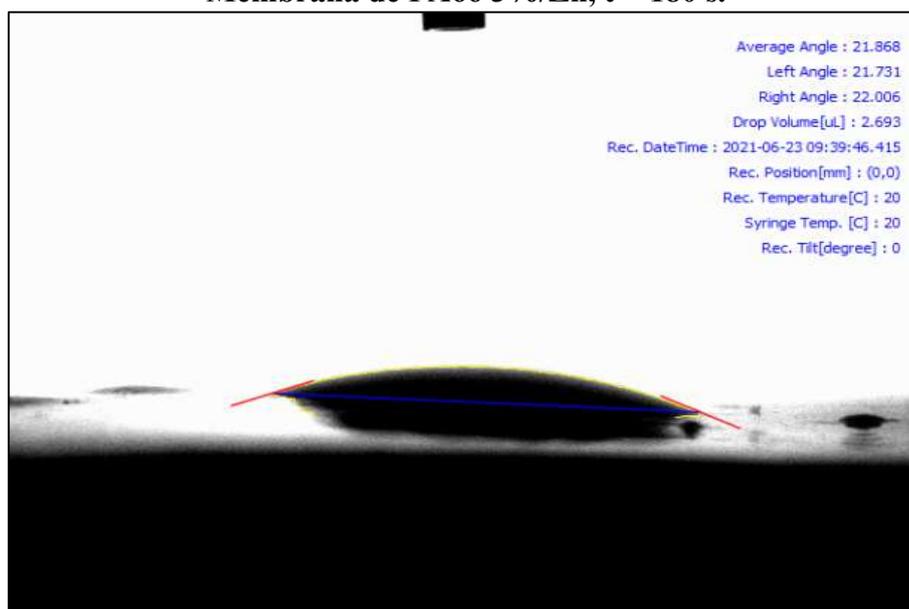
Membrana de PA66 Pura, t = 120 s.**Membrana de PA66 Pura, t = 180 s.**

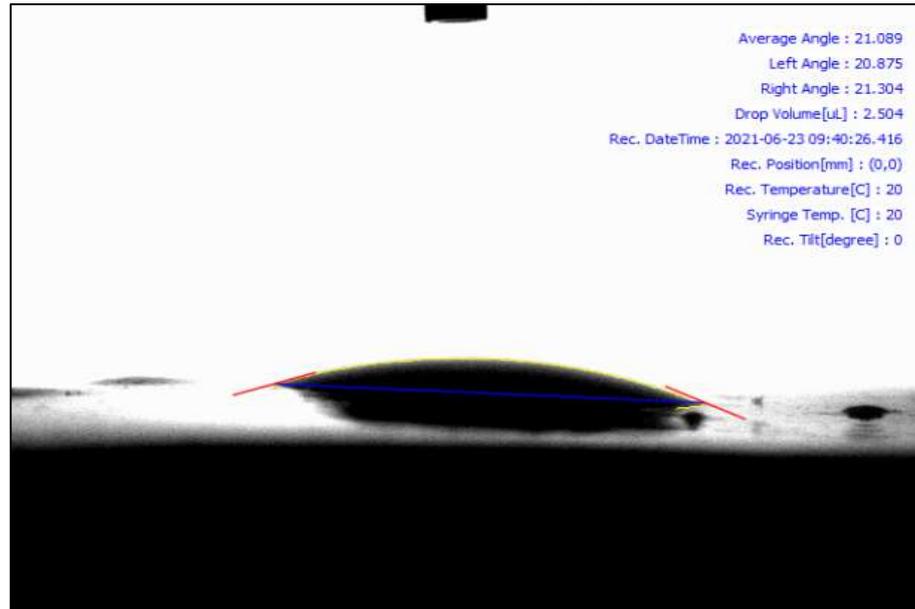
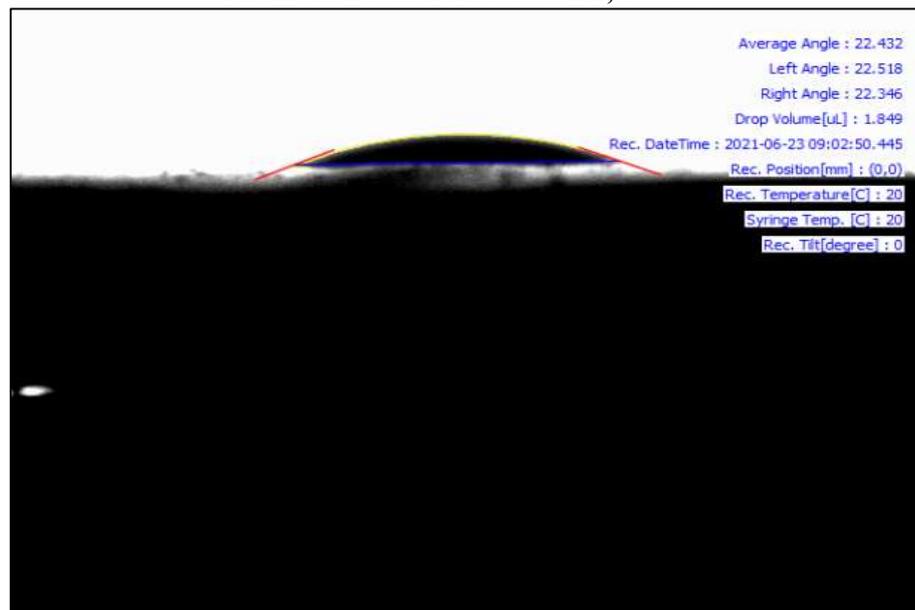
Membrana de PA66 Pura, t = 220 s.**Membrana de PA66 1%/Zn, t = 0 s.**

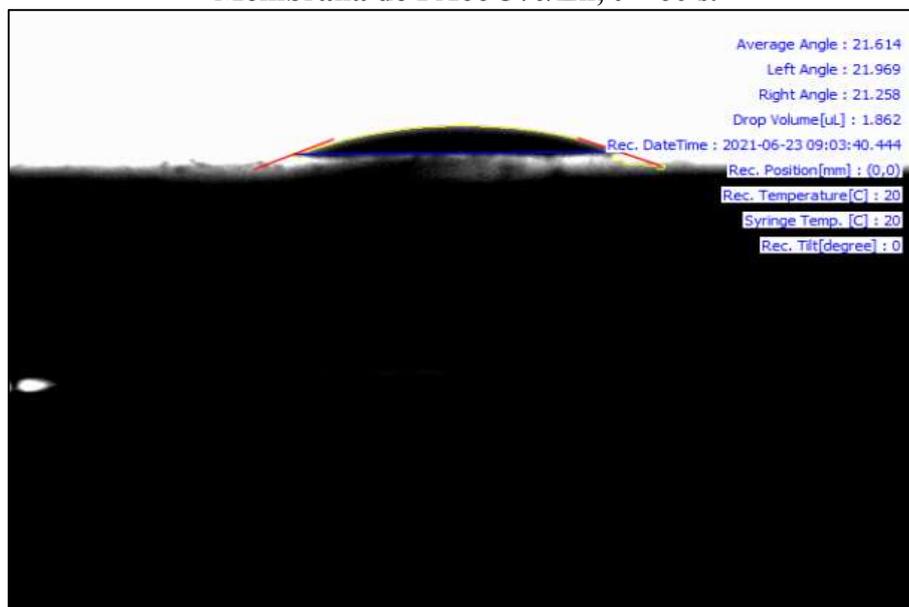
Membrana de PA66 1%/Zn, t = 60 s.**Membrana de PA66 1%/Zn, t = 120 s.**

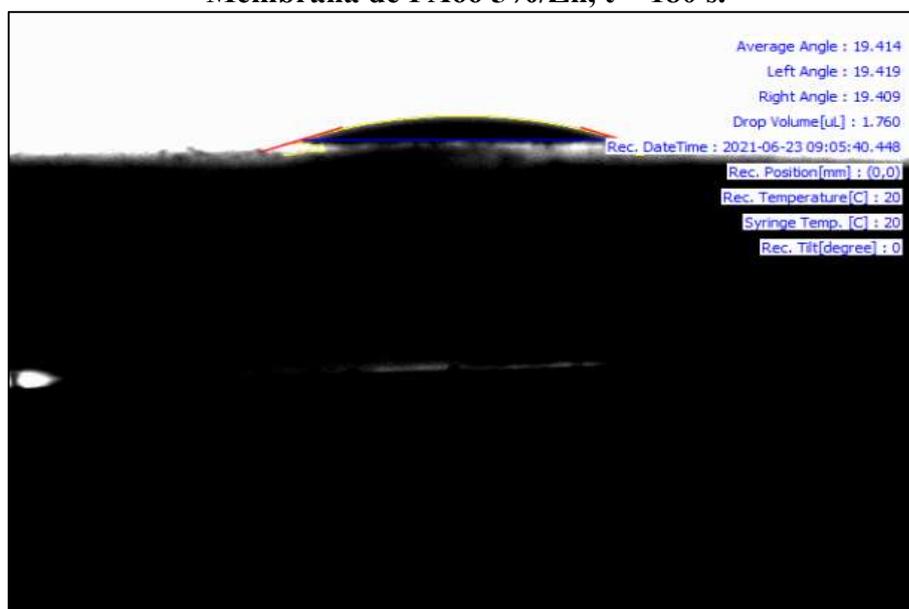
Membrana de PA66 1%/Zn, t = 180 s.**Membrana de PA66 1%/Zn, t = 220 s.**

Membrana de PA66 3%/Zn, t = 0 s.,**Membrana de PA66 3%/Zn, t = 60 s.**

Membrana de PA66 3%/Zn, t = 120 s.**Membrana de PA66 3%/Zn, t = 180 s.**

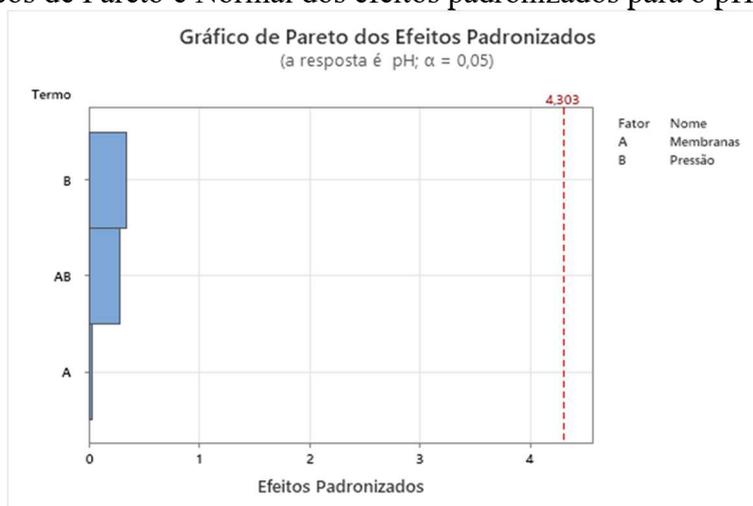
Membrana de PA66 3%/Zn, t = 220 s.**Membrana de PA66 5%/Zn, t = 0 s.**

Membrana de PA66 5%/Zn, t = 60 s.**Membrana de PA66 5%/Zn, t = 120 s.**

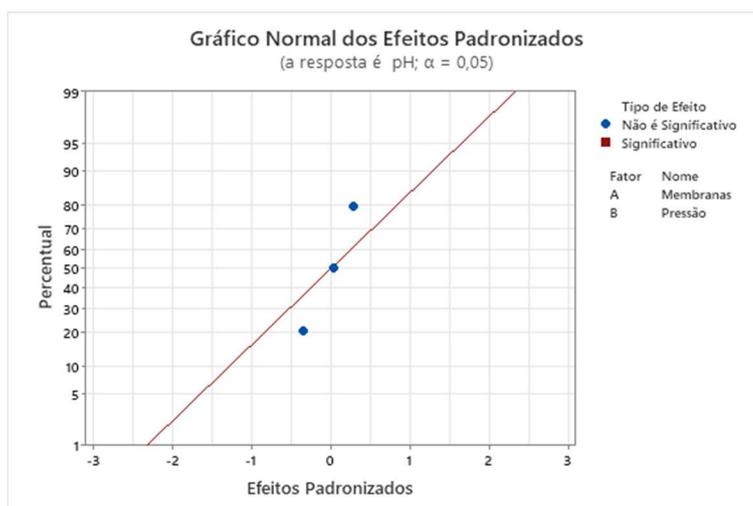
Membrana de PA66 5%/Zn, t = 180 s.**Membrana de PA66 5%/Zn, t = 220 s.**

APÊNDICE B – GRÁFICOS DE PARETO E NORMAL PARA PERMEADO COM ÁGUA

Gráficos de Pareto e Normal dos efeitos padronizados para o pH

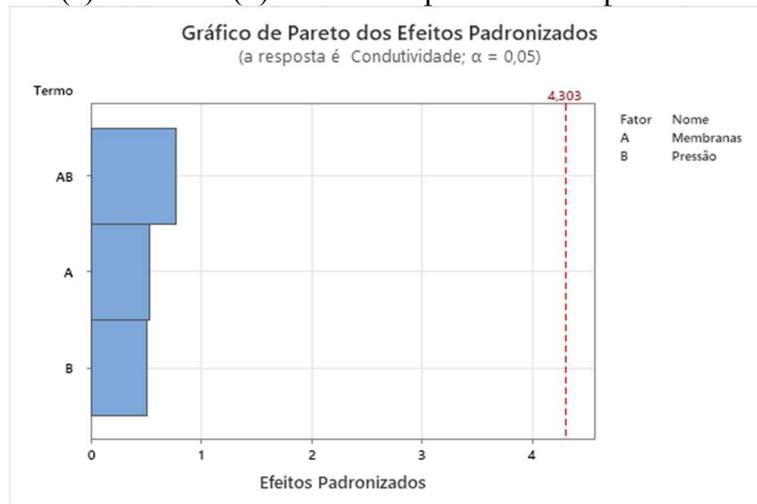


(a)

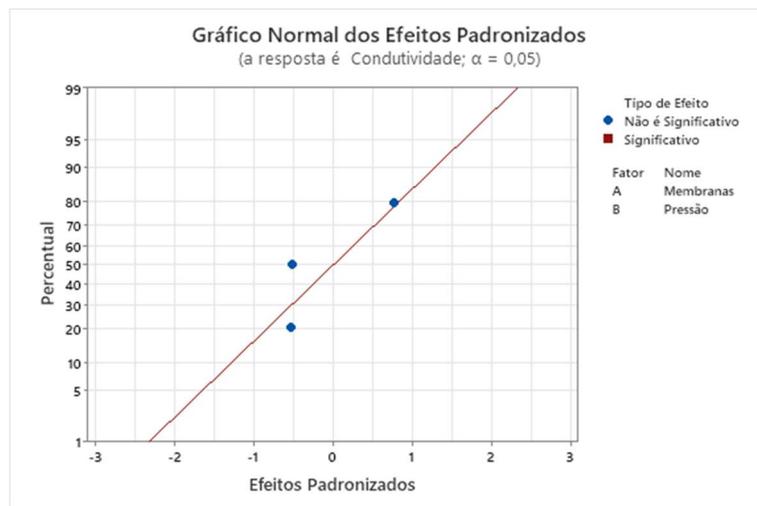


(b)

Gráficos de Pareto (a) e Normal (b) dos efeitos padronizados para a condutividade



(a)



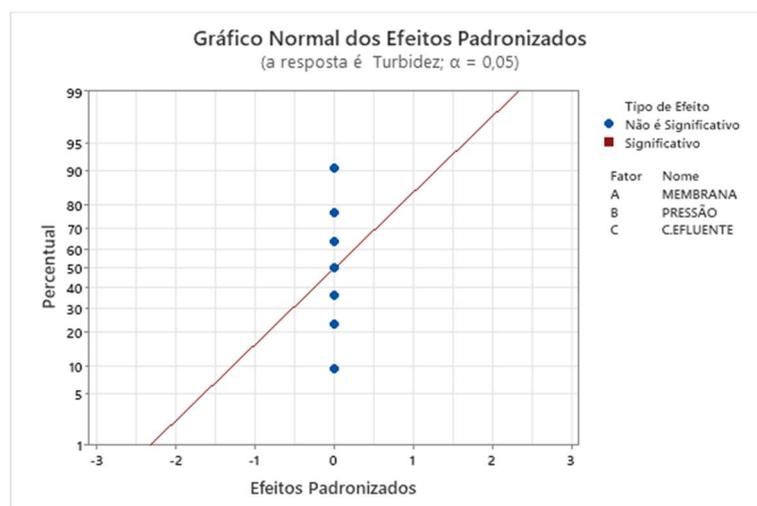
(b)

APÊNDICE C – GRÁFICOS DE PARETO E NORMAL PARA PERMEADO COM CORANTE (TURBIDEZ)

Gráficos de Pareto (a) e Normal (b) dos efeitos padronizados turbidez



(a)



(b)

APÊNDICE D – TABELA F DE SNEDECOR

v1 →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20	24	25	30
v2 ↓																	
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	242.98	243.90	245.95	248.02	249.05	249.26	250.10
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.46
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74	8.70	8.66	8.64	8.63	8.62
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91	5.86	5.80	5.77	5.77	5.75
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.70	4.68	4.62	4.56	4.53	4.52	4.50
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.94	3.87	3.84	3.83	3.81
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57	3.51	3.44	3.41	3.40	3.38
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28	3.22	3.15	3.12	3.11	3.08
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07	3.01	2.94	2.90	2.89	2.86
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.91	2.85	2.77	2.74	2.73	2.70
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.82	2.79	2.72	2.65	2.61	2.60	2.57
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.72	2.69	2.62	2.54	2.51	2.50	2.47
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.63	2.60	2.53	2.46	2.42	2.41	2.38
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.57	2.53	2.46	2.39	2.35	2.34	2.31
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.51	2.48	2.40	2.33	2.29	2.28	2.25
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.46	2.42	2.35	2.28	2.24	2.23	2.19
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.41	2.38	2.31	2.23	2.19	2.18	2.15
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.27	2.19	2.15	2.14	2.11
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.34	2.31	2.23	2.16	2.11	2.11	2.07
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.31	2.28	2.20	2.12	2.08	2.07	2.04
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.28	2.25	2.18	2.10	2.05	2.05	2.01
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.26	2.23	2.15	2.07	2.03	2.02	1.98
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.24	2.20	2.13	2.05	2.01	2.00	1.96
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.22	2.18	2.11	2.03	1.98	1.97	1.94
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.20	2.16	2.09	2.01	1.96	1.96	1.92
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.18	2.15	2.07	1.99	1.95	1.94	1.90
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.17	2.13	2.06	1.97	1.93	1.92	1.88
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.15	2.12	2.04	1.96	1.91	1.91	1.87
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.14	2.10	2.03	1.94	1.90	1.89	1.85
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.13	2.09	2.01	1.93	1.89	1.88	1.84
35	4.12	3.27	2.87	2.64	2.49	2.37	2.29	2.22	2.16	2.11	2.07	2.04	1.96	1.88	1.83	1.82	1.79
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.04	2.00	1.92	1.84	1.79	1.78	1.74

