



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

**ARTHUR DE SOUSA FERREIRA**

**MEMBRANAS OBTIDAS PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES APLICADAS  
NO TRATAMENTO DE CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

**CAMPINA GRANDE - PB**

**2024**

ARTHUR DE SOUSA FERREIRA

**MEMBRANAS OBTIDAS PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES APLICADAS  
NO TRATAMENTO DE CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Dissertação 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**

**2024**

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.

F383m Ferreira, Arthur de Sousa.  
Membranas obtidas pela técnica de inversão de fases aplicadas no tratamento de corantes da indústria têxtil [manuscrito] / Arthur de Sousa Ferreira. - 2024.  
100 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2024.

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

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

1. Indústria têxtil. 2. Inversão de fases. 3. Tratamento de efluentes. 4. Corante. I. Título

21. ed. CDD 542

ARTHUR DE SOUSA FERREIRA

**MEMBRANAS OBTIDAS PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES APLICADAS  
NO TRATAMENTO DE CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Dissertação 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.

Aprovado em: 29/04/2024

**BANCA EXAMINADORA**

*Keila Machado de Medeiros*

Prof. Dra. Keila Machado De Medeiros (Orientadora)  
CETENS – UFRB

*Carlos Antônio Pereira de Lima*

Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira De Lima (Coorientador)  
DESA – UEPB

*Márcia Ramos Luiz*

Prof. Dra. Marcia Ramos Luiz (Examinadora Interna)  
DESA – UEPB

*Djoille Denner Damm*

Prof. Dr. Djoille Denner Damm (Examinador Externo)  
CETENS – UFRB

*Nilmar de Souza*

Prof. Dr. Nilmar De Souza (Examinador Externo)  
CETENS – UFRB

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, a Deus provedor de tudo, a Ele toda honra.

A minha amada esposa, que por muitas vezes teve que se desdobrar em trabalhar e cuidar da nossa filha, para que eu pudesse me dedicar a pesquisa. Vocês foram meu combustível.

Aos meus pais, que sempre me deram a oportunidade de dedicar aos estudar. Ao meu irmão que sempre tinha uma palavra de confiança e ânimo. Obrigado por todo apoio de vocês.

A professora Keila pela oportunidade e confiança, por toda orientação, dedicação e paciência no qual me auxiliou em toda pesquisa. Nos momentos adversos sua calma e experiência trazendo resoluções foram essenciais.

Ao coorientador professor Carlos, por sua experiência e dedicação em sempre nos conceder as melhores condições de pesquisa.

Ao meu colega José Everton, pelo incentivo à pesquisa no momento que eu mais precisei. Agradecimento também as colegas do grupo de pesquisa (GRUTAA) que dedicaram um tempinho em me auxiliar nas produções.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, por todo conhecimento adquirido através dos professores.

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

## RESUMO

Os efluentes de origem doméstica ou industrial são responsáveis por grande parte da carga poluidora do planeta. A indústria têxtil é a principal geradora de efluentes devido ao maior consumo de água para suas diferentes operações de processamento úmido. Este trabalho tem como objetivo obter membranas a partir de fios de poliamida provenientes de descartes da produção de pneus adicionando  $\text{CaCO}_3$ , com características de microfiltração para serem aplicadas no tratamento de efluentes da indústria têxtil. Membranas microporosas foram obtidas a partir de híbridos de uma fibra sintética de poliamida66 (PA66) com 1, 3 e 5% em peso de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), dissolvidas em ácido clorídrico e introduzido cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) por meio da técnica de inversão de fases pelo método imersão-precipitação. O  $\text{CaCO}_3$  foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As membranas foram caracterizadas por FTIR, microscopia de força atômica (MFA), absorção de água, porosidade, ângulo de contato, raio máximo de poros, permeação a vapor d'água (PVA), fluxo de permeado com água e com efluente contendo corante, raio médio de poros, rendimento, cor, turbidez, pH e condutividade elétrica. Quando as membranas foram submetidas a diferentes concentrações de corante (100, 300 e 500 mg.L<sup>-1</sup>), a membrana de PA66/3%  $\text{CaCO}_3$  se destacou com os melhores fluxos obtidos. De modo geral, todas as composições de membranas híbridas produziram um maior volume de permeado se comparadas a membrana pura. Portanto, a adição do  $\text{CaCO}_3$  potencializou as propriedades de fluxo e permeabilidade das membranas híbridas, bem como apresentou resultados significativos para remoção do corante do efluente sintético, sendo justificados pelos resultados positivos da microscopia de força atômica, ângulo de contato, porosidade, absorção de água. Notou-se que a concentração de corante no efluente produzido não afetou o rendimento das membranas, pois todas as composições testadas removeram acima de 94% de corante no permeado produzido. O permeado produzido por todas as membranas atende aos padrões de qualidade da água testada no que se refere à cor, pH, condutividade elétrica e turbidez. Portanto, ficou constatado que as membranas híbridas obtidas apresentam potencial para o tratamento de efluentes com corantes têxteis.

**Palavras-chave:** indústria têxtil; inversão de fases; tratamento de efluentes; corante.

## ABSTRACT

Effluents of domestic or industrial origin are responsible for a large part of the planet's pollution load. The textile industry is the main generator of effluents due to greater water consumption for its different wet processing operations. This work aims to obtain membranes from polyamide yarns from tire production waste adding  $\text{CaCO}_3$ , with microfiltration characteristics to be applied in the treatment of effluents from the textile industry. Microporous membranes were obtained from hybrids of a synthetic polyamide fiber66 (PA66) with 1, 3 and 5% by weight of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), dissolved in hydrochloric acid and introduced calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) using the technique phase inversion using the immersion-precipitation method.  $\text{CaCO}_3$  was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The membranes were characterized by FTIR, atomic force microscopy (MFA), water absorption, porosity, contact angle, maximum pore radius, water vapor permeation (PVA), permeate flux with water and with effluent containing dye, average pore radius, yield, color, turbidity, pH and electrical conductivity. When the membranes were subjected to different dye concentrations (100, 300 and 500 mg.L<sup>-1</sup>), the PA66/3%  $\text{CaCO}_3$  membrane stood out with the best fluxes obtained. In general, all hybrid membrane compositions produced a greater volume of permeate compared to the pure membrane. Therefore, the addition of  $\text{CaCO}_3$  enhanced the flow and permeability properties of the hybrid membranes, as well as presenting significant results for removing the dye from the synthetic effluent, being justified by the positive results of atomic force microscopy, contact angle, porosity, water absorption. It was noted that the concentration of dye in the effluent produced did not affect the yield of the membranes, as all tested compositions removed above 94% of dye in the permeate produced. The permeate produced by all membranes meets the quality standards of the water tested with regard to color, pH, electrical conductivity and turbidity. Therefore, it was found that the hybrid membranes obtained have potential for treating effluents with textile dyes.

**Keywords:** textile industry; phase inversion; effluent treatment; dye.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Várias categorias de corantes e suas possíveis aplicações industriais....	18
<b>Figura 2</b> - Fórmula estrutural básica de um corante azoico.....	18
<b>Figura 3</b> - Representação do fluxo no processo de separação por membranas. ....	21
<b>Figura 4</b> - Representação dos diferentes tipos de morfologia das membranas.....	23
<b>Figura 5</b> - Esquema da obtenção de uma membrana plana pela técnica de imersão-precipitação.....	25
<b>Figura 6</b> - Representação estrutural da poliamida.....	26
<b>Figura 7</b> - Resíduo industrial da fibra sintética de Poliamida 66.....	35
<b>Figura 8</b> - Resíduo industrial da fibra sintética de Poliamida 66.....	36
<b>Figura 9</b> - Sistema de medidas de fluxo para os ensaios com água e com o efluente.....	42
<b>Figura 10</b> - FTIR da amostra de Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).....	44
<b>Figura 11</b> - FTIR das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de $\text{CaCO}_3$ .....	45
<b>Figura 12</b> - Imagens das superfícies obtidas por MFA das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de $\text{CaCO}_3$ , analisando: (a) altura e (b) rugosidade.....	48
<b>Figura 13</b> - Absorção de água das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de $\text{CaCO}_3$ .....	50
<b>Figura 14</b> - Porosidade das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de $\text{CaCO}_3$ .....	51
<b>Figura 15</b> - Ângulos de contato para água destilada das membranas.....	52
<b>Figura 16</b> - Ângulos de contato das membranas de PA66 pura, PA66 com 1, 3 e 5% de $\text{CaCO}_3$ em função do tempo, variando de 10 a 200 segundos. ....	53
<b>Figura 17</b> - Raio máximo dos poros das membranas de PA66/Pura e híbridas de 1, 3, 5% de $\text{CaCO}_3$ .....	54
<b>Figura 18</b> - Permeação a vapor d'água para as membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de $\text{CaCO}_3$ . ....	55
<b>Figura 19</b> - Fluxo de água das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de $\text{CaCO}_3$ na pressão de 0,5 bar. ....	56
<b>Figura 20</b> – Fluxo permeado de água das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de $\text{CaCO}_3$ na pressão de 1,0 bar. ....	57

<b>Figura 21</b> - Raio médio dos poros das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de CaCO <sub>3</sub> .....	59
<b>Figura 22</b> - Superfície das membranas PA66/5% CaCO <sub>3</sub> após fluxo permeado na pressão de 1,0 bar com os efluentes contendo corante nas concentrações de (a) 100 mg.L <sup>-1</sup> , (b) 300 mg.L <sup>-1</sup> , e (c) 500 mg.L <sup>-1</sup> .....	60
<b>Figura 23</b> - Fluxo permeado dos efluentes com corante da membrana de PA66 pura nas concentrações de 100, 300, e 500 mg.L <sup>-1</sup> e pressões de 0,5 e 1,0 bar.....	60
<b>Figura 24</b> - Fluxo permeado dos efluentes com corante da membrana de PA66 1% CaCO <sub>3</sub> nas concentrações de 100, 300, e 500 mg.L <sup>-1</sup> e pressões de 0,5 e 1,0 bar..	61
<b>Figura 25</b> - Fluxo permeado dos efluentes com corante da membrana de PA66 3% CaCO <sub>3</sub> nas concentrações de 100, 300, e 500 mg.L <sup>-1</sup> e pressões de 0,5 e 1,0 bar..	61
<b>Figura 26</b> - Fluxo permeado dos efluentes com corante da membrana de PA66 5% CaCO <sub>3</sub> nas concentrações de 100, 300, e 500 mg.L <sup>-1</sup> e pressões de 0,5 e 1,0 bar..	62
<b>Figura 27</b> - Fluxo permeado do efluente com corante da membrana de PA66 pura e seus híbridos de 1, 3 e 5% de CaCO <sub>3</sub> na concentração de 100 mg.L <sup>-1</sup> e pressões de 0,5 e 1,0 bar. ....	64
<b>Figura 28</b> - Fluxo permeado do efluente com corante da membrana de PA66 pura e seus híbridos de 1, 3 e 5% de CaCO <sub>3</sub> na concentração de 300 mg.L <sup>-1</sup> e pressões de 0,5 e 1,0 bar. ....	64
<b>Figura 29</b> - Fluxo permeado do efluente com corante da membrana de PA66 pura e seus híbridos de 1, 3 e 5% de CaCO <sub>3</sub> na concentração de 500 mg.L <sup>-1</sup> e pressões de 0,5 e 1,0 bar. ....	65
<b>Figura 30</b> - Espectros de absorção do corante Azul Marinho 16. ....	68
<b>Figura 31</b> - Curva de calibração de absorbância do corante Azul Marinho 16. ....	68

## QUADROS

<b>Quadro 1</b> - Alguns tipos de corantes e suas principais características.....	17
<b>Quadro 2</b> - Tipos de Poliamidas .....	26
<b>Quadro 3</b> - Padrões utilizados para a referência dos parâmetros Cor, Turbidez e pH.....	71

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Composição das membranas de poliamida e de seus respectivos híbridos. ....	36
<b>Tabela 2</b> - Descrição das bandas encontradas nas PA66. ....	46
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros de rugosidade (Ra, Rz e Rzjis) da superfície das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de CaCO <sub>3</sub> com adição do sal CaCl <sub>2</sub> .....	47
<b>Tabela 4</b> - Ângulos de contato das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5%, nos tempos: t = 10 s, t = 80 s, t = 140 s, t = 200 s .....	53
<b>Tabela 5</b> – Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de CaCO <sub>3</sub> nas pressões de 0,5 e 1,0 bar. ....	58
<b>Tabela 6</b> - Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de CaCO <sub>3</sub> nas pressões de 0,5 e 1,0 bar a concentração 100 mg.L <sup>-1</sup> .....	66
<b>Tabela 7</b> - Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de CaCO <sub>3</sub> nas pressões de 0,5 e 1,0 bar a concentração 300 mg.L <sup>-1</sup> .....	66
<b>Tabela 8</b> - Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de CaCO <sub>3</sub> nas pressões de 0,5 e 1,0 bar a concentração 500 mg.L <sup>-1</sup> .....	66
<b>Tabela 9</b> - Valores de Cp e Rendimento, calculado para todas as membranas na pressão de 0,5 bar, usando Corante (C0) de 100, 300 e 500 mg.L <sup>-1</sup> . ....	69
<b>Tabela 10</b> - Valores de Cp e Rendimento, calculado para todas as membranas na pressão de 1 bar, usando Corante (C0) de 100, 300 e 500 mg.L <sup>-1</sup> . ....	69
<b>Tabela 11</b> - Análise de Cor em uC para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L <sup>-1</sup> .....	71
<b>Tabela 12</b> - Análise de Cor em uC para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 300 mg.L <sup>-1</sup> .....	72
<b>Tabela 13</b> - Análise de Cor em uC para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 mg.L <sup>-1</sup> .....	72
<b>Tabela 14</b> - Análise de Turbidez em NTU para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L <sup>-1</sup> .....	73
<b>Tabela 15</b> - Análise de Turbidez em NTU para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 300 mg.L <sup>-1</sup> .....	74

<b>Tabela 16</b> - Análise de Turbidez em NTU para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 mg.L <sup>-1</sup> .....	74
<b>Tabela 17</b> - Análise de pH em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L <sup>-1</sup> .....	75
<b>Tabela 18</b> - Análise de pH em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 300 mg.L <sup>-1</sup> .....	75
<b>Tabela 19</b> - Análise de pH em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 mg.L <sup>-1</sup> .....	75
<b>Tabela 20</b> - Análise de condutividade elétrica em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L <sup>-1</sup> .....	76
<b>Tabela 21</b> - Análise de condutividade elétrica em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 300 mg.L <sup>-1</sup> .....	77
<b>Tabela 22</b> - Análise de condutividade elétrica em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 mg.L <sup>-1</sup> .....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ângulo de Contato
ASP	Processo de Imersão Alternativo
CCT	Centro de Ciência e Tecnologia
DESA	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FESEM	Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
IF	Inversão de Fase
LAPECA	Laboratório de Pesquisa e Ciências Ambientais
LDM	Laboratório de Desenvolvimento de Membranas
MF	Microfiltração
MFA	Microscopia de Força Atômica
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
PA	Poliamida
PAA	Poli(ácido acrílico)
PCC	Carbonato de Cálcio Precipitado
PES	Polietersulfona
PSM	Processos de Separação por Membranas
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
RQ	Resistência Química
SEO	Surface Elettro Optics
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UEPB	Universidade Estadual da Paraíba
UF	Ultrafiltração
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
UVvis	Ultravioleta visível
XRD	Difração de raios-X

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>Corantes</b> .....	<b>16</b>
<b>3.2</b>	<b>Efluentes da Indústria Têxtil</b> .....	<b>16</b>
<b>3.3</b>	<b>Corantes azoicos</b> .....	<b>18</b>
<b>3.4</b>	<b>Processos de Tratamentos de Efluentes Têxteis</b> .....	<b>19</b>
<b>3.5</b>	<b>Processos de Separação por Membranas (PSM)</b> .....	<b>20</b>
<b>3.6</b>	<b>Morfologia das Membranas</b> .....	<b>22</b>
<b>3.7</b>	<b>Técnica de inversão de Fases</b> .....	<b>24</b>
<b>3.8</b>	<b>Poliamidas</b> .....	<b>25</b>
<b>3.9</b>	<b>Carbonato de Cálcio</b> .....	<b>26</b>
<b>3.10</b>	<b>Estado da Arte</b> .....	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>35</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais</b> .....	<b>35</b>
<b>4.2</b>	<b>Preparo das Membranas</b> .....	<b>36</b>
<b>4.3</b>	<b>Caracterizações das Membranas</b> .....	<b>37</b>
<b>4.3.1</b>	<b><i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i></b> .....	<b>37</b>
<b>4.3.2</b>	<b><i>Microscopia de Força Atômica (MFA)</i></b> .....	<b>37</b>
<b>4.3.3</b>	<b><i>Ângulo de Contato (AC)</i></b> .....	<b>38</b>
<b>4.3.4</b>	<b><i>Absorção de Água e Porosidade</i></b> .....	<b>39</b>
<b>4.3.5</b>	<b><i>Raio Médio dos Poros (RMP)</i></b> .....	<b>40</b>
<b>4.3.6</b>	<b><i>Ponto de Bolha</i></b> .....	<b>40</b>
<b>4.3.7</b>	<b><i>Permeação a Vapor D'água (PVA)</i></b> .....	<b>41</b>

<b>4.3.8</b>	<b><i>Medidas de Fluxo (MF)</i></b> .....	<b>41</b>
<b>4.4</b>	<b>Corante Têxtil</b> .....	<b>42</b>
<b>4.5</b>	<b>Parâmetros físico-químicos dos efluentes têxteis</b> .....	<b>43</b>
<b>4.6</b>	<b>Concentração dos corantes têxteis</b> .....	<b>43</b>
<b>4.7</b>	<b>Seletividade das Membranas</b> .....	<b>43</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>44</b>
<b>5.1</b>	<b>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</b>	<b>44</b>
<b>5.2</b>	<b>Microscopia de Força Atômica (MFA)</b> .....	<b>46</b>
<b>5.3</b>	<b>Absorção de água</b> .....	<b>49</b>
<b>5.4</b>	<b>Porosidade</b> .....	<b>50</b>
<b>5.5</b>	<b>Ângulo de Contato (AC)</b> .....	<b>51</b>
<b>5.6</b>	<b>Raio Máximo de Poros</b> .....	<b>53</b>
<b>5.7</b>	<b>Permeação à Vapor D'água (PVA)</b> .....	<b>55</b>
<b>5.8</b>	<b>Fluxo Permeado com Água</b> .....	<b>56</b>
<b>5.9</b>	<b>Raio Médio de Poros</b> .....	<b>58</b>
<b>5.10</b>	<b>Fluxo Permeado com Efluente Contendo o Corante</b> .....	<b>59</b>
<b>5.11</b>	<b>Concentração do Corante no Permeado</b> .....	<b>67</b>
<b>5.12</b>	<b>Parâmetros Físico-Químicos do Permeado</b> .....	<b>70</b>
<b>5.12.1</b>	<b><i>Cor</i></b> .....	<b>71</b>
<b>5.12.2</b>	<b><i>Turbidez</i></b> .....	<b>73</b>
<b>5.12.3</b>	<b><i>pH</i></b> .....	<b>74</b>
<b>5.12.4</b>	<b><i>Condutividade Elétrica</i></b> .....	<b>76</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>78</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>80</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>81</b>
	<b>APÊNDICE A - IMAGENS DETALHADAS E MEMORIAL DE CÁLCULOS</b> ..	<b>93</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os efluentes de origem doméstica ou industrial são responsáveis por grande parte da carga poluidora do planeta. A implementação de tecnologias mais limpas e pesquisas em tratamento de águas são os caminhos para minimizar os impactos causados ao meio ambiente e melhoria dos recursos hídricos (PAN et al., 2019). O descarte inapropriado desses efluentes tem causado preocupação para a comunidade científica, que tem como desafio aplicar processos de reparação para esses danos ambientais (SILVA et al., 2014).

A indústria têxtil é a principal geradora de efluentes devido ao maior consumo de água para suas diferentes operações de processamento úmido. Esses efluentes contêm produtos químicos como ácidos, álcalis, corantes, peróxido de hidrogênio, amido, agentes dispersantes surfactantes e sabões de metais (PAUL et al., 2012). Assim, em termos de impacto ambiental, estima-se que a indústria têxtil use mais água do que qualquer outra indústria e quase todas as águas residuais lançadas são altamente poluídas (WANG et al., 2011; KANT, 2012).

Os processos comuns de separação incluem métodos químicos, centrifugação, ultracentrifugação, tratamentos térmicos, entre outros. Cada um desses processos tem sérias limitações, sejam de ordem energética, de tratamentos térmicos e mecânicos, ou de ordem química, pois tratamentos como a demulsificação necessitam de posterior remoção dos aditivos (HENDRICKS, 2011). Além disso, os tratamentos de efluentes utilizando esses processos convencionais apresentam um custo elevado e consomem muita energia.

Processos que vem recebendo crescente atenção devido à sua eficiência energética, o fato de ser uma tecnologia limpa, a simplicidade de operação, a vasta aplicabilidade, a combinação com outros processos, são os que utilizam membranas como princípio de seu funcionamento (MULDER, 1996). Membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT et al., 2006).

Segundo Figoli, Simone e Drioli (2015), as membranas são preparadas utilizando-se várias técnicas, dependendo principalmente, dos materiais que compõem a membrana como também a sua aplicação, abrangendo desde processos clássicos de pressão, como Microfiltração (MF), Nanofiltração (NF), Ultrafiltração (UF)

e Osmose Inversa (OI) até processos emergentes mais recentes como contadores de membrana.

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

A inversão de fases é o método mais utilizado para obtenção de membranas poliméricas, que são produzidas por precipitação da solução que é espalhada como um filme fino ou extrusada como uma fibra oca, para posterior precipitação. A membrana é formada pela desestabilização da solução e precipitação do polímero (ANADÃO, 2010). Esta técnica nos permite ampla modificação morfológica a partir de variações feitas nos parâmetros utilizados durante a preparação das membranas.

As membranas de poliamidas oferecem a vantagem de serem hidrofílicas, sendo obtidas por inversão de fases que pode originar membranas com duas camadas, uma seletiva densa na parte superior e uma camada porosa na parte inferior, com uma variação no tamanho de poros ao longo de sua espessura. Já as membranas híbridas têm capacidade de combinar os componentes inorgânicos e orgânicos durante a formação ou polimerização da membrana, oferecendo vantagens em relação ao tratamento de águas e efluentes (GOHIL e RAY, 2017).

Diversos fatores justificam o desenvolvimento de processos de separação por membranas (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. Os custos operacionais e de manutenção são menores, porque os sistemas de membranas têm menos partes móveis e exigem pouca atenção dos operadores. As membranas são uma alternativa para o tratamento desses efluentes gerados pela indústria têxtil. Portanto, este trabalho tem como objetivo obter membranas a partir de fios de poliamida provenientes de descartes da produção de pneus adicionando  $\text{CaCO}_3$ , com características de microfiltração para serem aplicadas no tratamento de efluentes da indústria têxtil.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Obter membranas planas poliméricas e híbridas, pela técnica de inversão de fases, utilizando resíduos de poliamida para uso no tratamento de efluentes têxteis.

### 2.2 Objetivos Específicos

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

- Obter membrana polimérica por meio da técnica de inversão de fases com adição do sal inorgânico cloreto de cálcio dihidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).
- Verificar a influência da adição de partícula inorgânica de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) em diferentes percentuais na etapa de preparação das soluções para a obtenção das membranas híbridas.
- Avaliar os fluxos de água das membranas obtidas em escala de bancada.
- Analisar a eficiência das membranas em reter corantes têxteis do efluente.
- Comparar os parâmetros físico-químicos do efluente antes e após o tratamento.

## **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **3.1 Corantes**

Os corantes são compostos por substâncias coloridas que são aplicadas para a criação de cores duradouras. Os corantes podem ser divididos em naturais e sintéticos. A origem dos corantes naturais remonta ao século 13, abrangendo animais, plantas e corantes minerais. Os corantes sintéticos estão intimamente relacionados ao desenvolvimento da química orgânica no final do século XIX (ITAWI et al., 1991), sendo-os categorizados de acordo com a sua estrutura química e modo de aplicação (GALLIOS et al., 2012).

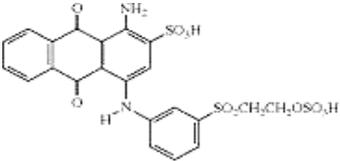
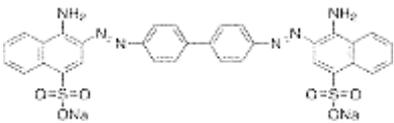
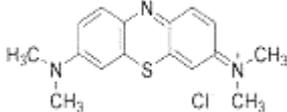
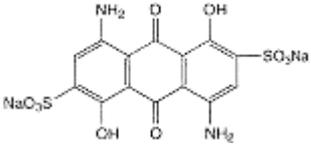
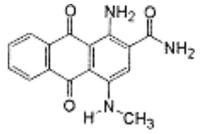
### **3.2 Efluentes da Indústria Têxtil**

As águas residuais das indústrias de corantes e têxteis contêm compostos moleculares complexos e sintéticos, que são extremamente estáveis e difíceis de serem degradados (AL-ASEERI et al., 2007). Os efluentes corantes apresentam um alto pH, cor, demanda química de oxigênio, sólidos suspensos e sais (YASEEN E SCHOLZ, 2016, SHAH et al., 2013).

Os efluentes não tratados lançados pela indústria têxtil contêm uma gama diversificada de poluentes orgânicos, sendo os mais prevalentes os corantes têxteis (OYENIRAN et al., 2021). Segundo Guaratini e Zanoni (2000) os corantes têxteis podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química ou de acordo com o modo pelo qual ele é fixado à fibra têxtil (Quadro 1).

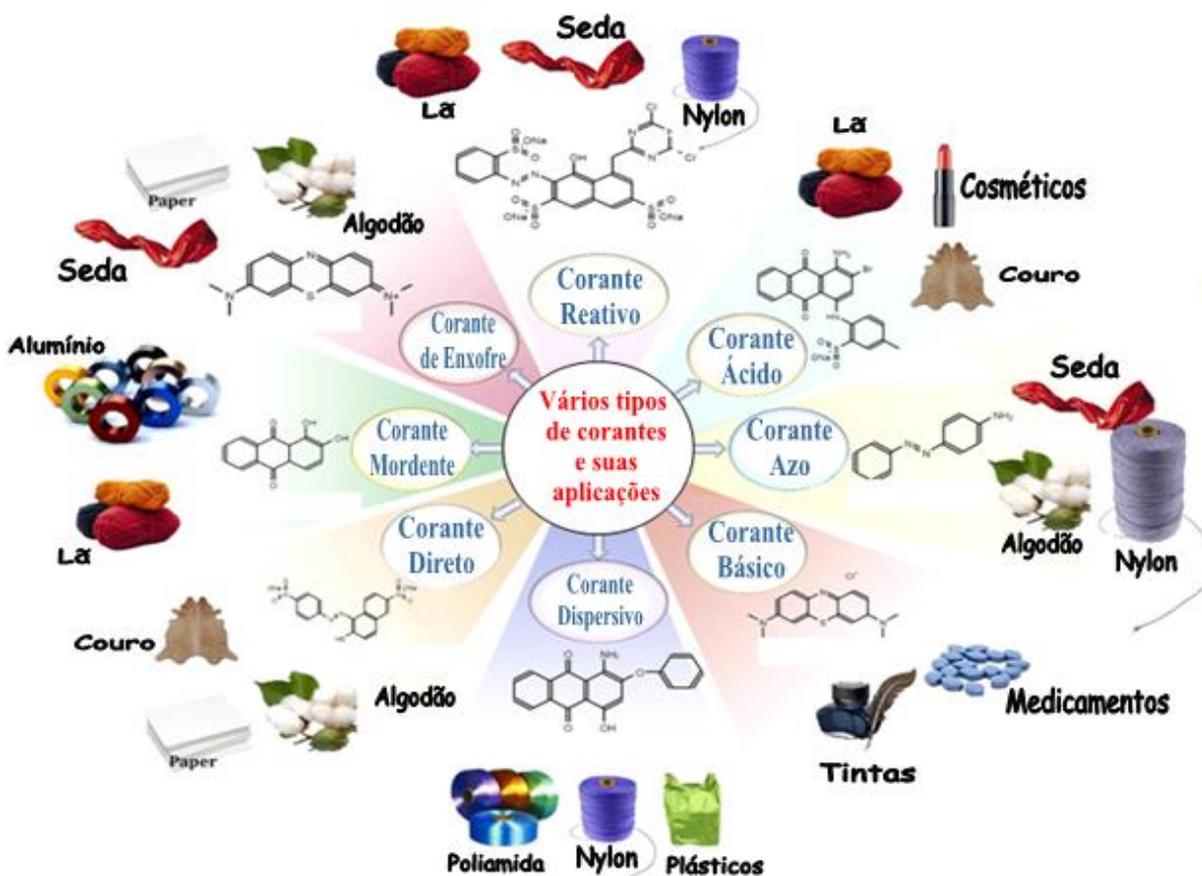
Dentre os corantes sintéticos, os corantes azos, diretos, reativos, mordentes (óxido inorgânico que se combina com um corante e assim o fixa em um material), ácidos, básicos, dispersos e sulfetos são utilizados pelas indústrias têxteis (Figura 1). As fibras têxteis naturais e sintéticas incluem lã, algodão, seda, poliéster, poliamida e acrílico (DEOPURA; PADAKI (2015); SILVA et al. (2021).

**Quadro 1** - Alguns tipos de corantes e suas principais características.

Tipo de corante	Principais características	Exemplos
Reativos	Apresentam alta solubilidade em água e estabelecem uma ligação covalente entre o corante e a fibra, garantindo uma melhor estabilidade na cor do tecido tingido.	 <p>CI Reativo Azul 19</p>
Diretos	São compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose, como algodão e viscose, por meio das interações de Van der Waals. Uma vantagem dos corantes diretos, como por exemplo, o vermelho congo, é o alto grau de exaustão durante a sua aplicação, resultando na diminuição dos rejeitos.	 <p>Vermelho Congo</p>
Azoicos	São compostos coloridos insolúveis em água e diretamente sintetizados sobre a fibra durante o tingimento. O seu método de tingimento permite uma alta fixação e alta resistência contra a luz e umidade. Existe uma alta variedade de corantes nesta categoria, entre eles o vermelho de metila, alaranjado de metila, fast blue RR, crisoidina e marrom bismark	 <p>Azul de Metileno</p>
Ácidos	Quando previamente neutralizado, o corante liga-se à fibra por meio de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras proteicas, na forma não protonada.	 <p>CI Ácido Azul 45</p>
Dispersivos	Geralmente são utilizados para a pintura de fibras sintéticas, como nylon, polyester e poliacrilonitrila.	 <p>Dispersar Azul 5</p>

Fonte: Adaptado de Guaratini e Zanoni (2000); Holkar et al. (2016); Dos Santos et al. (2007).

Figura 1 - Várias categorias de corantes e suas possíveis aplicações industriais.

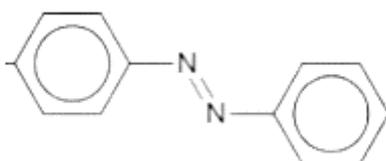


Fonte: Adaptada de DEOPURA e PDAKI (2015); SILVA et al. (2021).

### 3.3 Corantes azoicos

Os azocorantes ou corantes azoicos são compostos que possuem o grupo azo, (-N=N-) ligado a grupos aromáticos quaisquer, resultando na estrutura básica (Ar-N=N-Ar1) (Figura 2), em que Ar e Ar1 correspondem ao grupo aromático escolhido (GEMACOM, 2009).

Figura 2 - Fórmula estrutural básica de um corante azoico.



Fonte: [http://www.pysanky.info/Chemical\\_Dyes/History.html](http://www.pysanky.info/Chemical_Dyes/History.html)

As diferentes cores dos azocorantes dependem dos diversos tipos de substituintes presentes nos anéis aromáticos (FOX, 2004), alcançando o amarelo, laranja, vermelho, marrom e azul. Essa variedade de cores e tons torna o uso dos azocorantes por parte das indústrias têxteis, de papel, plásticos, cosméticos, alimentos, ceras e outras, ainda mais aplicado (SALEM; MARCHI; MENEZES, 2005).

A estabilidade estrutural e a alta cromaticidade dos corantes azo o tornam resistente à degradação (CHEN et al., 2020). O descarte de efluente têxtil causa sérios problemas ambientais, uma vez que menos da metade dos corantes utilizados não estão sendo fixados nos produtos e serão lançados no meio ambiente juntamente com o efluente, principalmente os azocorantes (LIU et al., 2020).

### **3.4 Processos de Tratamentos de Efluentes Têxteis**

A preocupação em eliminar microrganismos e poluentes orgânicos, como corantes têxteis, está ganhando popularidade em todo o mundo para atingir o objetivo de ter água potável segura e limpa. Considerando as propriedades do efluente, ele pode ser tratado fisicamente, quimicamente, biologicamente ou utilizando uma combinação desses métodos.

Os tratamentos físicos pelo mecanismo de transferência de massa, como adsorção, troca iônica e filtração por membrana, que são usadas para tratar águas residuais contendo corante, com uma eficiência de remoção muito alta variando de 85% a 99% (SAMSAMI et al., 2020). As abordagens físicas têm inúmeras vantagens, incluindo um design simples, facilidade de operação, baixo custo, menos requisitos químicos e a presença de substâncias tóxicas não tem efeito inibitório (CAO et al., 2021; BEHERA et al., 2021).

A adsorção é baseada na superfície em que moléculas ou íons adsorvidos são atraídos para uma superfície adsorvente sólida (BURAKOV et al., 2018). Na adsorção de moléculas de corante, podem existir várias forças, como forças de Van der Waals, interações hidrofóbicas e eletrostáticas e ligações de hidrogênio (MUDHOO et al., 2020 ). A reutilização dos adsorventes, alta eficiência e um curto tempo necessário para a remoção do corante das águas residuais (LI et al., 2019a, AKPOMIE e CONRADIE, 2020). Vários adsorventes, incluindo zeólitas, alumina, sílica gel e carvão ativado, têm sido utilizados para a remoção de corantes de águas residuais. (JADHAV; JADHAV, 2021)

A separação efetiva no método de troca iônica é alcançada gerando fortes ligações entre as resinas usadas em um reator de leito empacotado e os solutos (AKPOMIE e CONRADIE, 2020). O mecanismo de troca iônica na remoção do corante é baseado em fortes interações entre os grupos funcionais das resinas e as cargas nas moléculas do corante (AHMAD et al., 2015).

Uma das tecnologias de ponta que tem sido usada para o tratamento de efluentes contendo corantes é a filtração por membrana. Como as membranas usadas neste método têm poros pequenos, solutos maiores do que esses poros ficam presos neles, resultando em uma solução sem corante. Embora esta técnica seja simples e eficaz, as membranas necessitam de substituição periódica (SAMSAMI et al., 2020).

Processos químicos como coagulação-floculação, processos eletroquímicos e de oxidação avançada são usados para tratar águas residuais contendo corante. Exceto a tecnologia eletroquímica, esses métodos são mais caros do que as abordagens físicas e biológicas. As principais desvantagens para o uso comercial de abordagens químicas para remoção de corantes de efluentes têxteis são os altos custos de energia elétrica, grandes quantidades de produtos químicos usados e a necessidade de equipamentos adequados (KISHOR et al., 2021).

Os processos biológicos para o tratamento de águas residuais contendo corantes são mais promissores do que as técnicas físicas e químicas porque são mais facilmente aplicáveis, geram menos lodo, requerem menos reagentes químicos, são mais baratos, têm recursos de economia de energia, são mais seguros para o meio ambiente e os subprodutos gerados durante a atividade metabólica microbiana não são tóxicos (ALI et al., 2019; ALI et al., 2020; ALI et al., 2021d; ALI et al., 2022).

O principal objetivo do tratamento biológico é converter corantes orgânicos recalcitrantes em produtos não tóxicos. A principal vantagem do tratamento biológico é a utilização de micro-organismos com alta capacidade biodegradável em águas residuais contendo corantes, isoladamente ou em consórcio (LIU et al., 2018).

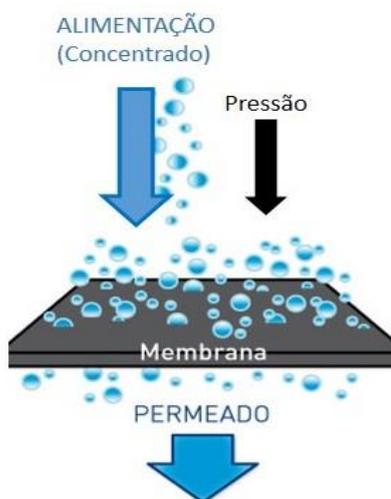
### **3.5 Processos de Separação por Membranas (PSM)**

A partir do início da década de 70, em adição aos processos clássicos de separação, como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos

denominados processos de separação por membranas (PSM) que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas (HABERT et al., 2006).

Membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT et al., 2006). A parcela da corrente de alimentação que permeia a membrana é conhecida como permeado, podendo ser visualizado na Figura 3.

**Figura 3** - Representação do fluxo no processo de separação por membranas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Segundo Medeiros et al. (2019), o PSM é uma tecnologia limpa, que não exige maior capacidade técnica de operação, que pode ser combinado com diversos outros processos, que demanda equipamentos simples e de pequeno porte e que é facilmente escalável, tornando-o bastante atrativo em comparação com as demais técnicas de separação.

As membranas sintéticas surgem como uma tentativa de se obter características semelhantes às membranas naturais, em particular quanto às suas propriedades únicas de seletividade e permeabilidade. Para tanto, houve a necessidade da compreensão do fenômeno de permeação e do desenvolvimento de técnicas no preparo de membranas sintéticas (HABERT et al., 2006). Os PSM com diferentes seletividades sob condições operacionais distintas são amplamente usados para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, particularmente soluções aquosas (MULDER, 1996).

As membranas são preparadas utilizando-se várias técnicas como a técnica de inversão de fases, por evaporação e extrusão, por exemplo, dependendo principalmente dos materiais que compõem a membrana como também vários são os tipos de aplicação, abrangendo desde processos clássicos de pressão, como microfiltração, nanofiltração, ultrafiltração e osmose Inversa até processos emergentes mais recentes como contadores de membrana (MULDER, 1996; STRATHMANN et al., 2011).

No processo de microfiltração, os contaminantes são removidos da fase líquida por meio de membranas microporosas. Uma classificação de uma membrana de microfiltração típica pode ser baseada no tamanho de seus poros, que é de 0,1 a 10µm. Uma das outras aplicações desse processo é a remoção de partículas suspensas do efluente (CHERYAN, 1998).

A nanofiltração mostra-se promissora para substituir ou complementar algumas das técnicas convencionais de separação, exclusivamente para a remoção de corantes de efluentes (GAO et al., 2017). Essas membranas removem os corantes de forma eficiente usando tamanhos de poros que variam entre 0,5 e 2,0 nm de diâmetro (LIN et al., 2015; SHAHTALEBI et al., 2011).

As membranas de ultrafiltração com tamanhos de poros entre 0,1 e 0,001 microns são mais econômicas porque requerem pressão mais baixa do que a nanofiltração e osmose reversa. No entanto, baixas taxas de rejeição seriam causadas pelo grande tamanho dos poros (CHERYAN, 1998).

A osmose inversa tem aplicações industriais significativas na remoção de cores e sais de soluções, proporcionando água de alta qualidade (CIARDELLI et al., 2001). São vantagens deste processo alcançar concentração e separação sem mudança de estado e sem energia térmica ou produtos químicos. Essas características fazem com que essa tecnologia seja aplicada largamente na indústria, no tratamento de águas subterrâneas, recuperação de compostos fenólicos e recuperação de efluentes (GARUD et al., 2011).

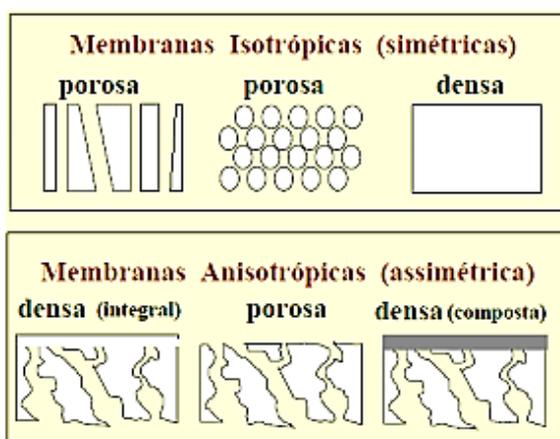
### **3.6 Morfologia das Membranas**

As principais características das membranas estão relacionadas ao perfil de tamanho dos poros (usualmente o diâmetro dos poros ou equivalente), densidade dos poros (número de poros por unidade de área de superfície da membrana) e

porosidade, é a fração do volume de vazios pelo volume total da membrana. Outras características importantes são a rejeição da membrana em relação a determinados solutos, os fluxos de permeado, a resistência a temperaturas elevadas e, solventes e pressões utilizadas (CHERYAN, 1998).

As membranas podem ser classificadas em duas categorias: densas ou porosas, de acordo com as características da superfície da membrana que está em contato com a solução de alimentação. Em relação à morfologia elas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, Figura 4, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (HABERT et al., 2006).

**Figura 4** - Representação dos diferentes tipos de morfologia das membranas.



Fonte: Habert; Borges; Nobrega (2006).

As membranas isotrópicas são conhecidas por possuir estrutura unicamente densa ou porosa com poros de diâmetros regulares ao longo da membrana (ZHU et al., 2018). As membranas anisotrópicas se caracterizam por apresentarem uma região superior muito fina, chamada de camada seletiva, mais fechada com poros muito pequenos ou densos (sem poros), responsável pela seletividade, e por uma estrutura porosa de suporte, que proporciona resistência mecânica e oferece pouca resistência ao transporte. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral (TORRES-TRUEBA et al., 2008; PARK; KHANG, 2016; WU et al., 2020).

### 3.7 Técnica de Inversão de Fases

A inversão de fases é amplamente empregada na produção de películas, filmes finos e membranas de polímero. A inversão de fases é a principal técnica para a fabricação de membranas poliméricas microporosas, porosas e não-porosas.

A inversão de fases pode ser realizada por meio de diversos métodos, como a precipitação térmica, a precipitação por evaporação de solvente, a precipitação por vapor de não solvente e a precipitação por imersão (GOHIL e CHOURDHURY, 2019).

**Precipitação térmica:** é empregada quando certos polímeros não são solúveis em solventes. Nesse processo, uma temperatura elevada (superior a 200 °C) dissolve os polímeros, formando uma solução homogênea. Em seguida, um simples resfriamento induz a separação de fases na solução, com a fase rica em polímero formando a matriz da membrana e a fase pobre em polímero criando os poros (FANG et al., 2021).

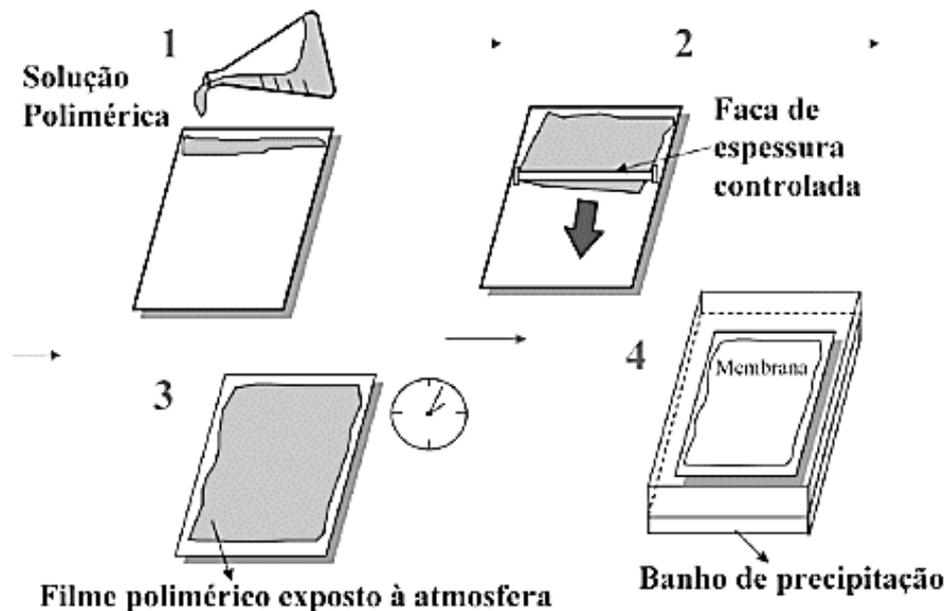
**Precipitação por Evaporação de Solvente:** o processo envolve um sistema no qual o polímero é insolúvel sob a ação de um solvente. Nesse método, o polímero é adicionado a um não solvente, que é menos volátil que o solvente. À medida que o solvente evapora, a concentração de polímeros aumenta, o que leva à precipitação devido à presença de um não solvente (DELGADO-RANGEL et al., 2020).

**Precipitação pela Presença de Vapores de Não Solvente:** neste processo, um polímero é transformado de uma solução homogênea em uma fina película após a exposição a vapores de um não solvente. Essa técnica é amplamente utilizada na fabricação de membranas poliméricas porosas. Dado que o desempenho da membrana de separação depende da microestrutura do polímero, a cinética de transporte complexa e a força motriz são os fatores que determinam as estruturas da membrana (TANG et al., 2020).

**Precipitação por Imersão:** Neste método, uma solução polimérica é depositada em uma placa de vidro, moldada para formar um filme fino e, em seguida, imersa em um banho de não solvente, geralmente água destilada. A Figura 5 apresenta uma representação gráfica. O processo de fabricação do polímero é composto por cinco etapas: a preparação da solução polimérica, a deposição da solução para formar um filme fino na placa de vidro, a imersão do filme polimérico em um banho de precipitação, a remoção do solvente residual da matriz polimérico e a secagem da

membrana. A precipitação ocorre quando o solvente é substituído por um não solvente na solução polimérica (ANADÃO, 2010).

**Figura 5** - Esquema da obtenção de uma membrana plana pela técnica de imersão-precipitação.

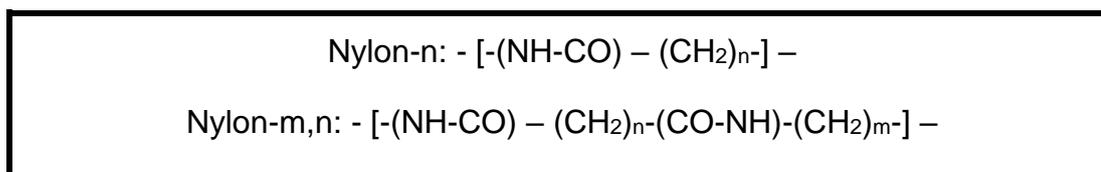


Fonte: Habert; Borges; Nobrega (2006).

### 3.8 Poliamidas

As poliamidas são compostas por segmentos de polietileno  $(CH_2)_n$  separados por unidades de peptídeos  $(NHCO)$  (FACTORI, 2009), Figura 6, e que pertencem aos polímeros termoplásticos (PADILHA, 1997). Existem diversos tipos de poliamidas, todavia, as poliamidas 6 e 6,6 são as mais representativas desse grupo, possuindo estruturas lineares e são isômeros, ou seja, possuem os mesmos elementos arranjados de maneira diferente (BRITES et al., 2010).

A poliamida 6 é polimerizada a partir de um aminoácido (ácido  $\epsilon$ -aminocapróico ou caprolactama) e a poliamida 6,6 é originada da reação entre uma diamina (hexametilenodiamina) e um diácido (ácido adípico) (STAUDINGER, 1953), Quadro 2. Segundo Kohan (1995) a poliamida 6,6 (PA 66) quando utilizada na forma de filmes, por exemplo, apresenta alta resistência à temperatura e boas propriedades de barreira, sendo que a taxa de permeação dos filmes, dependem da espessura, grau de cristalinidade, temperatura e pressão aplicada.

**Figura 6** - Representação estrutural da poliamida.

Fonte: Adaptado de Factori (2009).

**Quadro 2** - Tipos de Poliamidas.

Poliamida	Fórmula - Denominação
6	$\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$ - Caprolactama
6	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ – Ácido $\epsilon$ -aminocapróico
6,6	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ – Ácido adípico + $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ - Hexametilenodiamina

Fonte: Kohan (1995).

### 3.9 Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é um composto inorgânico com estrutura molecular tetraédrica. Possui características alcalinas (ou seja, é um sal com características básicas) bem como é resultado da reação do óxido de cálcio (cal virgem) com o dióxido de carbono.

O  $\text{CaCO}_3$  possui aplicações industriais multiuso, e seu baixo custo de produção o tornou um material atrativo nas indústrias de papel, tintas, cosméticos e farmacêutica (JIMOH et al., 2017a). A síntese do carbonato de cálcio precipitado (PCC) pela rota de carbonatação apresenta uma via ainda mais viável e ambientalmente benigna, pois o  $\text{CO}_2$  é empregado na reação de precipitação. Três morfologias de cristal de PCC são identificadas, a saber, calcita (mais estável), aragonita (metaestável) e vaterita (menos estável) (JIMOH et al., 2017b).

Um dos biominerais mais abundantes, o  $\text{CaCO}_3$  tem sido amplamente estudado nos últimos anos para imitar o processo que ocorre na natureza. Hoje é bem conhecido que a mineralização do  $\text{CaCO}_3$  no organismo é baseada no princípio do meio matricial. Como princípio geral, a montagem de minerais começa com a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  e depois a nucleação de  $\text{CaCO}_3$  intimamente associado com macromoléculas polianiônicas (ARIAS; FERNÁNDEZ, 2008). Poli(ácido acrílico) (PAA) é uma das macromoléculas polianiônicas comuns.

Tem sido extensivamente estudado como meio de matriz para gerar partículas de  $\text{CaCO}_3$  através da interação eletrostática entre grupos carboxila e íons de cálcio em solução (WADA et al., 2013). Esses recursos fornecem um novo guia para projetar membranas compostas orgânico-inorgânicas com desempenho ideal, porque o PAA, geralmente, é enxertado nas superfícies da membrana ou misturado com polímeros para fabricar membranas hidrofílicas com responsabilidade de estímulo de pH (HU; DICKSON, 2007; QIU et al., 2005; MBARECK et al., 2009).

No entanto, o PAA não é um aditivo perfeito para modificação hidrofílica devido à sua propriedade de intumescimento em água. A introdução de partículas de  $\text{CaCO}_3$  com PAA como macromoléculas polianiónicas poderia evitar a desvantagem do PAA, pois as partículas de  $\text{CaCO}_3$  faziam as cadeias de PAA entrarem em colapso (CHEN, et al., 2012; CHEN, et al., 2013).

### **3.10 Estado da Arte**

Yen et al. (2002) examinaram a influência de diferentes parâmetros operacionais no desempenho de uma membrana de poliamida. O efeito da temperatura e pressão aplicada no tratamento de efluentes por separação por membrana RO para reutilização na fábrica têxtil foi estudado sistematicamente na faixa de temperatura de 15 a 45 °C e na faixa de pressão aplicada de 50 a 200 psi. Os resultados mostraram que o fluxo de água aumentou e a rejeição de soluto aumentou com o aumento da pressão aplicada. O fluxo de água aumentou e a rejeição de soluto diminuiu com o aumento da temperatura. O fluxo de água diminuiu e a rejeição de soluto aumentou com o aumento da concentração de soluto na alimentação. Além disso, o fluxo de água foi proporcional à pressão aplicada. Verificou-se que a rejeição de soluto é uma função não linear da pressão e temperatura aplicadas. Comparando os valores de rejeição, a capacidade de separação da membrana de poliamida diminui na seguinte ordem: inorgânicos>orgânicos. Este fenômeno pode ser explicado como sendo devido à interação molecular do sistema membrana-soluto.

Abhinav et al. (2013) sintetizaram nanopartículas de carbonato de cálcio a partir de nitrato de cálcio via método de precipitação química. As nanopartículas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Espectro de Refletância Total Atenuada no Infravermelho (ATR-IR) e por Difração de Raios-X

(DRX). Essas nanopartículas foram utilizadas como aditivo para membrana de ultrafiltração de polissulfona (PSf) juntamente com polietilenoglicol (PEG) como agente formador de poros. As membranas híbridas PSf foram caracterizados por estudos ATR-IR, XRD e SEM. Os resultados de ATR-IR e XRD indicaram a incorporação bem-sucedida das nanopartículas nas membranas. Imagens transversais das membranas juntamente com o mapeamento elementar de cálcio na superfície da membrana foram avaliadas usando SEM. A hidrofiliabilidade das membranas foi avaliada em termos de medidas de ângulo de contato. A permeabilidade das membranas foi determinada medindo o fluxo de água pura (PWF). As membranas também foram submetidas a estudos anti-incrustantes usando albumina de soro bovino (BSA) como proteína padrão para rejeição. As membranas apresentaram melhor permeabilidade e propriedade anti-incrustante com o aumento da adição de  $\text{CaCO}_3$ .

Zhi et al. (2014) prepararam membranas compostas orgânico-inorgânicas através da mineralização de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) induzida por membranas blenda de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)/poli(ácido acrílico) (PAA). O PAA foi usado como uma macromolécula polianiônica nas membranas da blenda para gerar partículas de  $\text{CaCO}_3$  por um processo de imersão alternativo (ASP). A condição de mineralização foi otimizada com base nas concentrações das soluções de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) utilizadas para ASP, o número de ciclos de ASP e o teor de PAA nas membranas da blenda. As estruturas e hidrofiliabilidade superficial das membranas compostas foram caracterizadas em detalhes por FTIR-ATR, FESEM, EDX, XRD e ângulo de contato com a água. Os resultados confirmaram que  $\text{CaCO}_3$  partículas constituídas por calcita e vaterita dispersas uniformemente nas/sobre as membranas. A hidrofiliabilidade da membrana aumentou dramaticamente devido à molhabilidade intrínseca dessas partículas de  $\text{CaCO}_3$ . Além disso, as partículas de  $\text{CaCO}_3$  também causaram o colapso das cadeias de PAA nos poros da membrana. Portanto, os fluxos de água pura das membranas foram melhorados cerca de três vezes. Além disso, as membranas mineralizadas apresentaram até uma alta rejeição (99,85%) do vermelho do Congo, o que as torna potenciais no tratamento de efluentes contaminados por corantes.

Daels et al (2014) obtiveram membranas de nanofibra de poliamida-6 (PA-6) contendo nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com sucesso por eletrofiliação. Diferentes tipos de métodos de funcionalização de  $\text{TiO}_2$  (funcionalização em linha e pós-funcionalização)

foram testados com dois tipos de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Uma solução coloidal composta por nanopartículas de TiO<sub>2</sub> com dimensões médias de 6 nm foi preparada e o desempenho dessas nanopartículas foi comparado com nanopartículas Degussa P25 comercialmente disponíveis. A atividade fotocatalítica das membranas de nanofibras funcionalizadas com TiO<sub>2</sub> foi demonstrado com a degradação do corante azul de metileno. Os resultados da fotodegradação com azul de metileno em solução aquosa demonstraram excelente atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> imobilizadas na estrutura nanofibrosa. Após 2h de irradiação UV foi observada uma degradação de até 84% de azul de metileno. Esta degradação aumentou ainda mais e resultou em uma degradação de até 99% de azul de metileno após 6h de iluminação. Um teste de estabilidade dos materiais funcionais confirmou que as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram incorporadas com sucesso nas fibras de PA-6 eletrofiadas. O fluxo de água limpa foi medido para descobrir a eficiência do filtro das diferentes membranas. As membranas funcionalizadas têm um fluxo de água limpa variando de  $1,0 \times 10^4$  a  $2,1 \times 10^4$  l/m<sup>2</sup>h bar. Assim, as membranas de nanofibras eletrofiadas funcionalizadas com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> apresentam um grande potencial como meio filtrante de água com fotocatalisador imobilizado em vista da degradação da matéria orgânica dissolvida.

Hajibeygi et al. (2017) analisaram a preparação de novos nanocompósitos baseados no PA aromático autocolorido reforçado com nanopartículas de ZnO modificadas na superfície com corante azo. Uma nova azo-poliâmida (PA) com bom rendimento e massa molar desejada foi sintetizada via reação de policondensação direta. A superfície das nanopartículas de ZnO foi modificada com *azo-dye orange II* e sua estrutura e morfologia foram confirmadas por espectroscopia FTIR e FE-SEM. Novos nanocompósitos de PA / ZnO com três composições de nanopartículas de ZnO modificadas na superfície (SMZnO) foram preparados pelo método de fundição em solução. Os resultados de FE-SEM e XRD mostraram uma boa dispersão de SMZnO na matriz PA. Com a incorporação de SMZnO na matriz PA observou-se uma redução na absorção de intensidade e desvio para o azul na espectroscopia UV-vis e também uma emissão de violeta, bem como aumento de intensidade foram resultantes da fotoluminescência. Os resultados da decomposição térmica indicaram que a adição de SMZnO na matriz PA teve um bom efeito para melhorar as propriedades térmicas dos nanocompósitos. A partir dos dados de combustão resultantes do MCC, observou-se uma melhora nas propriedades de combustão do PA enquanto 8% em massa do

carregamento de SMZnO. De acordo com todos os resultados, ficou óbvio que devido à alta interação junto com a alta compatibilidade desejável entre o SMZnO como agente de acoplamento e a cadeia de PA, foi observada uma melhoria eficiente nas propriedades térmicas e de combustão do PA.

Para Geltmeyer et al. (2017), a imobilização de nanopartículas de titânio em um suporte poroso, como uma membrana nanofibrosa, pode ser de grande valia para o tratamento de água. Essas membranas nanofibrosas funcionalizadas com TiO<sub>2</sub> podem ser usadas não apenas em um reator de separação por membrana, mas também em um reator de contato. Neste estudo, o TiO<sub>2</sub> as nanopartículas foram imobilizadas em membranas nanofibrosas de polímero (poliamida 6) e cerâmica (sílica). As nanofibras poliméricas são escolhidas por serem o material de última geração. As nanofibras de sílica, pelo contrário, são menos estudadas, mas apresentam vantagens adicionais devido à sua excelente estabilidade química e térmica, podendo assim oferecer um benefício claro para uma ampla gama de aplicações. Foram utilizadas duas técnicas de imobilização, nomeadamente funcionalização em linha e revestimento por imersão. A funcionalização em linha mostrou-se o método preferido para membranas nanofibrosas de poliamida 6, *dip-coating* para membranas nanofibrosas de sílica. A degradação completa do isoproturon, uma preocupação real no tratamento de água, é mostrada. Mesmo o TiO<sub>2</sub> comercial amplamente disponíveis nanopartículas permitiram a remoção completa do isoproturon como resultado de um correto processo de imobilização em materiais nanofibrosos. Isso abre claramente o alto valor das membranas nanofibrosas funcionalizadas com TiO<sub>2</sub> para remoção de (micro) poluentes orgânicos.

Jimoh et al. (2018) realizaram uma síntese assistida por reação usando um extrato natural de dolomita e aloe vera (*Aloe barbadensis Miller*) como modificador morfológico foi empregada para a síntese de carbonato de cálcio precipitado com aragonita (A-PCC). O carbonato de cálcio precipitado sintetizado foi utilizado para produzir uma membrana de fibra oca de polietersulfona (PES) para aplicação de separação de óleo em água. A extração de Ca com D-glicose antes da reação de precipitação com CO<sub>2</sub> dominou a influência do Mg contaminado na pureza do PCC sintetizado. A reação foi realizada pela rota de carbonatação e vazão de CO<sub>2</sub> de 1 L.min<sup>-1</sup> em condições ambientais. O extrato de aloe vera (5 v/v%) e o Mg *in situ* não lixiviado influenciaram a transformação de fase de polimorfos de calcita e vaterita para estrutura em forma de flor com extremidades radiantes. O A-PCC sintetizado com aloe

vera não requer aquecimento externo, representando assim um processo atrativo de conservação de energia para este tipo de carbonato de cálcio precipitado. As membranas preparadas foram caracterizadas por porosidade, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, hidrofobicidade, propriedades mecânicas e tamanho dos poros. Seus desempenhos para filtração de óleo em água foram avaliados. Em uma quantidade ideal de 3% em peso de PCC de aragonita na membrana de fibra oca, o fluxo de permeado e a rejeição de óleo atingiu 102 kg/m<sup>2</sup> h e >99%, respectivamente. Além disso, a introdução de A-PCCs na matriz PES melhoraram as propriedades anti-incrustantes das membranas compostas. Portanto, as membranas compostas PES/A-PCC são desejáveis no tratamento de águas residuais e águas residuais contendo óleo.

Saleh e Ali (2018) propuseram microesferas de carbono (CMS) enxertadas com ramos de poliamida foram sintetizadas usando CMS, cloreto de trimetila e 1,3-fenilenodiamina. A eficiência de sorção da poliamida CMS obtida foi avaliada usando soluções poluídas com corante rodamina B (RhB). Condições experimentais como pH da solução, concentração inicial e tempo de contato foram otimizadas. Foi concluído que a CMS-poliamida foi sintetizada com sucesso por polimerização interfacial, que tem uma capacidade superior de adsorver o corante RhB em comparação com CMS ou poliamida. A caracterização da CMS-poliamida confirmou a estrutura esférica com poliamida ramificada nas microesferas. XRD indicou a estrutura cristalina da CMS-poliamida preparada. A estabilidade térmica até 200 °C foi confirmada por análise termogravimétrica. Os dados cinéticos de adsorção de RhB se encaixam bem com o modelo de pseudo-segunda ordem e a capacidade de adsorção segue o modelo de Langmuir, indicando a favorabilidade e viabilidade de remoção de RhB. Com base em nossos dados, é possível propor um mecanismo de interação do corante RhB com o adsorvente CMS-poliamida. A CMS-poliamida carregada com corante RhB pode ser regenerada eficientemente usando acetona. Para o tratamento do corante na presença de matriz de metais, CMS-poliamida apresentou desempenho muito bom para remover em média maior que 96% de metais da mistura. Com o material recuperável e reciclável, os resultados mostraram claramente que o material proposto poderia ser utilizado no tratamento de efluentes reais. A CMS-poliamida pode ser regenerada e utilizada em vários ciclos de adsorção/dessorção com alta eficiência de regeneração.

Soria et al. (2020) estudaram a polidopamina para ligar firmemente uma combinação de nanopartículas em membranas de filme fino composto (TFC). Dois métodos simples (um método de uma etapa e um método de duas etapas) para montar um multifuncional ( $\text{TiO}_2$ , ZnO) de nanopartículas sobre uma membrana comercial de NF como suporte foram avaliadas pela aplicação de deposição rápida de polidopamina (PDA). O desempenho da membrana foi avaliado com base no declínio relativo do fluxo. Os resultados mostram que os métodos de modificação não comprometeram a rejeição de  $\text{MgSO}_4$ , combinado com um aumento de aproximadamente 15% na rejeição de NaCl. Evidenciou-se um aumento de 25% na hidrofobicidade das membranas modificadas em relação à membrana pristina. Além disso, o método de modificação em duas etapas tem atividade antimicrobiana para uma carga ultrabaixa de 0,03% em peso de nanopartículas de ZnO; a atividade antimicrobiana aumentou quando a membrana teve uma combinação de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  :ZnO nas proporções 1:2 e 2:1 usando *Bacillus subtilis* como bactéria modelo. A atividade fotocatalítica da camada de nanopartículas foi demonstrada através da remoção do azul de metileno de uma solução em contato com a membrana quando exposta à radiação solar.

Rashid et al. (2022) sintetizaram um compósito de celulose- $\text{TiO}_2$  pelo processo *in situ* pelo método sol-gel e aplicado em representantes de corantes ácidos para determinar a funcionalidade quanto à adsorção de corantes de solução aquosa. A partícula composta adsorveu 100% dos corantes em 3 minutos após a aplicação direta. Testes de XRD, FTIR, SEM e Zeta foram conduzidos para investigar o efeito do cristal, estrutura molecular, morfologia da superfície e cargas de superfície na velocidade de absorção de partículas compostas de celulose-TiO. Os resultados experimentais revelaram que a celulose foi parcialmente hidrolisada por ácido clorídrico concentrado e deixou alguma carga positiva na superfície da celulose durante a síntese da estrutura composta. Os resultados dos testes demonstraram que o nano TiO com uma fina camada de celulose cobriu a superfície das partículas de celulose não degradadas. As mudanças estruturais no compósito os tornaram benéficos para a rápida adsorção do corante. O efeito da concentração inicial do corante, dosagem do composto e temperaturas também foram investigados para encontrar a condição ideal para a adsorção do corante. A condição ótima foi encontrada na concentração inicial de 400 mg/l, dosagem de 0,10 g e temperatura de 25 °C. A eficiência de remoção e a capacidade máxima de adsorção nesta condição

foram de 100% e 40 mg/g, respectivamente. No geral, neste trabalho, a celulose-TiO<sub>2</sub> desenvolvida nanocompósito pode ser um adsorvente econômico e eficiente para remover corantes de águas residuais.

Li et al. (2023) relataram uma estratégia fácil de engenharia de substrato para aproveitar a membrana de microfiltração macroporosa Nylon66 para substituir os substratos convencionais de poliimida de baixa porosidade para a fabricação de membranas TFC por polimerização interfacial, permitindo alta e robusta permeabilidade ao solvente durante OSN. Diferentes da poliimida convencional, os substratos Nylon66 aproveitam sua alta porosidade, tamanho macroporoso e excelente hidrofiliabilidade para realizar mais armazenamento de monômeros e distribuição uniforme de monômeros, permitindo criar camadas de poliamida amassadas e sem defeitos. Com este método, as membranas de poliamida TFC apresentam um aumento de 2,1 vezes na permeância ao etanol (até 16,0 L h<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup> bar<sup>-1</sup>), ao mesmo tempo que possuem 98% de rejeição ao corante, superando as membranas TFC mais relatadas. Também demonstramos que as membranas TFC apresentam excelente estabilidade a longo prazo em solventes polares e não polares, além de serem uma grande promessa na separação precisa de mistura de corantes, ingredientes farmacêuticos e catalisadores.

Xin et al. (2024) fabricaram membranas de microfiltração nanofibras ultrafinas por eletrofiliação multi-bico de poliamida-66 (PA-66) e foram empregadas para remover nanopartículas de 0,2 µm e corantes simultaneamente de águas residuais por meio de filtração e desempenho de adsorção dinâmica, na tentativa de descobrir um sistema de filtragem de uma etapa para corantes e nanopartículas. O diâmetro da fibra e a morfologia da superfície das membranas nanofibras variaram com as concentrações das soluções de poliamida, onde a membrana nanofibrosa ultrafina exibiu propriedades mecânicas ótimas em uma concentração específica de PA-66 (11% em peso). As membranas nanofibras apresentaram capacidades de adsorção de 133,3 e 204,5 mg/g, respectivamente, contra corantes aniônicos (por exemplo, amarelo de metanil) e corantes catiônicos (por exemplo, crisoidina), respectivamente. A membrana também filtrou seletivamente nanopartículas finas com uma taxa de rejeição de quase 100%. Foi proposto um mecanismo de separação múltipla, incluindo adsorção baseada em interação eletrostática, interação por ligação de hidrogênio e interação hidrofóbica, bem como filtração em profundidade. Como uma demonstração aplicável, o cartucho enrolado em espiral fabricado pela

membrana nanofibrosa PA-66 foi usado para um tratamento simulado de águas residuais multicomponentes que continha corantes e nanopartículas de diferentes concentrações. Durante o teste multicomponente com vazão de 1 mL/min, uma taxa de rejeição de 97% e superior a 99% foi alcançada contra corantes e nanopartículas, respectivamente.

Através das pesquisas de estudos com utilização de membranas de poliamida nota-se que a mesma está diversificada na tecnologia de obtenção de membranas e que aditivos como o  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , argila, melhoraram a hidrofiliabilidade da membrana aumentando drasticamente devido à molhabilidade intrínseca dessas partículas inorgânicas, além disso, os fluxos de água pura das membranas foram melhorados. Diante de toda a pesquisa efetuada não foi identificada em nenhum estudo a utilização de rejeitos de fibras de poliamida para fabricação de membranas com a finalidade de tratamento de efluentes, gerando assim, boas perspectivas na utilização desse rejeito para o tratamento de efluentes com corantes.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Materiais

A matriz polimérica utilizada foi obtida a partir da fibra sintética de poliamida (PA), proveniente de resíduos descartados pela 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.

**Figura 7** - Resíduo industrial da fibra sintética de Poliamida 66.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

O solvente utilizado foi o ácido clorídrico (HCl) 37% P.A., com massa molar média de 46,01 g/mol, empresa Vetec, para dissolver a matriz polimérica e obter as membranas poliméricas e híbridas.

A partícula inorgânica que foi utilizada para a preparação das membranas híbridas foi o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) na forma de pó, com massa molar média de 100,09 g/mol, empresa Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

O composto inorgânico salino utilizado como aditivo foi o cloreto de cálcio dihidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) P.A, sólido cristalino incolor, com massa molar média de 147,01 g/mol, fabricado pela Vetec produtos para laboratório Ltda.

As membranas poliméricas e híbridas foram preparadas pela técnica de inversão de fases. Antes de iniciar a preparação das membranas, as fibras sintéticas de PA, o sal e seus respectivos híbridos com 1, 3, 5% em peso de  $\text{CaCO}_3$  foram solubilizados em HCl.

## 4.2 Preparo das Membranas

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  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{CaCO}_3$  foram colocados na estufa, por 24h, a uma temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , para retirar a umidade e, posteriormente, foram armazenados em um dessecador. Na preparação das membranas, esses materiais foram adicionados no HCl.

Em todas as soluções foram adicionadas 10% de  $\text{CaCl}_2$  em relação a quantidade de sólidos presentes, sendo elas: a PA pura, a PA/1%  $\text{CaCO}_3$ , PA/3%  $\text{CaCO}_3$  e PA/5%  $\text{CaCO}_3$ , conforme descrição na Tabela 1 sendo as quantidades baseadas nas pesquisas realizadas por Medeiros et al. (2015), estipulando 20% de sólidos e 80% do solvente. As preparações das soluções contendo as fibras de poliamida foram adicionadas de forma gradual e lenta para evitar a formação de aglomerados, auxiliada por agitadores magnéticos na temperatura ambiente ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) e por um período de 4-5h para dissolver os materiais presentes nas soluções (Figura 8).

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

Membranas	% $\text{CaCO}_3$	HCl (g)	PA (g)	$\text{CaCO}_3$ (g)	$\text{CaCl}_2$ (g)
PA66 pura	0	80	20,0	-	2,0
PA66/1% $\text{CaCO}_3$	1	80	19,8	0,2	2,0
PA66/3% $\text{CaCO}_3$	3	80	19,4	0,6	2,0
PA66/5% $\text{CaCO}_3$	5	80	19,0	1,0	2,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

**Figura 8** - Resíduo industrial da fibra sintética de Poliamida 66.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

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 ( $25 \pm 2$  °C), observada pela medição realizada por um termômetro, de forma que as placas fiquem completamente submersas até que as membranas se precipitem completamente.

Este procedimento foi realizado em uma capela de exaustão. Logo após, 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 os ensaios de permeabilidade de água e efluente e do ponto de bolha, 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. Enquanto, as membranas utilizadas para as demais caracterizações foram secas a temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C) com umidade relativa obtida no momento da secagem.

### **4.3 Caracterizações das Membranas**

#### ***4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)***

A espectroscopia foi realizada em um Espectrômetro de Infravermelho da marca Bruker, modelo Alpha II. Os ensaios foram realizados usando o módulo ATR, 32 scans e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , com varredura de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$  do Laboratório de Desenvolvimento de Membranas – LDM da UAEMa/UFCG. A amostra na forma de pó foi preparada na proporção de 5 mg do  $\text{CaCO}_3$  com 200 mg de brometo de potássio (KBr) seco, foram misturados e comprimido à alta pressão em molde evacuado de 10 toneladas por 1 min, obtendo um disco. Já as membranas poliméricas e híbridas forma caracterizadas na forma de filmes finos.

#### ***4.3.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)***

A Microscopia de Força Atômica (MFA), equipamento SPM 9700 da Shimadzu (Kyoto/Japão), foi utilizada para avaliar a morfologia das membranas. A topografia da superfície e a rugosidade relativa das membranas foram examinadas usando o modo dinâmico a uma taxa de varredura de 1 Hz. As membranas foram fixadas em um

suporte e visualizadas em 10 x 10 µm e analisadas pelo Programa Gerenciador do SPM. As imagens topográficas foram usadas para calcular a rugosidade média da área selecionada nas membranas obtidas. A análise morfológica foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais – LCM/UAEMa/CCT/UFCG.

As imagens topográficas resultantes da MFA fornecem informações essenciais sobre a topografia da superfície das membranas, pois as depressões visualizadas nas imagens representam indícios do quanto porosa é a membrana, que influenciam diretamente em sua capacidade de filtração, além de dados sobre a rugosidade (EATON e WEST, 2010). Os parâmetros de rugosidade são: Ra, Rz e Rzjis, sendo o principal deles Ra, a rugosidade média, calculada pela Equação 1:

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

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

#### **4.3.3 Ângulo de Contato (AC)**

A análise do ângulo de contato (AC) das membranas foi realizada em um Medidor de Ângulo de Contato. A gota foi formada manualmente por meio de um dosador micrométrico, a imagem da gota foi captada pela câmera embutida no equipamento, onde posteriormente foi analisada no software. Esta análise foi feita a partir da membrana plana. O ângulo de contato foi definido como o ângulo formado entre a interface sólido/líquido. Os ângulos de contatos foram realizados no LAPECA/DESA/CCT/UEPB.

#### 4.3.4 Absorção de Água e Porosidade

Para realizar o experimento de absorção e porosidade, as membranas produzidas foram secas à temperatura ambiente por 7 dias corridos e pesadas em balança analítica, posteriormente foram imersas em água destilada por cerca de 48 horas na temperatura em torno de 23° C. Em segundo lugar, as membranas úmidas foram imediatamente colocadas entre duas folhas de papel secas para remover gotas adicionais de água na superfície e então pesadas imediatamente. A porcentagem do conteúdo de água foi medida com a diferença de peso entre as membranas secas e úmidas (MNTAMBO et al., 2019), expresso pela Equação 2. As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais – LAPECA, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA do Centro de Ciências e Tecnologia – CCT da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

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

Onde  $W_w$  e  $W_d$  são os pesos da membrana úmida e seca, respectivamente.

Todas as medições para realizar o ensaio de absorção de água e porosidade foram feitas 3 vezes e os valores médios foram relatados para minimizar os erros. No caso da porosidade é levando em consideração o percentual, em massa, do material que é adicionado nas membranas híbridas (ANADÃO et al., 2014). A porosidade da membrana pura foi determinada pela Equação 3:

$$\varepsilon = \frac{L.A - (m/\rho)_{pol}}{L.A} = \frac{v_{poro}}{v_{total}} = \frac{v_{total} - v_{pol}}{v_{total}} \quad (3)$$

Em que  $L$  é a espessura da membrana;  $A$  é a área da membrana;  $m$  é a massa da membrana seca;  $\rho$  é a densidade do polímero;  $v_{total}$  é o volume da membrana;  $v_{poro}$  é o volume do poro e  $v_{pol}$  é o volume do polímero. A densidade das membranas foi determinada segundo a norma ASTM D792-08 (ASTM, 2008). Para as membranas híbridas foi utilizada a seguinte Equação 4:

$$\varepsilon = \frac{L.A - [t_{pol} \cdot (\frac{m}{\rho})_{pol} + t_{adt} \cdot (\frac{m}{p})_{adt}]}{L.A} \quad (4)$$

Onde  $tpol$  é a proporção em massa do polímero e  $tadt$  é a proporção em massa da carga que é adicionado nas membranas híbridas.

#### 4.3.5 Raio Médio dos Poros (RMP)

O raio médio dos poros  $r_m$  foi determinado usando a equação de Guerout-Elford-Ferry, conforme Equação 5, com base nos dados de porosidade e taxa de permeação de água pura (WU et al., 2015):

$$r_m = \sqrt{\frac{(2,9-1,75\varepsilon).8 \cdot l \cdot \eta \cdot Q}{\varepsilon \cdot A \cdot \Delta P}} \quad (5)$$

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

#### 4.3.6 Ponto de Bolha

O método do ponto de bolha foi utilizado para medir poros com tamanho acima de 50 nm e é padronizado pela ASTM F316-03 (ASTM, 2011). O método consiste na medida da pressão necessária para fazer escoar um gás (ar ou  $N_2$ ) através de uma membrana cujos poros se encontram preenchidos por um líquido. O sistema consiste numa entrada de fluxo de gás (ar), um regulador de pressão e um manômetro, interligados a um módulo de membrana com líquido para visualização da primeira bolha.

No interior do módulo, um dos lados da membrana é mantido em contato com o líquido que irá preencher todos os seus poros e o outro lado da membrana será mantida em contato com o gás. O raio do maior poro ativo da membrana foi calculado a partir da Equação 6.

$$Rp = \frac{2 \sigma}{P} \quad (6)$$

Onde,  $Rp$  é o raio do poro, admitido que possui forma cilíndrica;  $\sigma$  é a tensão

superficial entre o líquido e o gás;  $\theta$ , é o ângulo de contato e  $\Delta P$  é a diferença de pressão entre os dois lados da membrana.

#### **4.3.7 Permeação a Vapor D'água (PVA)**

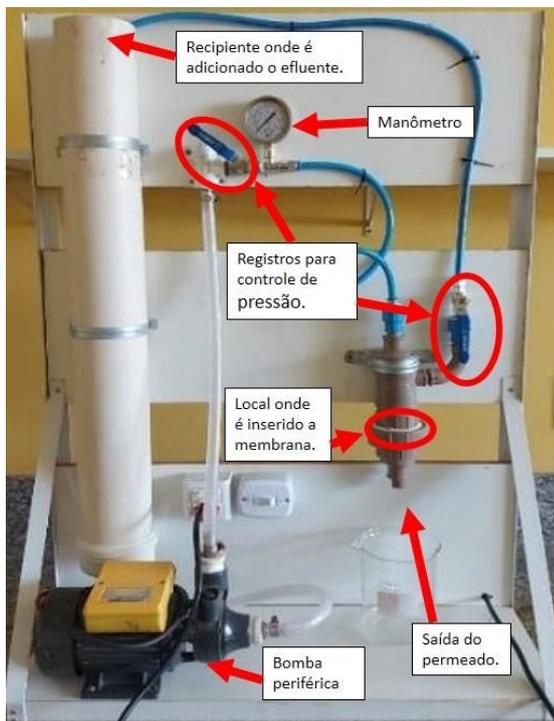
Este ensaio foi realizado segundo a norma ASTM E96 (ASTM, 2005), utilizando-se o método gravimétrico, no LAPECA/DESA/CCT/UEPB. Foi determinado o peso e a espessura das membranas, posteriormente, as mesmas foram cortadas e coladas (com adesivo comercial à base de resina epóxi) em recipientes de vidros (cilíndricos) contendo 50mL de água de modo que o sistema esteja hermeticamente fechado. Os recipientes 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 7 dias corridos.

#### **4.3.8 Medidas de Fluxo (MF)**

Para os ensaios de medidas de fluxo (MF) contínuo da água, foi utilizada uma célula de filtração perpendicular, Figura 9, acoplada a um sistema de filtração, que foi utilizado para medir o permeado. As membranas foram submetidas aos testes de permeabilidade nas pressões (0,5 e 1,0 bar). As coletas do permeado foram realizadas num intervalo de 1 em 1 minuto, por um período total de 60 min para cada membrana totalizando 60 coletas. As MF dos efluentes foram realizadas na mesma célula de filtração frontal convencional. As medidas de fluxo da água e efluentes foram realizadas no LAPECA/DESA/CCT/UEPB.

A permeabilidade hidráulica está associada à característica intrínseca da membrana. A partir dos resultados obtidos foi possível traçar perfis reais das medidas de fluxo das membranas e, posteriormente, escolher os melhores resultados para testar a eficiência destas membranas na separação de um efluente sintético com 100, 300 e 500 mg.L<sup>-1</sup> de corante em água. O desempenho das membranas pode ser avaliado através do fluxo do permeado e da seletividade de um determinado soluto presente na solução de alimentação. O fluxo mássico (J) para todas as membranas foi determinado através da Equação 7 (MOUSA et al., 2020).

**Figura 9** - Sistema de medidas de fluxo para os ensaios com água e com o efluente.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

$$J = \frac{\text{Volume do permeado (L)}}{\text{Tempo (h)} \times \text{Área da membrana (m}^2\text{)}} \quad (7)$$

#### 4.4 Corante Têxtil

Para formulação do efluente foi utilizado o corante Azul (Tingecor Guarany Azul Marinho 16), que possui em sua composição química Corante Direto (orgânico), Cloreto de Sódio e Dispersante. É um corante que tem uma composição orgânica, sólida, tendo um pH, em média, neutro (em água quente), não tem odor e não tem a característica tóxica. O corante é adequado para tingir tecidos de algodão, linho, sisal, rami, viscose. Foi formulada nas concentrações de 100 mg.L<sup>-1</sup> (100 ppm), 300 mg.L<sup>-1</sup> (300 ppm) e 500 mg.L<sup>-1</sup> (500 ppm) para serem utilizadas nos ensaios.

#### 4.5 Parâmetros físico-químicos dos efluentes têxteis

Os parâmetros físico-químicos do efluente foram analisados por: pH, cor aparente, turbidez e condutividade elétrica. Foram utilizados um Condutivímetro da marca MARTE modelo MB11, um pHmetro da marca TECNAL modelo Tec-3MP, um Turbidímetro da marca POLICONTROL modelo AP2000 e um Colorímetro da marca POLICONTROL modelo AP2000. As metodologias que foram utilizadas para obter todos os parâmetros físico-químicos das águas antes e após o processo de separação por membranas estão preconizadas no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (BAIRD, EATON e RICE, 2017). As análises foram realizadas no LAPECA/DESA/CCT/UEPB.

#### 4.6 Concentração dos 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 óptica na faixa do ultravioleta visível (UVvis), que corresponde ao estudo da interação da luz na faixa de comprimentos de onda de 400 a 1000 nm, mostra-se bastante conveniente para o estudo de corantes da indústria têxtil. As análises de absorbância foram feitas usando o Espectrofotômetro Digital UV-Visível Faixa 190-1000 nm Mod. GTA-96, pertencente ao LAPECA/DESA/CCT/UEPB.

#### 4.7 Seletividade das Membranas

A seletividade das membranas foi estimada pelo coeficiente de rejeição ( $R\%$ ) ou rendimento, calculado com base no quociente das concentrações de corantes têxteis no permeado ( $C_P$ ) e na alimentação ( $C_0$ ) (DARABI, PEYRAVI e JAHANSHAH, 2019), expresso através da Equação 8:

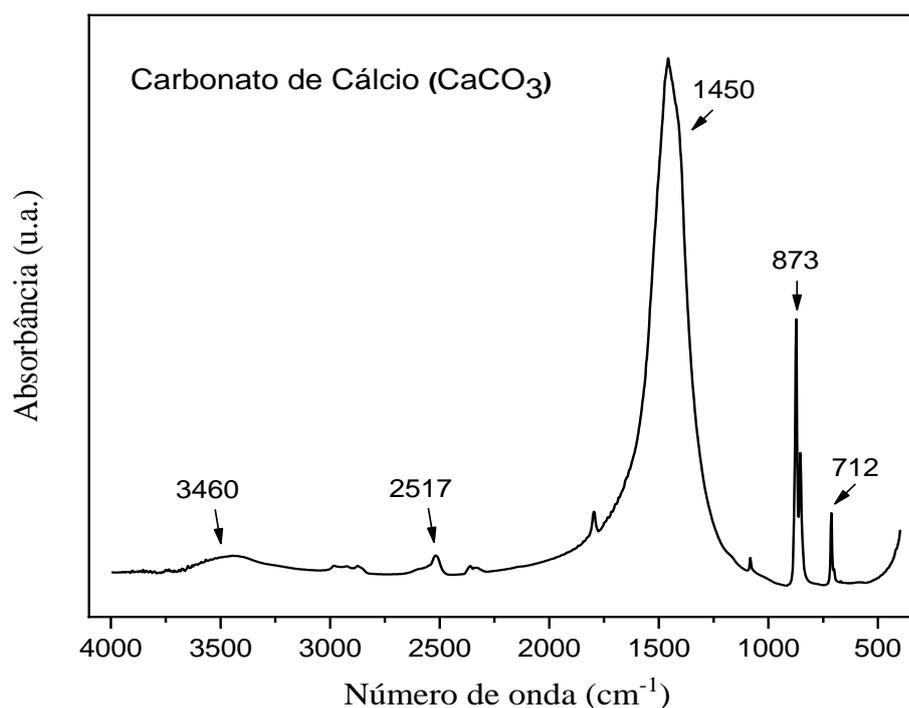
$$R(\%) = \left[ \frac{C_0 - C_P}{C_0} \right] \times 100 \quad (8)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) está ilustrado na Figura 10.

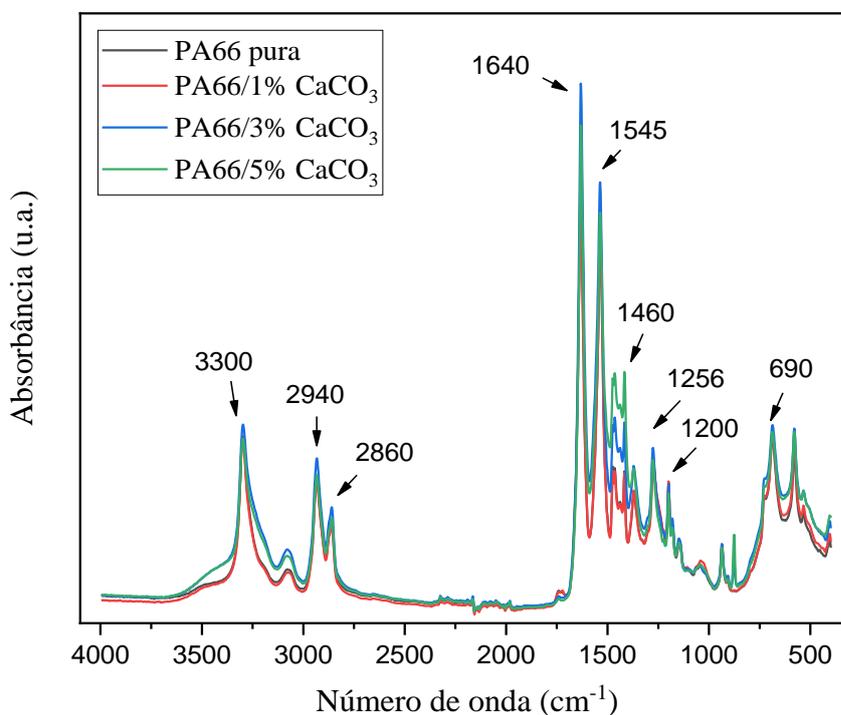
Figura 10 - FTIR da amostra de Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

De acordo com a Figura 10 podemos notar três atribuições vibracionais do  $\text{CaCO}_3$  em relação à fração calcita, que se repetem em 712  $\text{cm}^{-1}$ , 873  $\text{cm}^{-1}$  e 1450  $\text{cm}^{-1}$ . A faixa de absorção próxima a 2517  $\text{cm}^{-1}$  indica que o radical  $\text{HCO}_3^-$  e a banda em 3460  $\text{cm}^{-1}$  referente à hidroxila OH. Os resultados apresentados confirmam os resultados obtidos de Silva et al. (2010) ao calcinarem o CaO em conchas de ostras e mexilhões. Por meio da análise de FTIR, foram encontradas bandas de absorção em 712, 873 e 1420  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao  $\text{CaCO}_3$ , além de absorções próximas a 2520  $\text{cm}^{-1}$  e 3400  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, devido à presença do radical  $\text{HCO}_3^-$  e ao estiramento OH da água. A Figura 11 apresenta os resultados do FTIR das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$ .

**Figura 11** - FTIR das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$ .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

O resultado da análise de FTIR da PA66 pura pode ser visto na Figura 11, ilustrando as bandas típicas características da poliamida 66, observadas no infravermelho que são as seguintes: cerca de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , estiramento da ligação de hidrogênio N-H; por volta de  $1640\text{ cm}^{-1}$ , estiramento da ligação C=O e por volta de  $1545\text{ cm}^{-1}$ , estiramento do grupo C-N e deformação N-H que são características da conformação planar trans do grupo amida. Fortes absorções relacionadas à banda C-H aparecem em  $2940$ ,  $2860$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$ . A fase  $\alpha$  das poliamidas apresenta picos nas regiões de  $929\text{ cm}^{-1}$ ,  $959\text{ cm}^{-1}$  (CONH da fase cristalina  $\alpha$ ) e  $1200\text{ cm}^{-1}$ , e por volta de  $690\text{ cm}^{-1}$ , aparece uma banda referente ao estiramento C-N e deformação N-H do grupo amida. Tais resultados também foram citados por Kohan (1995), Elzein et al. (2003), Loo et al. (2004), Sengupta et al. (2005), Lin et al. (2006), Zeni (2008), Li et al. (2009).

Nota-se que o perfil geral dos espectros de infravermelho da PA66 permaneceu praticamente inalterado, exceto pelo aumento na intensidade do pico com número de onda em  $1450\text{ cm}^{-1}$ , devido ao aumento do percentual de  $\text{CaCO}_3$ , pois as contribuições da PA66 nesta região específica são pequenas. As demais bandas

existentes nos espectros de FTIR da PA66 podem ser vistas de forma detalhada na Tabela 2.

**Tabela 2:** Descrição das bandas encontradas nas PA66.

Posição (cm <sup>-1</sup> )	Origem das bandas
3298	Estiramento axial assimétrico N-H livre (Amida I)
3060	Estiramento axial simétrico N-H (harmônico da amida II)
2933	Estiramento assimétrico C-H no CH <sub>2</sub> da poliamida
2860	Estiramento simétrico C-H em CH <sub>2</sub> da poliamida
1631	Estiramento do grupo C=O ou C-N (amida I)
1536	Estiramento C-N e deformação N-H (amida II)
1460	Deformação assimétrica C-H em CH <sub>3</sub>
1420	Deformação C-H
1361	Estiramento grupo COOH e esqueleto carbônico (amida III)
1256	Deformação do grupo N-H
1200	Deformação do grupo N-H ou esqueleto carbônico (amida III)
1170	Vibração do grupo C-N
959	Vibração do grupo CONH da fase cristalina $\alpha$
951	Vibração dos grupos CH <sub>2</sub>
929	Estiramento C-C=O em amida ou CONH da fase cristalina $\alpha$
834	Vibração dos grupos CH <sub>2</sub>
686	Estiramento C-N e deformação N-H (amida IV)

Fonte: Adaptado por Leng, 2008 e Silverstein, 2005.

## 5.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)

A Microscopia de Força Atômica (MFA) é uma técnica que fornece uma visão tridimensional que combina aspectos de um microscópio de varredura com um perfilômetro e é capaz de análise detalhada de dados quantitativos, como área de superfície e rugosidade (CAPPELLA, 2016).

A imagem topográfica fornece informações sobre a topografia da amostra, portanto, quanto mais escura a imagem, menor a altura; imagem de amplitude completa e informação de relevo estão relacionadas com a amplitude do pico de oscilação durante a varredura; e após todas essas informações coletadas, finalmente, uma imagem em perspectiva tridimensional é obtida combinando as diferentes alturas obtidas (CASCUDO et al., 2018).

A Figura 12 ilustra as imagens de superfície e de fase do MFA 3D com tamanho de 10 x 10  $\mu\text{m}$  das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$  com adição do sal. Assim como, os parâmetros de rugosidade foram apresentados na Tabela 3, onde Ra é a rugosidade média aritmética, Rz é a altura máxima e Rzjis é a rugosidade média de 10 pontos.

Na Figura 12 pode ser visto que a membrana PA66 pura apresentou topologia de superfície diferente das membranas híbridas. As topografias de superfície das membranas alteram de uma superfície relativamente menos áspera da PA66 pura, para superfícies mais ásperas nas membranas híbridas feitas com a incorporação de partículas inorgânicas de  $\text{CaCO}_3$ .

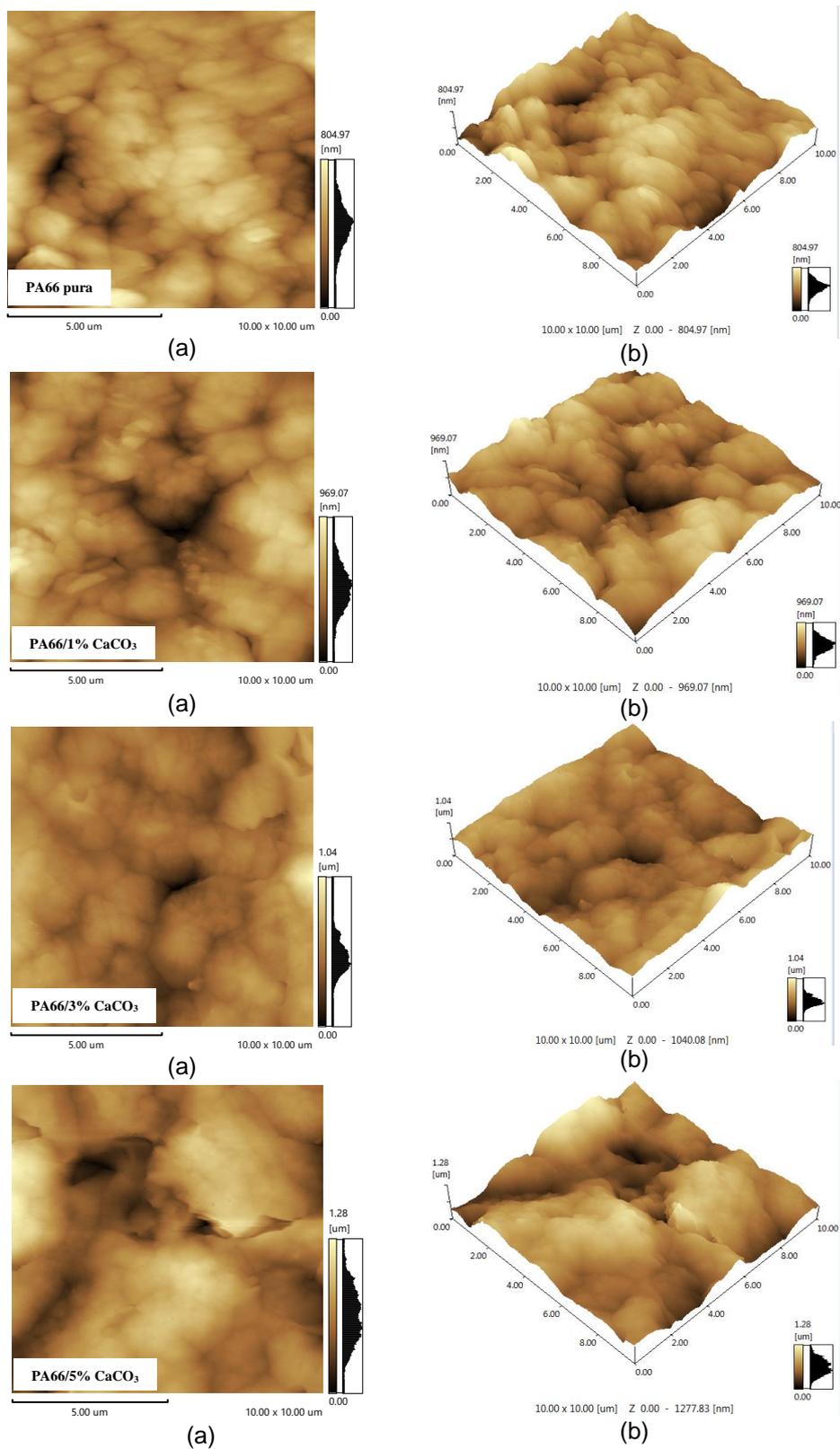
Os parâmetros de amplitude calculados das membranas sintetizadas foram resumidos na Tabela 3. De acordo com a Tabela 3, pode-se visualizar que a rugosidade média aritmética (Ra) das membranas preparadas aumenta de 89,09 nm da PA66 pura para 113,43 nm, 91,41 nm e 180,66 nm para PA66/1%  $\text{CaCO}_3$ , PA66/3%  $\text{CaCO}_3$  e PA66/5%  $\text{CaCO}_3$ , respectivamente. Além disso, foi visto que a altura máxima (Rz) das membranas aumenta de 804,97 para 1277,83 nm da pura para as híbridas. E por fim, nota-se a crescente nos valores calculados para rugosidade média (Rzjis) com 398,54 nm da pura para 479,24 nm, 515,85 nm, 620,66 nm, para as membranas PA66 com 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$ , respectivamente.

**Tabela 3** - Parâmetros de rugosidade (Ra, Rz e Rzjis) da superfície das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$  com adição do sal  $\text{CaCl}_2$ .

Membranas	Ra (nm)	Rz (nm)	Rzjis (nm)
PA66 pura	89,09	804,97	398,54
PA66/1% $\text{CaCO}_3$	113,43	969,07	479,24
PA66/3% $\text{CaCO}_3$	91,41	1040,08	515,85
PA66/5% $\text{CaCO}_3$	180,66	1277,83	620,66

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Figura 12** - Imagens das superfícies obtidas por MFA das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$ , analisando: (a) altura e (b) rugosidade.



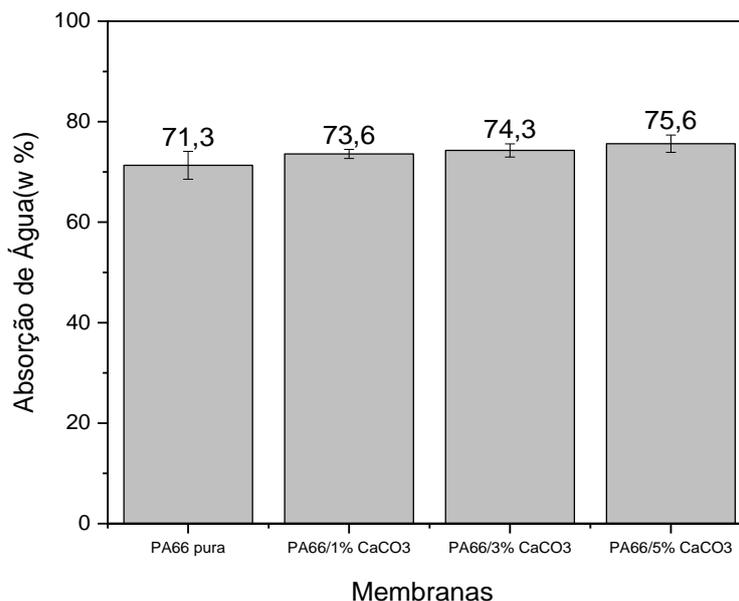
Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

De acordo com a Figura 12 e Tabela 3 foi constatado que a presença de percentuais diferentes de  $\text{CaCO}_3$  na membrana alterou a morfologia da superfície das membranas. Um dos principais parâmetros intimamente relacionados à capacidade anti-incrustação das membranas é a rugosidade. É importante ressaltar que uma maior quantidade de áreas topográficas superiores e inferiores obtida pode resultar em maior rugosidade da superfície das membranas, o que pode ser considerado um sinal de aumento do diâmetro dos poros da superfície de topo com o aumento gradativo de  $\text{CaCO}_3$ , levando em consideração a análise da topografia das membranas estudadas.

Os resultados obtidos pela análise da Figura 12 e da Tabela 3 indicaram que os valores de  $R_a$ ,  $R_z$  e  $R_{zj}$  das membranas com  $\text{CaCO}_3$  foram superiores ao da PA66 pura. Por fim, a diferença média entre os picos mais altos e os vales mais baixos ( $R_{zj}$ ) que mostra o contraste entre as alturas e profundidades dos picos e vales na superfície das membranas aumenta da PA66 pura (398,54 nm) para PA66/1% $\text{CaCO}_3$  (479,24 nm), e na medida que foi incorporando uma quantidade maior de  $\text{CaCO}_3$  resulta em  $R_{zj}$  muito maior para PA66/3%  $\text{CaCO}_3$  (515,85 nm), e PA66/5%  $\text{CaCO}_3$  (620,66 nm), o que implica a existência de maior contraste em alturas e profundidades devido à formação de pico alto isolado e vale baixo na superfície da membrana. Resultados semelhante foi obtido por Pal et al.(2015) por terem estudado um composto inorgânico com características similares.

### **5.3 Absorção de água**

A taxa de absorção de água é um parâmetro importante para medir a molhabilidade das membranas. Na Figura 13, tem-se os valores obtidos no teste de absorção de água para a membrana PA66 pura e híbridas com 1, 3, 5% com  $\text{CaCO}_3$  e com adição do sal.

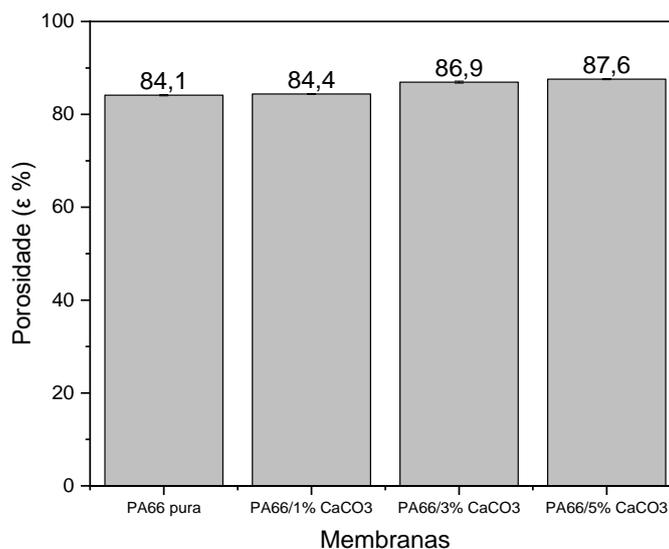
**Figura 13** - Absorção de água das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de CaCO<sub>3</sub>.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Na Figura 13 foi possível observar que a membrana de PA66 pura demonstrou 71,3% de absorção de água, já a membrana de PA66 com 1% de CaCO<sub>3</sub> apresentou um aumento na porcentagem atingindo 73,6% e as membranas de PA66 com 3 e 5% de CaCO<sub>3</sub> apresentaram um percentual de absorção de água de 74,3% e 75,6%, respectivamente. Portanto, foi obtido uma maior absorção de água para as membranas híbridas, independente do percentual de CaCO<sub>3</sub>, provavelmente devido a carga inorgânica ter apresentado uma ligação física com o polímero, além disso a molhabilidade intrínseca dessa carga inorgânica aliada a propriedade hidrofílica do polímero, favoreceu esse aumento de absorção de água se comparado com a membranas de PA66 pura.

#### 5.4 Porosidade

A formação de poros e a porosidade das membranas são dependentes do mecanismo de separação de fases que atuam no sistema, das características do polímero/solvente/não solvente utilizado e é claro, das condições de preparação das membranas (MULDER, 1966; ZHENG et al., 2006). O efeito do composto inorgânico (CaCO<sub>3</sub>) funcionalizado na porosidade está demonstrado na Figura 14.

**Figura 14** - Porosidade das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de CaCO<sub>3</sub>.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

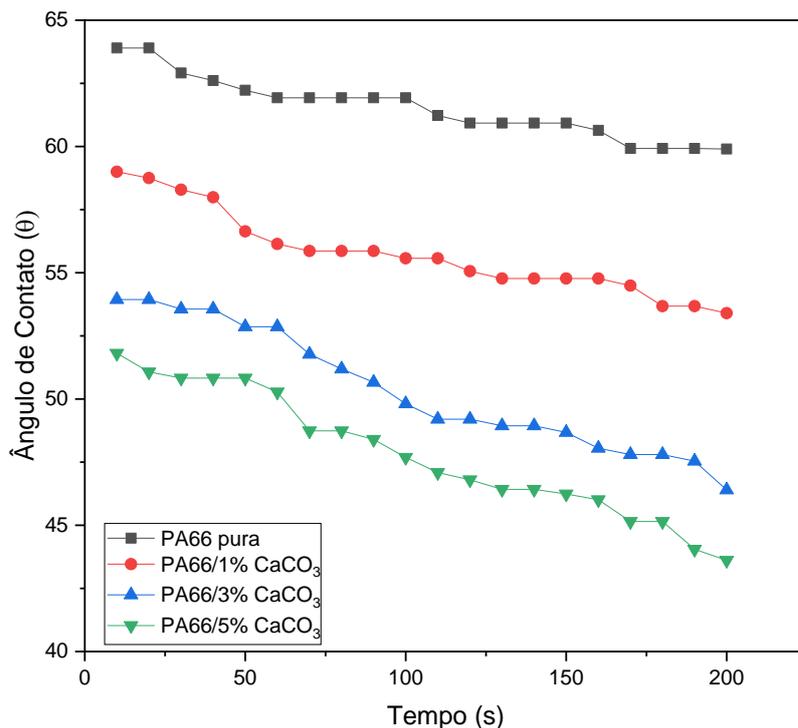
A partir da Figura 14 foi constatado que a membrana de PA66 pura demonstrou um percentual de porosidade de 84,1%, já a membrana PA66 com 1% de CaCO<sub>3</sub> apresentou um leve aumento na porcentagem atingindo 84,4% e as membranas de PA66 com 3 e 5% de CaCO<sub>3</sub> apresentaram um percentual de porosidade de 86,9% e 87,6%, respectivamente. As porosidades das membranas aumentaram ao incorporar CaCO<sub>3</sub>, provavelmente devido à baixa aderência entre esse inorgânico e o material polimérico, atuando desta forma, como um agente porogênico formador de poros. Observa-se que o número e/ou tamanho de poros das membranas aumentou com a concentração do CaCO<sub>3</sub>, como também foi estudado por Melbiah et al. (2020).

### 5.5 Ângulo de Contato (AC)

A medição do ângulo de contato (AC) é importante para relacionar às características hidrofílicas/hidrofóbicas da membrana (ZHU et al., 2016). Se o ângulo de contato da superfície com a água for baixo (< 90°) logo é considerada uma superfície hidrofílica, ou seja, altamente molhável pela água, que também apresenta alta energia, enquanto que um ângulo de contato alto (> 90°) indica uma superfície hidrofóbica (ERBIL et al., 2006).

As Figuras 15 e 16 ilustram os ângulos de contato das membranas de PA66 pura e de seus híbridos com 1, 3 e 5% de CaCO<sub>3</sub>, com adição do sal cloreto de cálcio.

**Figura 15** - Ângulos de contato para água destilada das membranas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Os valores dos ângulos de contato mostraram uma diminuição gradual de 63,90° para a membrana PA66 pura para 59,00° para a incorporação de 1% de CaCO<sub>3</sub>, bem como nas de 3 e 5% para 53,94° e 51,81°, respectivamente. A diminuição gradual do ângulo de contato com o aumento da concentração do composto inorgânico é uma indicação do aumento da hidrofiliicidade das membranas híbridas, provavelmente devido a uma ligação física do inorgânico com a PA66. Esse aumento na hidrofiliicidade pode ser atribuído à molhabilidade intrínseca dessas partículas inorgânicas do CaCO<sub>3</sub> (CUI et al., 2008).

Na Tabela 4 e Figura 16, estão apresentados os valores e imagens dos AC das membranas de PA66 Pura e seus híbridos nos tempos de 10 s, 80 s, 140 s, 200s. O apêndice - A apresenta os ângulos de contato com maiores detalhes e melhor resolução.

**Tabela 4** - Ângulos de contato das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5%, nos tempos:  
 $t = 10$  s,  $t = 80$  s,  $t = 140$  s,  $t = 200$  s

Tempo (s)	PA66 pura	PA66/1% CaCO <sub>3</sub>	PA66/3% CaCO <sub>3</sub>	PA66/5% CaCO <sub>3</sub>
10	63,90	59,00	53,94	51,81
80	61,93	55,90	51,20	48,74
140	60,93	54,80	48,94	46,42
200	59,90	53,40	46,40	43,61

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

**Figura 16** - Ângulos de contato das membranas de PA66 pura, PA66 com 1, 3 e 5% de CaCO<sub>3</sub> em função do tempo, variando de 10 a 200 segundos.



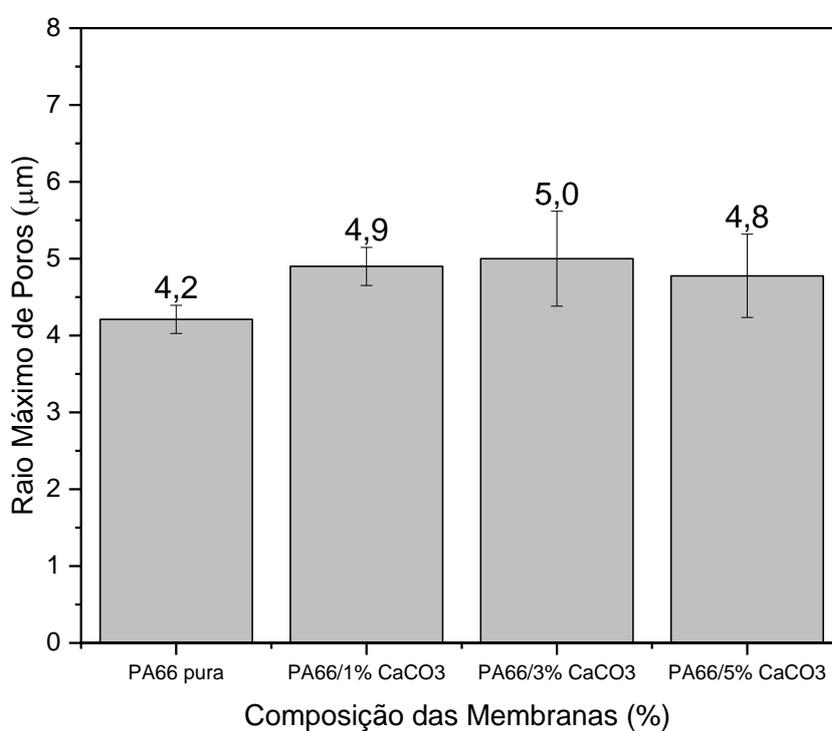
Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

## 5.6 Raio Máximo de Poros

Para determinação do raio máximo de poros de uma membrana pode ser aplicado o método do ponto de bolha, onde o ar entra no poro cheio de líquido (não necessariamente água) e a interface ar/líquido se move da entrada do poro para a saída do poro. O foco foi principalmente colocado na pressão transmembrana necessária para uma fase entrar no poro que é preenchido por outra fase (KIM e HARRIOTT, 1987; SERVI, et al. 2016; CHAMANI, et al. 2020).

A Figura 17, ilustra o raio máximo dos poros das membranas de PA66 pura, PA66/1% CaCO<sub>3</sub>, PA66/3% CaCO<sub>3</sub> e PA66/5% CaCO<sub>3</sub>. Conhecer o tamanho dos poros da membrana é importante na avaliação e caracterização das membranas de microfiltração. Quando os diâmetros de poros são pequenos necessitam de uma pressão maior para que haja a absorção da água pela membrana, tornando-a permeável e aumentando o fluxo.

**Figura 17** - Raio máximo dos poros das membranas de PA66/Pura e híbridas de 1, 3, 5% de CaCO<sub>3</sub>.



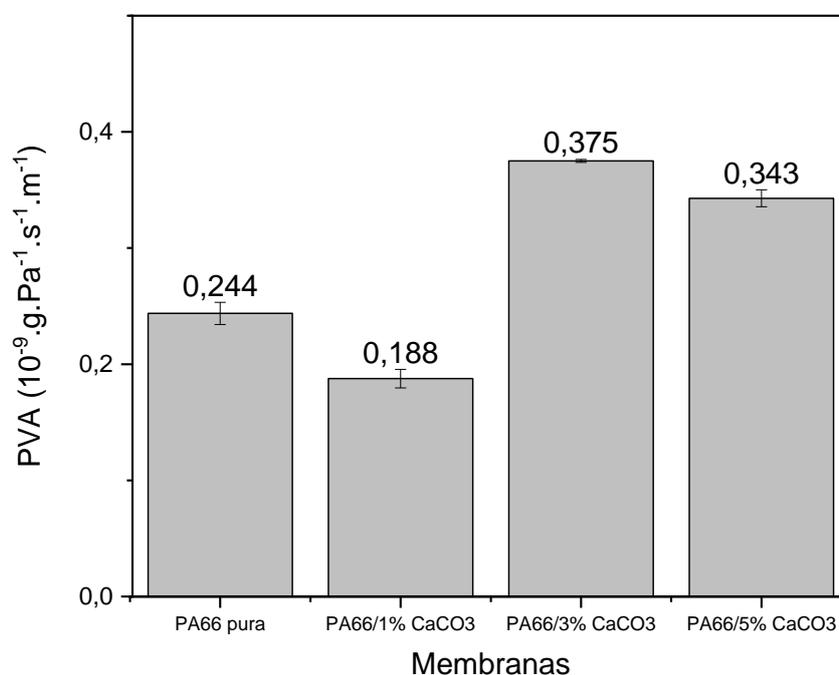
Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

A partir da Figura 17 foi possível constatar um raio máximo de poros de aproximadamente 4,2 µm, 4,9 µm, 5,0 µm e 4,8 µm para as membranas de PA66 pura, PA66/1% CaCO<sub>3</sub>, PA66/3% CaCO<sub>3</sub> e PA66/5% CaCO<sub>3</sub>, respectivamente. Esses valores estão de acordo com as membranas utilizadas em processo de microfiltração estudado por Dehban et al., (2022). Segundo Habert, Borges e Nóbrega (2006) membranas de microfiltração possuem poros na faixa entre 0,1 e 10 µm, podendo ser indicadas para a retenção de materiais em suspensão e emulsão, como estas membranas são para microfiltração, as pressões empregadas como força motriz para o transporte são até 2 bar, não ultrapassando 3 bar.

## 5.7 Permeação à Vapor D'água (PVA)

A Figura 18 apresenta os resultados obtidos no ensaio de permeação a vapor de água (PVA) para a membrana pura e os híbridos contendo 1, 3 e 5% de teor de  $\text{CaCO}_3$ . É notório que as membranas híbridas apresentaram um aumento na permeabilidade de vapor de água, com exceção da membrana composta com 1% de  $\text{CaCO}_3$ .

**Figura 18** - Permeação a vapor d'água para as membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$ .



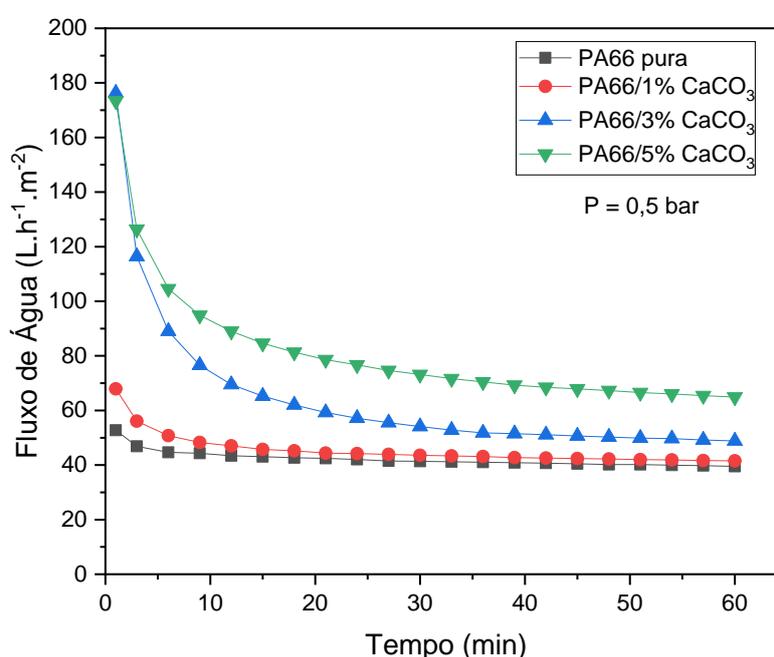
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

A Figura 18 demonstra que a diminuição no valor de PVA pela membrana com 1% de  $\text{CaCO}_3$ , podendo ser explicada pelo surgimento de aglomerados da partícula inorgânica, que agem como barreiras físicas, atuando como agente nucleante e criando caminhos tortuosos. As seções transversais que se sucederam ao longo de suas seções transversais diminuiram significativamente a passagem do vapor por esta membrana híbrida. Esse resultado também foi demonstrado por Fernandes et al., 2018.

## 5.8 Fluxo Permeado com Água

As Figuras 19 e 20 apresentam as curvas das medidas de fluxo que foram realizadas com água para as membranas de PA66 pura e de seus híbridos com 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$ , com adição do sal cloreto de cálcio.

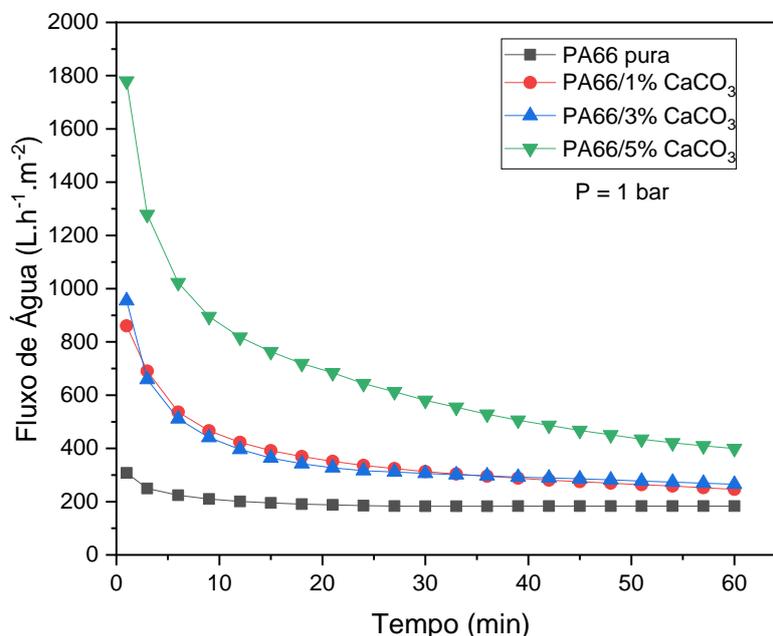
**Figura 19** - Fluxo de água das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$  na pressão de 0,5 bar.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

A partir da Figura 19, é possível notar que os fluxos das membranas tiveram uma diminuição significativa durante a fase inicial do experimento. Esse processo de queda continua até a estabilização do fluxo, em aproximadamente 30 minutos de experimento. Isso pode ser causado pela compactação mecânica devido a pressão aplicada ou pelo inchaço da membrana. A exposição prolongada à água provoca uma diminuição gradativa dos poros, o que resulta em uma diminuição da permeabilidade. O inchaço está intimamente relacionado ao tipo de material que apresenta características hidrofílicas, o que facilita a absorção de água e diminui o tamanho dos poros nas superfícies dessas membranas. Além disso, o inchaço pode ter um impacto direto na diminuição do fluxo permeável (AMINI et al., 2020; MEDEIROS et al., 2015).

**Figura 20** – Fluxo permeado de água das membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$  na pressão de 1,0 bar.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

A membrana de PA66 pura foi a que apresentou o menor fluxo de água, independentemente da pressão usada. Os resultados indicam que a adição do elemento inorgânico  $\text{CaCO}_3$  aumenta a permeabilidade das membranas de PA66.

Foram identificados que as membranas de PA66 com 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$  tiveram os maiores fluxos, independentemente da pressão utilizada, devido ao aumento nos valores de raio médio e, conseqüentemente, diâmetro dos poros, além dos maiores valores nos parâmetros de rugosidade.

De acordo com os fluxos apresentados nas Figuras 19 e 20, a membrana de PA66, com 5% de  $\text{CaCO}_3$ , se sobressaiu entre as demais, tendo apresentado os maiores valores de fluxo, independente da pressão utilizada, corroborando o resultado obtido pela absorção de água, uma vez que foi a composição com maior valor de absorção. O ensaio mostrou que a água foi absorvida pela poliamida e pelo  $\text{CaCO}_3$  devido ao potencial de hidrofiliçidade desses materiais.

A Tabela 5 mostra os fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbrida com 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$  nas pressões de 0,5 e 1,0 bar. De maneira geral, em processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, o fluxo permeado é diretamente proporcional ao gradiente de pressão. Dessa forma,

a partir da Tabela 5, foi possível notar que o aumento das pressões provocou um aumento no fluxo permeado em todas as membranas analisadas, o que já era esperado, pois este tipo de comportamento é normalmente observado em processos de microfiltração para pressões de até 2 bar, como foi realizada neste caso, já que os testes foram realizados em pressões de 0,5 e 1,0 bar.

**Tabela 5** – Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de CaCO<sub>3</sub> nas pressões de 0,5 e 1,0 bar.

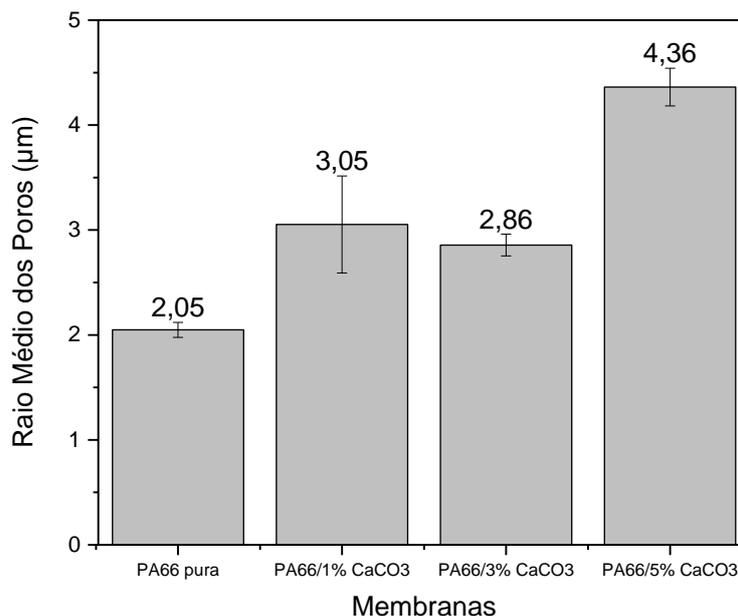
Membranas	Pressões (bar)	Fluxos iniciais (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) (1 min)	Fluxos estabilizados (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) (30 min)	Fluxos finais (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) (60 min)
PA66 Pura	0,5	52,74	41,38	39,53
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>		67,94	43,58	41,55
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>		176,26	54,08	48,86
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>		173,41	73,18	64,92
PA66 Pura	1,0	307,86	183,07	183,39
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>		859,95	313,23	246,28
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>		954,48	306,04	265,67
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>		1779,73	580,45	399,54

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

## 5.9 Raio Médio de Poros

As membranas poliméricas microporosas apresentam poros com tamanhos de 0,1 a 10 µm. A seletividade de retenção ou de transporte de solutos de acordo com o tamanho dos poros das membranas e sua distribuição superficial e interna. Ou seja, as partículas menores ou maiores serão transportadas de acordo com a dimensão dos espaços vazios (FENG et al., 2004).

O raio médio dos poros (RMP) das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de CaCO<sub>3</sub> com adição do sal pode ser observado na Figura 21. O tamanho médio dos poros foi avaliado a partir da equação de Guerout-Elford-Ferry. Um raio médio de poro mais alto indica a preponderância de mais macroporos maiores no geopolímero, o que levará a uma rede de poros com menor resistência (DUTTA et al., 2010).

**Figura 21** - Raio médio dos poros das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$ .

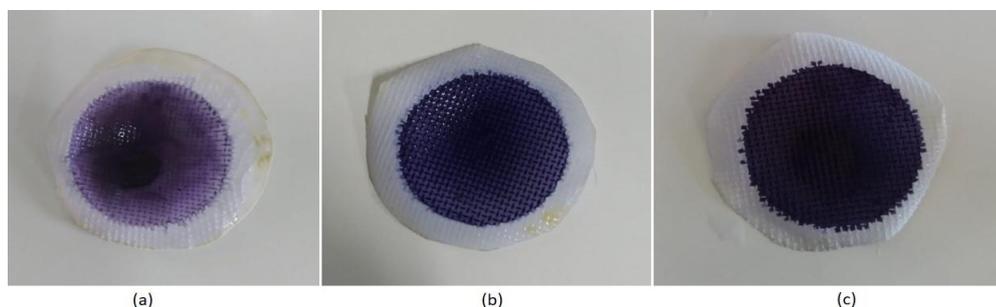
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

### 5.10 Fluxo Permeado com Efluente Contendo o Corante

A remoção do poluente decorrente do aumento da concentração de corante no efluente pode ser demonstrada através da análise das condições das membranas após a sua utilização nos ensaios de fluxo, como exemplo na Figura 22.

É notório que a intensidade da cor do material retido nas membranas aumenta com a adição de corantes, o que se repete independentemente da composição da membrana em questão. Além disso, é possível que as partículas de corante tenham preenchido os poros das membranas de forma gradativa, não havendo apenas a retenção dessas partículas nas suas superfícies que estiveram em contato com o efluente durante a separação por microfiltração.

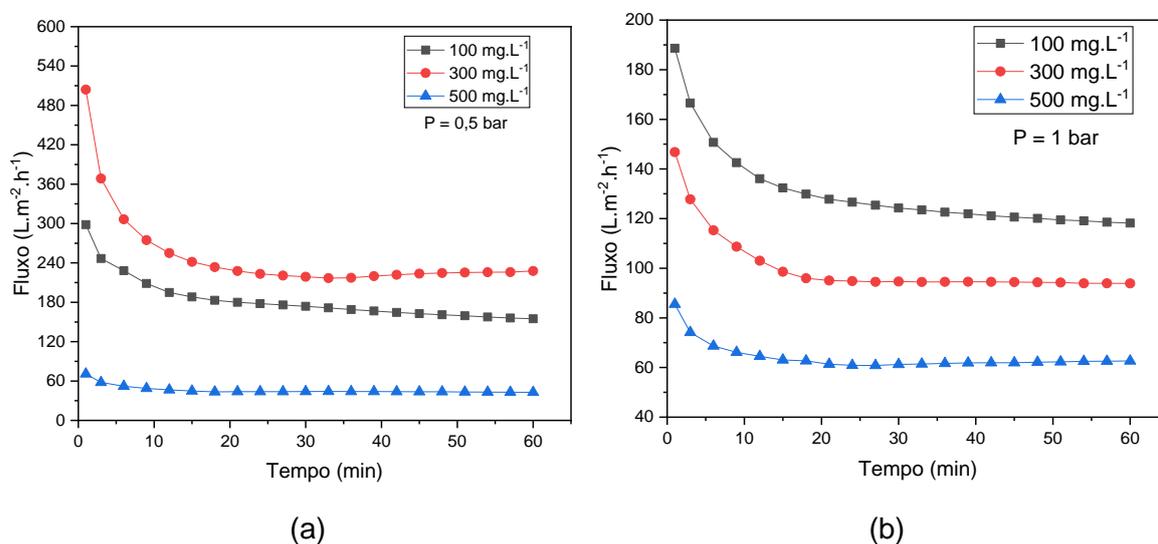
**Figura 22** - Superfície das membranas PA66/5% CaCO<sub>3</sub> após fluxo permeado na pressão de 1,0 bar com os efluentes contendo corante nas concentrações de (a) 100 mg.L<sup>-1</sup>, (b) 300 mg.L<sup>-1</sup>, e (c) 500 mg.L<sup>-1</sup>.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

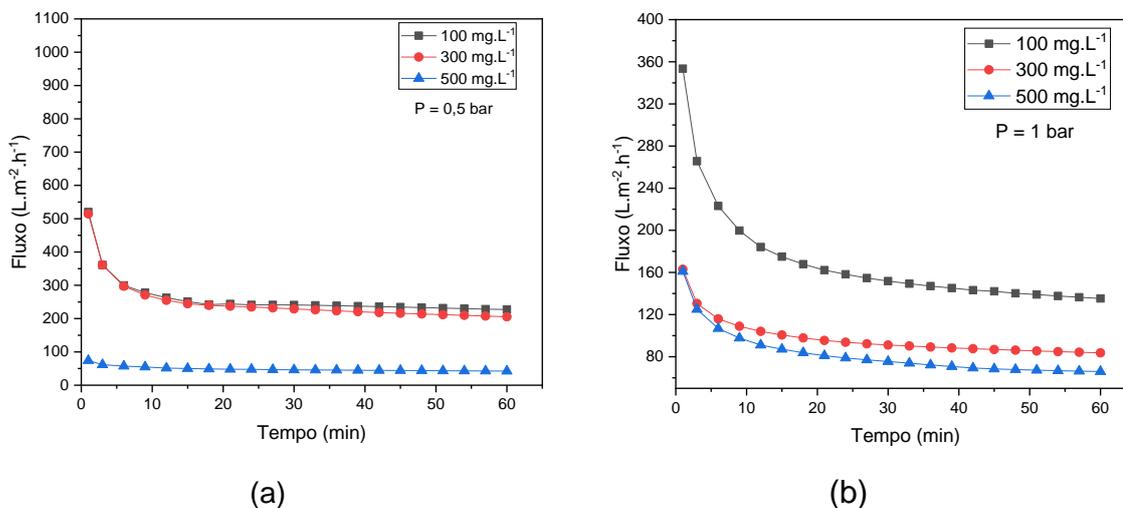
As Figuras 23, 24 e 25 apresentam as curvas das medidas de fluxo feitas com os efluentes contendo corante para as membranas de PA66 pura e de seus híbridos com 1, 3 e 5% de CaCO<sub>3</sub>, com adição do sal cloreto de cálcio, nas pressões de 0,5 e 1,0 bar, em função do tempo.

**Figura 23** - Fluxo permeado dos efluentes com corante da membrana de PA66 pura nas concentrações de 100, 300, e 500 mg.L<sup>-1</sup> e pressões de: (a) 0,5 e (b) 1,0 bar.



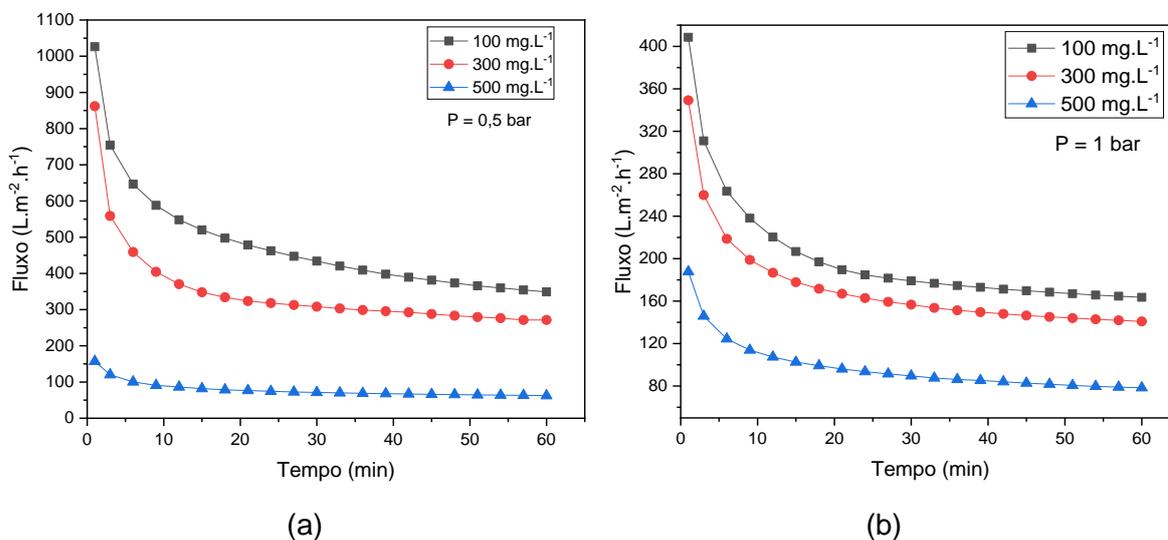
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Figura 24** - Fluxo permeado dos efluentes com corante da membrana de PA66 1% CaCO<sub>3</sub> nas concentrações de 100, 300, e 500 mg.L<sup>-1</sup> e pressões de: (a) 0,5 e (b) 1,0 bar.



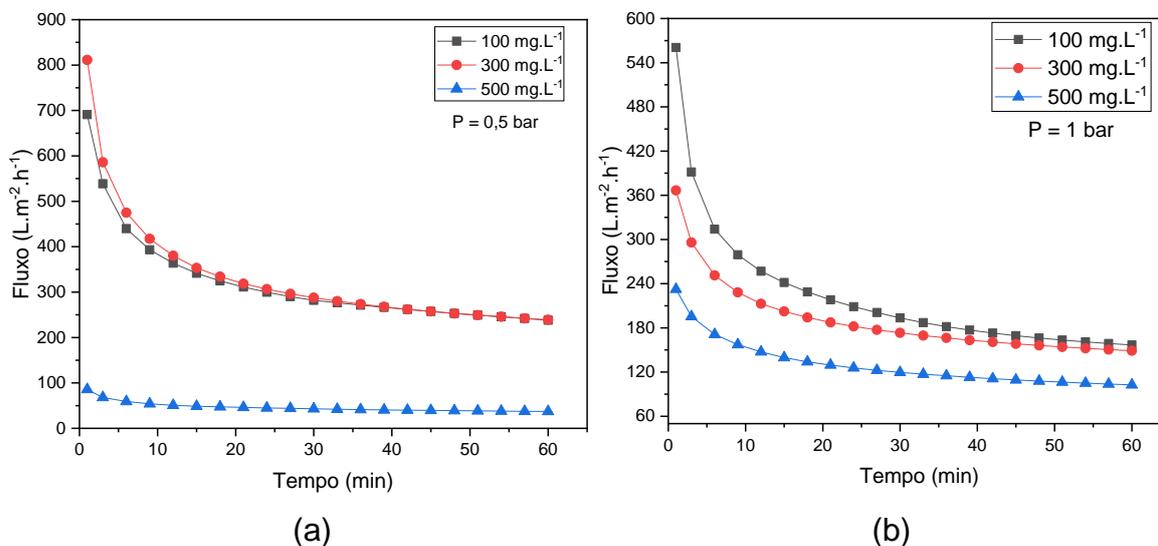
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Figura 25** - Fluxo permeado dos efluentes com corante da membrana de PA66 3% CaCO<sub>3</sub> nas concentrações de 100, 300, e 500 mg.L<sup>-1</sup> e pressões de: (a) 0,5 e (b) 1,0 bar.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Figura 26** - Fluxo permeado dos efluentes com corante da membrana de PA66 5% CaCO<sub>3</sub> nas concentrações de 100, 300, e 500 mg.L<sup>-1</sup> e pressões de: (a) 0,5 e (b) 1,0 bar.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

As Figuras 23, 24, 25 e 26 mostram que, nos primeiros minutos de atividade de todas as membranas, houve uma diminuição da permeabilidade, de acordo com o que foi encontrado nos ensaios de fluxo com água. Os efeitos observados no fluxo de água, como polarização de concentração, compactação, inchaço, redução dos poros e, sobretudo, o efeito fouling (incrustação), ou seja, o preenchimento dos poros pelo material particulado presente no efluente (ELHADY et al., 2020; IRANIZADEH, et al., 2019).

Nas membranas de PA66 pura, ocorreu estabilização do fluxo a partir do intervalo de 30 min até o final do teste, exceto quando o efluente utilizado se encontrava na menor concentração de corante, 100 mg.L<sup>-1</sup>, foi observada uma curva levemente decrescente até o final do ensaio, nas duas pressões estudadas. O comportamento das curvas do fluxo dessa composição de membrana foi semelhante quando submetida ao teste nas concentrações de 300 e 500 mg.L<sup>-1</sup>, nas pressões de 0,5 e 1,0 bar.

A pressão de 0,5 bar nas membranas de PA66, com 1% de CaCO<sub>3</sub>, não foi suficiente para inibir os efeitos adversos decorrentes da incrustação e compactação nas membranas. As concentrações provocaram a maior queda de fluxo entre 0-15 min, quando normalmente para demais membranas decrescem até 25-30 min.

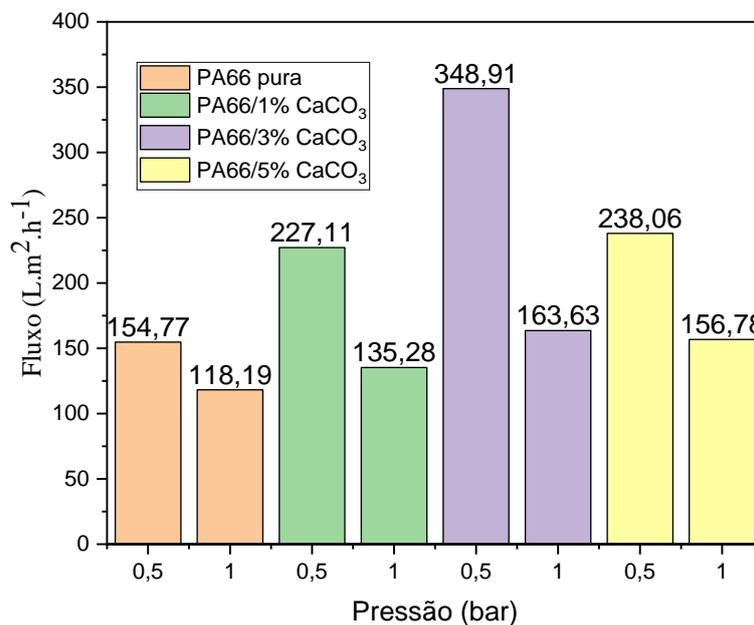
As membranas de PA66, com 3% de  $\text{CaCO}_3$ , na pressão de 0,5 bar assim como apresentado no teste com água, tiveram os maiores fluxos, especialmente nas concentrações de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  e de  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  para uma pressão de 0,5 bar.

Constatou-se também que as membranas de 5% de  $\text{CaCO}_3$  tiveram comportamento parecido com as de 3% de  $\text{CaCO}_3$ , pois foram as que obtiveram um fluxo mais elevado se comparado as demais. Isso pode indicar que a adição de  $\text{CaCO}_3$ , atingiu as condições ideais, uma vez que a permeabilidade das membranas está diretamente relacionada à absorção de água. Neste caso específico, tais composições apresentaram maiores percentuais de absorção de água. Além disso, elas apresentaram uma alta porosidade, o que justifica sua performance superior em comparação com outras composições (BIRON et al., 2017.; PENG et al., 2022)

Outro aspecto relevante a ser destacado é que nas membranas de PA66/3% de  $\text{CaCO}_3$  e PA66/5% de  $\text{CaCO}_3$  houve um aumento considerável dos fluxos se comparados as demais. Durante o experimento, foi notado um aumento na temperatura do efluente. Logo foram feitas medições, com auxílio de um termômetro digital, após o efluente passar por todo sistema do reator, no qual foi verificado que nas membranas iniciais de PA66 pura e PA66/1%  $\text{CaCO}_3$  a temperatura ainda estava estável próximo à temperatura ambiente. Mas foi observado, no ato da troca de membrana, que após certo tempo de operação o efluente estava saindo com a temperatura elevada, ao verificar com termômetro digital constatou-se tal alteração podendo ter interferido no tamanho dos poros das membranas e assim resultado na passagem de uma grande quantidade de permeado.

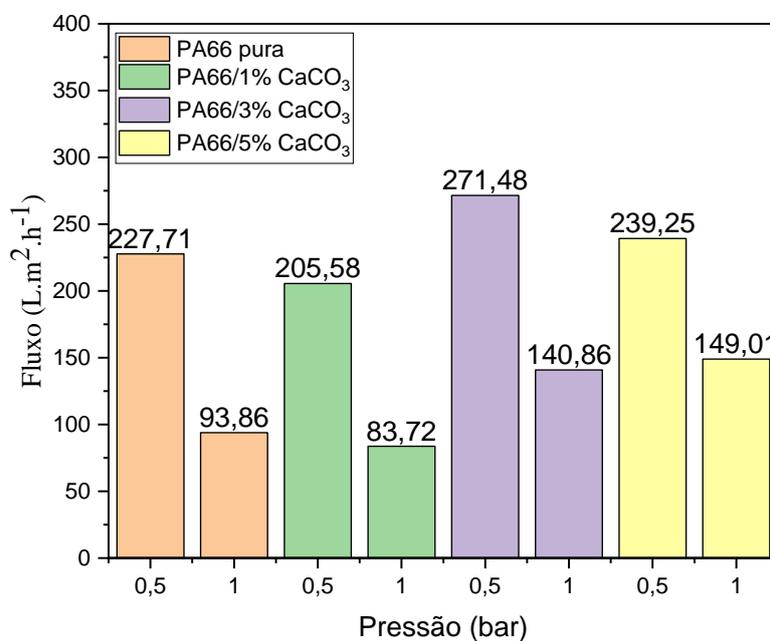
As Figuras 27, 28 e 29 ilustram as curvas das medidas de fluxos finais realizadas com o efluente sintético, nas duas pressões, para as membranas de PA66 pura e seus híbridos com 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$  em relação às concentrações de corante presentes no efluente. De acordo com a Figura 27, para a concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de corante, o maior valor de fluxo foi encontrado após utilização foi de  $348,91 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}$ , a pressão de 0,5 bar, da membrana de PA66 com 3% de  $\text{CaCO}_3$  e o menor valor após ensaio foi de  $118,19 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}$  com a membrana de PA66 pura, a 1,0 bar de pressão. Considerando a Figura 28, para a concentração de  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  de corante, o maior valor de fluxo foi encontrado após utilização, foi de  $271,48 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}$ , a pressão de 0,5 bar, da membrana de PA66 com 3% de  $\text{CaCO}_3$  e o menor valor após ensaio foi de  $83,72 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}$  com a membrana de PA66 1% de  $\text{CaCO}_3$ , a 1,0 bar de pressão.

**Figura 27** - Fluxo permeado do efluente com corante da membrana de PA66 pura e seus híbridos de 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$  na concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  e pressões de 0,5 e 1,0 bar.



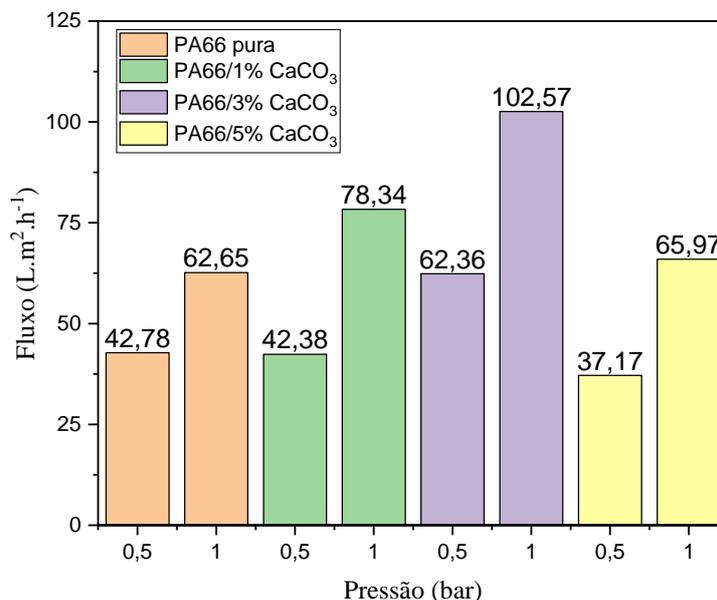
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Figura 28** - Fluxo permeado do efluente com corante da membrana de PA66 pura e seus híbridos de 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$  na concentração de  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  e pressões de 0,5 e 1,0 bar.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Figura 29** - Fluxo permeado do efluente com corante da membrana de PA66 pura e seus híbridos de 1, 3 e 5% de  $\text{CaCO}_3$  na concentração de  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  e pressões de 0,5 e 1,0 bar.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Analisando a Figura 29, para a concentração de  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  de corante, o maior valor de fluxo foi encontrado após utilização, foi de  $102,57 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}$ , a pressão de 1,0 bar, também para a membrana de PA66 com 3% de  $\text{CaCO}_3$  e o menor valor após ensaio foi de  $37,17 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}$  com a membrana de PA66 5% de  $\text{CaCO}_3$ , a 0,5 bar de pressão.

Os menores fluxos de todas as membranas foram encontrados na concentração de  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ , enquanto que de modo geral, os maiores valores de fluxo foram encontrados quando o teor de corante no efluente sintético foi baixo, na concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Isso demonstra que o fluxo de permeado diminuiu à medida que a quantidade de corante aumentou no efluente utilizado no ensaio. Ebrahim et al., 2018 considera que os valores mais altos de concentração do corante reduzem a eficiência da produção volumétrica de permeado, associados à formação de incrustações e polarização de concentração.

Nas Tabelas 6, 7 e 8, além dos fluxos iniciais e finais também constam os fluxos estabilizados após todas as membranas serem testadas em diferentes concentrações de corante na formação do efluente.

**Tabela 6** - Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de CaCO<sub>3</sub> nas pressões de 0,5 e 1,0 bar a concentração 100 mg.L<sup>-1</sup>.

Membranas	Pressões (bar)	Fluxos iniciais (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) (1 min)	Fluxos estabilizados (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) (30 min)	Fluxos finais (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) (60 min)
PA66 Pura	0,5	298,36	173,93	154,77
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>		520,23	240,81	227,11
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>		1026,21	433,75	348,91
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>		690,80	281,97	238,06
PA66 Pura	1,0	188,61	124,25	118,19
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>		353,47	151,81	135,28
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>		408,59	179,13	163,63
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>		560,62	193,56	156,78

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Tabela 7** - Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de CaCO<sub>3</sub> nas pressões de 0,5 e 1,0 bar a concentração 300 mg.L<sup>-1</sup>.

Membranas	Pressões (bar)	Fluxos iniciais (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) (1 min)	Fluxos estabilizados (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) (30 min)	Fluxos finais (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) (60 min)
PA66 Pura	0,5	504,08	218,83	227,71
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>		514,53	229,01	205,58
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>		861,83	308,07	271,48
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>		811,47	287,69	239,25
PA66 Pura	1,0	146,81	94,62	93,86
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>		162,96	91,12	83,72
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>		349,20	156,64	140,86
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>		366,78	173,28	149,01

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Tabela 8** - Valores dos fluxos iniciais, estabilizados e finais das membranas de PA66 pura e híbridas com 1, 3 e 5% de CaCO<sub>3</sub> nas pressões de 0,5 e 1,0 bar a concentração 500 mg.L<sup>-1</sup>.

Membranas	Pressões (bar)	Fluxos iniciais (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) (1 min)	Fluxos estabilizados (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) (30 min)	Fluxos finais (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ) (60 min)
PA66 Pura	0,5	70,79	44,04	42,78
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>		74,12	46,20	42,38
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>		157,26	71,19	62,36
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>		85,52	42,92	37,17
PA66 Pura	1,0	85,52	61,26	62,65
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>		161,06	75,45	65,97
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>		187,66	89,56	78,34
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>		232,32	119,55	102,57

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Constatou-se que para as concentrações de 100 e 300 mg.L<sup>-1</sup> os melhores valores de fluxo estabilizados foram na pressão de 0,5 bar. Já para a maior concentração, 500 mg.L<sup>-1</sup> o fluxo estabilizado melhor se adaptou a pressão de 1,0 bar.

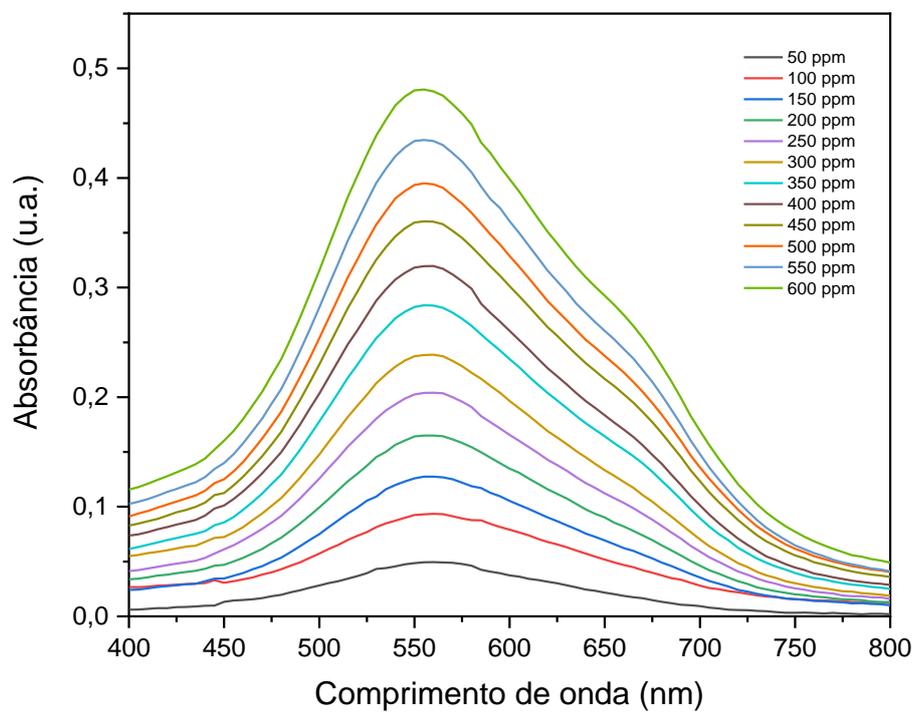
### 5.11 Concentração do Corante no Permeado

Primeiramente, a varredura do corante foi realizada em diferentes concentrações (50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 mg.L<sup>-1</sup>) para análise da absorbância da espectroscopia de UV-vis (Figura 30).

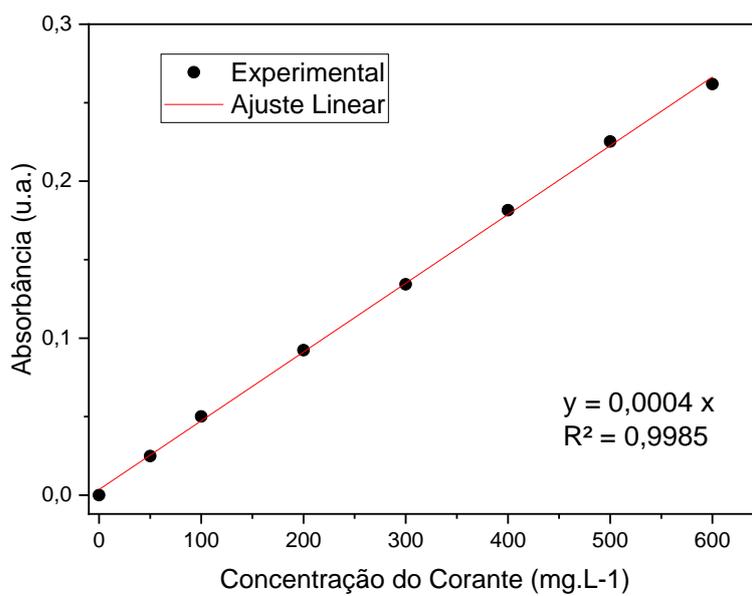
A área de absorção de luz visível para o corante está em um comprimento de onda entre 500-600 nm e ao aumentar a concentração do corante de 50 mg.L<sup>-1</sup> para 600 mg.L<sup>-1</sup> provocou um aumento gradativo na absorbância do espectro.

Através da análise espectrofotométrica, foi possível obter o pico de comprimento de onda do corante Azul Marinho 16, uma vez que, a cada medida de concentração do corante, uma curva de absorbância foi traçada. Conforme a Figura 30, as curvas de absorbância indicam que o ponto de maior absorção do corante é em 558 nm.

A partir do valor de comprimento de onda 558 nm, traçou-se a curva de calibração de absorbância do corante azul em todas as concentrações (50 mg.L<sup>-1</sup> a 600 mg.L<sup>-1</sup>), resultando na Figura 31, em que foi possível obter a Equação da reta ( $y = 0,0004x$ ) com  $R^2 = 0,9985$ . Isso indica que os resultados de absorbância do corante em cada concentração seguem uma função bem ajustada e, portanto, são úteis para correlação com os dados de absorção de cada amostra de efluente utilizado no tratamento com as membranas produzidas. Partindo da equação da reta, foi viável determinar a quantidade de corante restante no permeado após o tratamento (variável  $x$ ), por meio da correlação do comprimento de onda máximo do corante utilizado, 558 nm, com o valor de leitura de absorbância do permeado (variável  $y$ ) (KHORSHIDI et al., 2018; ELHADY et al., 2020).

**Figura 30** - Espectros de absorção do corante Azul Marinho 16.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Figura 31** - Curva de calibração de absorbância do corante Azul Marinho 16.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

A curva de calibração (Figura 31) e a equação permitiram determinar as concentrações finais das amostras e o rendimento das membranas, de acordo com as Tabelas 9 e 10.

**Tabela 9** - Valores de  $C_p$  e Rendimento, calculado para todas as membranas na pressão de 0,5 bar, usando Corante ( $C_0$ ) de 100, 300 e 500 mg.L<sup>-1</sup>.

Membrana	$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$C_f$ (mg.L <sup>-1</sup> )	Rendimento (%)
PA66 pura	100	0,00	100,00
	300	5,50	98,17
	500	21,75	95,65
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>	100	3,25	96,75
	300	14,25	95,25
	500	25,50	94,90
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>	100	4,00	96,00
	300	15,25	94,92
	500	24,00	95,20
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>	100	0,00	100,00
	300	11,75	96,08
	500	20,25	95,95

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Tabela 10** - Valores de  $C_p$  e Rendimento, calculado para todas as membranas na pressão de 1 bar, usando Corante ( $C_0$ ) de 100, 300 e 500 mg.L<sup>-1</sup>.

Membrana	$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$C_f$ (mg.L <sup>-1</sup> )	Rendimento (%)
PA66 pura	100	3,50	96,50
	300	5,50	98,17
	500	13,00	97,40
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>	100	4,00	96,00
	300	14,25	95,25
	500	23,50	95,30
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>	100	4,25	95,75
	300	12,25	95,92
	500	21,75	95,65
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>	100	4,75	95,25
	300	16,00	94,67
	500	26,50	94,70

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

As Tabelas 9 e 10 ilustram uma redução significativa na concentração de corante no permeado em todas as amostras de efluentes em todas as composições de membranas testadas. Para o efluente sintético com concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup>, todas as composições das membranas removeram entre 95,25% a 100% do corante presente no permeado. A remoção do corante do permeado na quantidade de 300

mg.L<sup>-1</sup> de concentração do efluente usado foi de 94,67% a 98,17%. Já para o efluente com concentração de corante de 500 mg.L<sup>-1</sup> a remoção das membranas em todas as composições foi de 94,70% a 97,40%.

Embora não exista uma regulamentação nacional que defina padrões para a liberação de corantes em águas residuais após o tratamento, é importante considerar que um sistema de tratamento com membranas que apresente eficiência de retenção de corantes superior a 90% é capaz de produzir um permeado de excelente qualidade podendo assim ser reutilizado em processos da indústria têxtil (HIDALGO et al., 2020).

Alardhi et al. (2020) obtiveram uma taxa de 97% de remoção dos corantes por meio de membranas de ultrafiltração. Mo et al. (2008) encontraram um nível de seletividade superior a 99,5% em membranas compostas de poliamida utilizando nanofiltração para a remoção de diferentes corantes.

## **5.12 Parâmetros Físico-Químicos do Permeado**

A Resolução CONAMA no 430/2011 é uma das normas para o descarte de efluentes em corpos d'água receptoras. O lançamento deve ser realizado somente após o devido tratamento dos efluentes. Esta resolução complementa a Portaria nº 357/2005. A resolução também estabelece que os responsáveis pela fonte de poluição devem realizar o controle e monitoramento dos efluentes que são lançados em corpos d'água receptores. (NUNES, 2019). 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).

Não há uma resolução específica sobre a quantidade de corantes aceitáveis em efluentes para a disposição final em corpos hídricos, mas toda a legislação disponível inclui substâncias orgânicas e inorgânicas que podem ou não estar presentes nos corantes têxteis. Além disso, alguns parâmetros físico-químicos são considerados para analisá-los e avaliar se o efluente será descartado em um corpo hídrico ou reutilizado em processos produtivos, como os efluentes provenientes da indústria, como os efluentes têxteis, ou se será possível destinar para o consumo por seres vivos (ELHADY et al., 2020).

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

Normativa	Finalidade	Cor	Turbidez	pH
Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021	Procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e padrões de potabilidade pós-tratamento.	15 uH	0,1 uT em 99% das amostras	6,0-9,0
Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005	Estabelecimento de condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos de acordo com sua classificação e enquadramento.	75 mg.Pt/L	40 UNT	6,0-9,0
Resolução CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011	Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos.	Ausente	Ausente	5,0-9,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

### 5.12.1 Cor

As Tabelas 11, 12 e 13 apresentam Análise de Cor em uC para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup>.

**Tabela 11** - Análise de Cor em uC para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup>.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
PA66 pura	0,5	15,90	14,80	14,70	15,13	0,54
	1	14,10	14,40	13,80	14,10	0,24
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>	0,5	17,50	17,40	18,00	17,63	0,26
	1	15,80	15,50	15,40	15,57	0,17
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>	0,5	17,70	18,50	18,20	18,13	0,33
	1	17,50	17,10	17,20	17,27	0,17
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>	0,5	17,70	17,50	17,50	17,57	0,09
	1	15,90	15,60	15,70	15,73	0,12
Análise de Efluente		102,00	102,00	102,00	102,00	0,00

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

De acordo com as Tabelas 11, 12 e 13 todas as quatro composições de membranas apresentaram alto desempenho em relação à análise de Cor do efluente sintético, variando de 14,10 uC a 18,13 uC para a concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup> de corante do efluente em todos os permeados, de 15,90 uC a 27,93 uC para a

concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup> de corante do efluente, e de 20,17 uC a 26,97 uC para a concentração de 500 mg.L<sup>-1</sup> de corante do efluente.

**Tabela 12** - Análise de Cor em uC para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup>.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
PA66 pura	0,5	20,70	21,20	20,20	20,70	0,41
	1	16,30	16,00	15,40	15,90	0,37
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>	0,5	25,30	25,40	25,60	25,43	0,12
	1	16,90	17,10	17,40	17,13	0,20
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>	0,5	28,00	28,10	27,70	27,93	0,17
	1	20,90	21,10	20,90	20,97	0,09
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>	0,5	22,70	23,70	24,00	23,47	0,56
	1	22,80	23,10	23,00	22,97	0,12
Análise de Efluente		189,00	191,00	190,00	190,00	0,82

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Tabela 13** - Análise de Cor em uC para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 mg.L<sup>-1</sup>.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
PA66 pura	0,5	23,40	23,80	23,40	23,53	0,19
	1	20,10	20,20	20,20	20,17	0,05
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>	0,5	25,80	25,80	25,30	25,63	0,24
	1	21,40	21,90	22,20	21,83	0,33
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>	0,5	23,90	24,00	23,80	23,90	0,08
	1	25,40	26,00	25,70	25,70	0,24
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>	0,5	24,90	24,80	25,50	25,07	0,31
	1	26,60	27,40	26,90	26,97	0,33
Análise de Efluente		475,00	472,00	476,00	474,33	1,70

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Os valores encontrados para a retenção de corante refletem ótima retenção de corante após tratamento de microfiltração, variando de 82,22% a 95,75%, sendo capaz de purificar o permeado, tornando-o praticamente incolor. De acordo com as informações contidas no Quadro 3 e nas Tabelas 11, 12 e 13 todos os permeados estão abaixo dos valores de referência para cor. Notavelmente, a adição de partículas de CaCO<sub>3</sub> nas membranas e as diferentes pressões utilizadas (0,5 e 1,0 bar) não ocasionaram alterações na retenção de corante e na coloração dos permeados. Conforme Jiratanano et al., (2000) utilizaram membranas comerciais de nanofiltração para remoção de corantes, e obtiveram remoção de cor entre 85 a 97%.

Já Lopes et al., (2005), obtiveram retenção de cor de efluentes da indústria têxtil entre 85,2% a 99,8% com membranas de nanofiltração.

### 5.12.2 Turbidez

A Turbidez analisa os sólidos suspensos que afetam a transparência de uma solução e a eficiência da purificação de água. As Tabelas 14, 15 e 16 apresentam os valores de Turbidez do permeado após ensaios de fluxo com efluente sintético. O efluente sintético foi preparado com corante sintético e os valores de turbidez para as três concentrações iniciais analisadas foram de 11,83 NTU, 15,63 NTU e 40,00 NTU para 100 ppm, 300 ppm e 500 ppm, respectivamente.

**Tabela 14** - Análise de Turbidez em NTU para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup>.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
PA66 pura	0,5	0,11	0,10	0,10	0,10	0,01
	1	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>	0,5	0,10	0,12	0,10	0,11	0,01
	1	0,30	0,23	0,31	0,28	0,04
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>	0,5	2,10	2,33	2,36	2,26	0,12
	1	0,45	0,51	0,61	0,52	0,07
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>	0,5	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00
	1	2,21	2,44	2,21	2,29	0,11
Análise de Efluente		11,80	11,40	12,30	11,83	0,37

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

As Tabelas 14, 15 e 16 mostram que as membranas estudadas conseguiram remover com grande eficácia a turbidez. Os valores de turbidez final foram de 0,10 até 2,35 NTU. De acordo com o quadro 3, os valores encontrados para turbidez final estão em conformidade com as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos.

**Tabela 15** - Análise de Turbidez em NTU para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup>.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
PA66 pura	0,5	0,86	0,88	0,81	0,85	0,03
	1	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>	0,5	1,24	1,14	1,37	1,25	0,09
	1	0,34	0,36	0,35	0,35	0,01
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>	0,5	1,68	1,53	1,48	1,56	0,08
	1	0,68	0,62	0,54	0,61	0,06
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>	0,5	1,23	1,04	1,10	1,12	0,08
	1	0,77	0,84	0,87	0,83	0,04
Análise de Efluente		15,80	15,60	15,50	15,63	0,12

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Tabela 16** - Análise de Turbidez em NTU para cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 mg.L<sup>-1</sup>.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
PA66 pura	0,5	1,60	1,92	1,54	1,69	0,17
	1	0,40	0,35	0,22	0,32	0,07
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>	0,5	2,39	2,39	2,27	2,35	0,06
	1	1,22	1,20	1,24	1,22	0,02
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>	0,5	1,30	1,20	1,10	1,20	0,08
	1	1,35	1,36	1,31	1,34	0,02
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>	0,5	2,00	2,00	1,99	1,99	0,01
	1	1,15	1,30	1,13	1,19	0,07
Análise de Efluente		40,00	40,00	40,00	40,00	0,00

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

### 5.12.3 pH

As Tabelas 17, 18 e 19 ilustram a análise do pH em cada permeado após o ensaio de fluxo com corantes nas concentrações de 100, 300 e 500 mg.L<sup>-1</sup>.

Nas Tabelas 17, 18 e 19, o pH variou no conjugado de permeados proveniente do ensaio de fluxo para a concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup> de corante na faixa de 6,09 a 6,89. Para o conjunto proveniente do efluente com a concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup>, o pH apresentou variação de 6,46 a 7,24 e para a concentração de 500 mg.L<sup>-1</sup> de corante do efluente, o conjunto de permeados dessa categoria variou de 6,84 a 7,17.

**Tabela 17** - Análise de pH em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup>.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
PA66 pura	0,5	6,03	6,10	6,14	6,09	0,05
	1	6,70	6,70	6,73	6,71	0,01
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>	0,5	6,23	6,28	6,34	6,28	0,04
	1	6,76	6,77	6,79	6,77	0,01
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>	0,5	6,45	6,48	6,52	6,48	0,03
	1	6,82	6,82	6,84	6,83	0,01
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>	0,5	6,63	6,65	6,68	6,65	0,02
	1	6,87	6,88	6,91	6,89	0,02
Análise de Efluente		7,36	7,36	7,28	7,27	0,04

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Tabela 18** - Análise de pH em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup>.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
PA66 pura	0,5	7,20	7,18	7,19	7,19	0,01
	1	6,76	6,76	6,79	6,77	0,01
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>	0,5	7,24	7,23	7,24	7,24	0,00
	1	6,86	6,86	6,87	6,86	0,00
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>	0,5	6,37	6,47	6,55	6,46	0,07
	1	6,90	6,90	6,91	6,90	0,00
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>	0,5	6,64	6,66	6,69	6,66	0,02
	1	6,93	6,93	6,94	6,93	0,00
Análise de Efluente		7,17	7,17	7,19	7,20	0,01

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Tabela 19** - Análise de pH em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 mg.L<sup>-1</sup>.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
PA66 pura	0,5	6,76	6,86	6,90	6,84	0,06
	1	7,12	7,11	7,12	7,12	0,00
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>	0,5	6,96	6,97	7,00	6,98	0,02
	1	7,14	7,14	7,15	7,14	0,00
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>	0,5	7,03	7,04	7,07	7,05	0,02
	1	7,16	7,14	7,16	7,15	0,01
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>	0,5	7,08	7,08	7,10	7,09	0,01
	1	7,18	7,16	7,17	7,17	0,01
Análise de Efluente		7,13	7,13	7,16	7,19	0,02

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Para Yu et al. (2010), a variação do pH do efluente para o permeado não afetou a retenção de corante das membranas durante o ensaio de fluxo. Conclui-se, que o pH de todas as membranas analisadas se manteve na faixa de 6,09 até 7,24, o que está dentro da faixa de pH exigida pela Resolução 430 do CONAMA.

#### 5.12.4 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica pode ser usada para estimar a concentração de sólidos dissolvidos totais nas correntes de alimentação e permeado. 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 (SILVA, 2001).

As Tabelas 20, 21 e 22 ilustram as análises de condutividade do permeado após o ensaio de fluxo com corantes nas concentrações de 100, 300 e 500 mg.L<sup>-1</sup> e nas variadas pressões e membranas.

**Tabela 20** - Análise de condutividade elétrica em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup>.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
PA66 pura	0,5	59,40	61,02	57,12	59,18	1,60
	1	60,76	61,50	61,45	61,24	0,34
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>	0,5	59,11	60,77	61,33	60,40	0,94
	1	61,87	62,33	62,49	62,23	0,26
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>	0,5	59,94	61,24	59,42	60,20	0,77
	1	62,06	61,85	62,29	62,07	0,18
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>	0,5	60,64	60,68	60,09	60,47	0,27
	1	60,36	60,81	59,03	60,07	0,76
Análise de Efluente		60,37	60,37	60,29	60,22	0,06

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Com base nas Tabelas 20, 21 e 22, os efluentes sintéticos contendo corante, apresentaram condutividade elétrica inicial de 60,22  $\mu\text{S/cm}$ , 96,33  $\mu\text{S/cm}$ , 136,40  $\mu\text{S/cm}$  para 100 mg.L<sup>-1</sup>, 300 mg.L<sup>-1</sup> e 500 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Nota-se que ocorreu um leve aumento da condutividade nos permeados, independente da membrana avaliada, o que pode ter ocorrido devido aos resíduos resultantes da dissociação do ácido clorídrico utilizado na preparação das soluções que ocasiona a

liberação de íons  $H^+$  para a amostra do permeado, durante o ensaio de fluxo (SANTOS FILHO, 1981).

**Tabela 21** - Análise de condutividade elétrica em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup>.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
PA66 pura	0,5	104,10	102,60	101,70	102,80	0,99
	1	98,51	97,85	97,59	97,98	0,39
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>	0,5	102,30	101,60	103,30	102,40	0,70
	1	98,53	97,89	97,85	98,09	0,31
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>	0,5	90,46	98,70	98,01	95,72	3,73
	1	100,70	100,20	99,70	100,20	0,41
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>	0,5	99,33	99,04	99,62	99,33	0,24
	1	99,24	98,58	98,29	98,70	0,40
Análise de Efluente		95,91	95,91	96,63	96,33	0,30

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

**Tabela 22** - Análise de condutividade elétrica em cada permeado após o ensaio de fluxo com corante na concentração de 500 mg.L<sup>-1</sup>.

Membranas	Pressão	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
PA66 pura	0,5	146,00	143,30	144,10	144,47	1,13
	1	136,50	137,00	135,50	136,33	0,62
PA66/1% CaCO <sub>3</sub>	0,5	139,50	138,90	136,30	138,23	1,39
	1	135,20	138,10	137,50	136,93	1,25
PA66/3% CaCO <sub>3</sub>	0,5	139,50	141,60	138,80	139,97	1,19
	1	139,70	140,60	139,30	139,87	0,54
PA66/5% CaCO <sub>3</sub>	0,5	137,20	139,70	138,50	138,47	1,02
	1	137,90	139,00	138,30	138,40	0,45
Análise de Efluente		134,9	134,90	136,80	136,40	0,82

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio das considerações feitas, foi possível obter membranas a partir de resíduos de fibras sintéticas de poliamida66 e que a introdução do  $\text{CaCO}_3$  alterou as propriedades físico-químicas e microestruturais das membranas híbridas se comparada com a membrana polimérica.

Por meio do espectro na região do infravermelho ficou evidenciado as bandas características intrínsecas do  $\text{CaCO}_3$ . Os resultados da caracterização FTIR das membranas de PA66 permaneceram inalterados, exceto pelo aumento na intensidade do pico com número de onda em torno de  $1450 \text{ cm}^{-1}$ , devido ao aumento do percentual de  $\text{CaCO}_3$ .

Os resultados da caracterização MFA indicaram que todos os parâmetros de rugosidade das membranas híbridas foram superiores aos da membrana de PA66 pura, dando indícios de um maior número de poros presentes na superfície de topo.

O aumento gradativo do percentual de  $\text{CaCO}_3$  para obtenção das membranas proporcionou uma maior absorção de água, maior porosidade e menores valores de ângulos de contato se comparado com a membrana de PA66 pura, o que corresponde a uma maior hidrofiliabilidade, devido à molhabilidade intrínseca dessa carga inorgânica aliada a propriedade hidrofílica do polímero.

Pode-se notar que houve uma elevação do raio máximo de poro e dos raios médios de poros das membranas com a adição do carbonato de cálcio em relação a membrana de PA 66. Além disso, os valores do raio máximo de poros entre 4,8-5,8  $\mu\text{m}$  obtidos pelas membranas foram adequados para aplicação em processos de microfiltração na separação de corantes presentes nos efluentes da indústria têxtil.

As membranas híbridas apresentaram um aumento na permeabilidade de vapor de água, com exceção da membrana composta com 1% de  $\text{CaCO}_3$ , podendo ser explicada pelo surgimento de aglomerados da partícula inorgânica, que agem como barreiras físicas, atuando como agente nucleante e criando caminhos tortuosos.

Os ensaios de fluxo realizados com água e efluente através das membranas apresentaram inicialmente uma queda de produção de permeado, seguidos de uma estabilização após 30 min por causa de fatores resultantes da adição da pressão e a presença de material particulado no soluto, tais como compactação, inchamento e incrustação nas membranas para o fluxo com efluente.

Quando as membranas foram submetidas a diferentes concentrações de corante (100, 300 e 500 mg.L<sup>-1</sup>), a membrana de PA66/3% CaCO<sub>3</sub> se destacou com os melhores fluxos obtidos. De modo geral, todas as composições de membranas híbridas produziram um maior volume de permeado se comparadas a membrana pura. Portanto, a adição do CaCO<sub>3</sub> potencializou as propriedades de fluxo e permeabilidade das membranas híbridas, bem como apresentou resultados significativos para remoção do corante do efluente sintético, sendo justificados pelos resultados positivos da microscopia de força atômica, ângulo de contato, porosidade, absorção de água.

A concentração de corante no efluente produzido não afetou a eficiência das membranas em reter o corante, todas as composições testadas removeram acima de 94% de corante no permeado produzido.

Nas análises físico-químicas os permeados produzidos atenderam aos padrões de qualidade da água para os parâmetros de Cor, Turbidez e pH. Isso mostra que 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. Dessa forma, comprovou-se que as membranas híbridas obtidas têm um grande potencial para serem empregadas no tratamento de águas residuais contendo corantes têxteis.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer um planejamento experimental para adequar e aperfeiçoar todos os parâmetros necessários para o desenvolvimento do trabalho.
- Testar outros aditivos para atuar como agente porogênico, acelerando a precipitação das membranas e assim obter morfologias variadas.
- Realizar um tratamento estatístico com o intuito de facilitar a interpretação e remover os resultados incoerentes obtidos pelas membranas.
- Criar um sistema para automatizar o processo de confecção das membranas para minimizar os efeitos da variabilidade humana.
- Estudar diferentes solventes, como por exemplo, o ácido fórmico, para a preparação da solução, para investigar a sua influência na morfologia das membranas.
- Fazer testes de limpeza das membranas depois da separação do corante em água para aumentar o seu tempo de vida útil.

## REFERÊNCIAS

- ABHINAV, K. N.; ARUN, M. I.; KUMAR, R.; ISMAIL, A. F. Antifouling and performance enhancement of polysulfone ultrafiltration membranes using CaCO<sub>3</sub> nanoparticles. **Desalination**. v. 322, p. 69-75, 2013.
- AHMAD, A.; MOHD-SETAPAR, S.H.; CHUONG, C.S.; KHATOON, A.; WANI, W.A.; KUMAR, R.; RAFATULLAH, M. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. **RSC Advances**. v. 5, p. 30801–30818, 2015.
- AKPOMIE, K.G., CONRADIE, J. Advances in application of cotton-based adsorbents for heavy metals trapping, surface modifications and future perspectives. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 201, p. 110825, 2020.
- 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-ASEERI, M.; BU-ALI, Q.; HAJI, S.; AL-BASTAKI, N. Removal of acid red and sodium chloride mixtures from aqueous solutions using nanofiltration. **Desalination**. v. 206, p. 407–413, 2007.
- ALI, S.S., AL-TOHAMY, R., SUN, J. Performance of *Meyerozyma caribbica* as a novel manganese peroxidase-producing yeast inhabiting wood-feeding termite gut symbionts for azo dye decolorization and detoxification. **Science of the Total Environment**. v. 806, p. 150665, 2022.
- ALI, S.S., AL-TOHAMY, R., SUN, J., WU, J., HUIZI, L. Screening and construction of a novel microbial consortium SSA-6 enriched from the gut symbionts of wood-feeding termite, *Coptotermes formosanus* and its biomass-based biorefineries. **Fuel** v. 236, p. 1128–1145, 2019.
- ALI, S. S., AL-TOHAMY, R., XIE, R., EL-SHEEKH, M. M., SUN, J. Construction of a new lipase-and xylanase-producing oleaginous yeast consortium capable of reactive azo dye degradation and detoxification. **Bioresource Technology**. v. 313, p. 123631, 2020.
- ALI, S. S., SUN, J., KOUTRA, E., EL-ZAWAWY, N., ELSAMAHY, T., EL-SHETEHY, M. Construction of a novel cold-adapted oleaginous yeast consortium valued for textile azo dye wastewater processing and biorefinery. **Fuel**. v. 285, p. 119050, 2021.
- 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.

ARIAS, J. L.; FERNÁNDEZ, M. S; Polysaccharides and proteoglycans in calcium carbonate-based biomineralization, **Chemical Reviews**. v. 108, p. 4475–4482, 2008.

ASTM, ASTM F316-03. **Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filter by Bubble Point and Mean Flow Pore Test**, West Conshohocken, 2011.

ASTM. ASTM D792-08 - **Standard Test Methods For Density And Specific Gravity (Relative Density) Of Plastics By Displacement**, West Conshohocken, 2008.

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

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

BEHERA, M., NAYAK, J., BANERJEE, S., CHAKRABORTTY, S., TRIPATHY, S. K. A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 9, p. 105277, 2021.

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

BRITES, M. M., OLIVEIRA, P. R. A., SANCHES, R. A. **Fabricação de roupas esportivas com poliamida de alta tecnologia**. Arte, novas tecnologias e comunicação: fenomenologia da contemporaneidade. São Paulo: PMStudium Comunicação e Design; p. 364-367. 2010.

BURAKOV, A. E., GALUNIN, E. V., BURAKOVA, I. V., KUCHEROVA, A. E., AGARWAL, S., TKACHEV, A. G., GUPTA, V. K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: a review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 148, p. 702–712, 2018.

CAO, G.; WANG, R.; JU, Y.; JING, B.; DUAN, X.; AO, Z.; JIANG, J.; LI, F.; HO, S. H. Synchronous removal of emulsions and soluble organic contaminants via a microalgae-based membrane system: performance and mechanisms. **Water Research**. v. 206, p. 117741, 2021.

CAPPELLA, B. **Mechanical Properties of Polymers Measured through AFM Force-Distance Curves**. 1. ed. New York: Springer, p. 233, 2016.

- CASCUDO, O.; FERNANDES, J. H. A.; SANTOS, T. O. D. & CARASEK, H. Contribuição à caracterização nanoestrutural de pastas de cimento por meio da técnica de Microscopia de Força Atômica. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 1, 5 mar. 2018.
- CHAMANI, H.; YAZGAN-BIRGI, P.; MATSUURA, T.; RANA, D.; HASSAN, A. M. I.; ARAFAT, H. A.; LAN, C. Q. CFD-based genetic programming model for liquid inlet pressure estimation of hydrophobic membranes. **Desalination**. V. 476, 2020.
- CHEN, G., AN, X.; FENG, L.; XIA, X.; ZHANG, Q. Genome and transcriptome analysis of a newly isolated azo dye degrading thermophilic strain *Anoxybacillus* sp. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. V. 203, P. 111047, 2020.
- CHEN, P. C.; WAN, L. S.; XU, Z. K. Bio-inspired  $\text{CaCO}_3$  coating for superhydrophilic hybrid membranes with high water permeability, **Journal of Materials Chemistry**. v. 22, p. 22727–22733, 2012.
- CHEN, X. N.; WAN, L. S.; WU, Q. Y.; ZHI, S. H.; XU, Z. K. Mineralized polyacrylonitrilebased ultrafiltration membranes with improved water flux and rejection towards dye, **Journal of Membrane Science**. v. 441, p. 112–119, 2013.
- CHERYAN, M.; **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**, Technomic Publ. Co.: Illinois, 1998.
- CIARDELLI, G., CORSI, L., MARCUCCI, M. Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. **Resources, Conservation & Recycling**. v. 31, p. 189–197, 2001.
- CUI, Z. -G.; SHI, K. -Z.; CUI, Y. -Z.; BINKS, B. P. Inversão de dupla fase de emulsões estabilizadas por uma mistura de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  e dodecil sulfato de sódio. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V. 329, p. 67 – 74, 2008.
- DAELS, N.; RADOICIC, M.; RADETIC, M.; HULLE, S. W. H. V.; DE CLERCKA, K. Functionalisation of electrospun polymer nanofibre membranes with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in view of dissolved organic matter photodegradation. **Separation and Purification Technology**. v. 133, p. 282-290, 2014.
- DARABI, R. R.; PEYRAVI, M.; JAHANSHAH, M. Modified forward osmosis membranes by two amino-functionalized ZnO nanoparticles: A comparative study. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 145, p. 85-98, 2019.
- DEHBAN, A.; SAEEDAVI, F. H.; KARGARI, A. A study on the mechanism of pore formation through VIPS-NIPS technique for membrane fabrication. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. V. 108, p. 54-71, 2022.
- DELGADO-RANGEL, L.H.; HUERTA-SQUERO, 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., PADAHI, N. V. Chapter 5: **Synthetic textile fibres: polyamide**, 2015.

DOS SANTOS, A. B., CERVANTES, F. J., VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**. v. 98, p. 2369–2385, 2007.

DUTTA, D., THOKCHOM, S., GHOSH, P., GHOSH, S. Effect of silica fume additions on porosity of fly ash geopolymers. **Journal of Engineering and Applied Science**, v. 5 (10), p. 74–79, 2010.

EATON, P.; WEST, P. **Atomic Force Microscopy**. New York: Oxford University Press. p. 257, 2010.

EBRAHIM, S. E.; MOHAMMED, T. J.; OLEIWI, H. Removal of acid blue dye from industrial wastewater by using reverse osmosis technology. **Association of Arab Universities Journal of Engineering Sciences**, v. 25, n. 3, p. 29-40, 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.

ELZEIN, T., BROGLY M., SCHULTZ, J. Quantitative Calculation of the Orientation Angles of Adsorbed Polyamides Nanofilms. **Polymer**. v. 44, p. 3649–3660, 2003.

ERBIL, H. Y; KATRINA, S.; RUTH, B. L. **Química de Superfície de Interfaces Sólidas e Líquidas**. Editora Blackwell, 2006.

FACTORI, I. M. Processamento e propriedades de compósitos de poliamida 6.6 reforçada com partículas de vidro reciclado **Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2009.

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.

FENG, C.; SHI, B.; LI G.; WU, Y. Preparation and properties of microporous membrane from poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) (F2.4) for membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 237, p. 15-24, 2004.

FERNANDES, P. M.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; ARAUJO, B. A.; SANTOS FILHO, E. A. Membranas de polisulfona/argila: influência de diferentes argilas na propriedade de barreira. **Revista Matéria**, v. 23, p. 1-14, 2018.

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.

FOX, M. A.; WHITESELL, J. K.; **Organic Chemistry**, 3ed, Mississauga (Canadá): Jones and Bartlett Publishers, 2004.

GALLIOS, G.; VIOLINTZIS, X.; VOINOVSKII, I.; VOULGAROPOULOS, A. Electrochemical oxidation of synthetic dyes in simulated wastewaters. In: **Technological Innovations in Sensing and Detection of Chemical, Biological, Radiological, Nuclear Threats and Ecological Terrorism**. Springer, p. 277–286, 2012.

GAO, J., THONG, Z., WANG, K. Y., CHUNG, T. S. Fabrication of loose inner-selective polyethersulfone (PES) hollow fibers by one-step spinning process for nanofiltration (NF) of textile dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 541, p. 413–424, 2017.

GARUD, R. M., KORE, S. V., KORE, V. S., KULKARNI, G. S. A short review on process and applications of reverse osmosis. *Univers.* **Environmental Research & Technology**. v. 1, p. 233–238, 2011.

GEBRESLASE, G. A.; BOUSQUET, G.; BOUYER, D. Review on membranes for the filtration of aqueous based solution: oil in water emulsion. **Journal of Membrane Science & Technology**, v. 8, p. 1-16, 2018.

GELTMEYER, J.; TEIXIDO, H.; MEIRE, M.; ACKER, T. V.; DEVENTER, K.; VANHAECKE, F.; HULLE, S. V.; DE BUYSSER, K.; DE CLERCKA, K. TiO<sub>2</sub> functionalized nanofibrous membranes for removal of organic (micro)pollutants from water. **Separation and Purification Technology**. v. 179, p. 533-541, 2017.

GEMACOM. **Azo corantes: estrutura e implicações tecnológicas em alimentos**. Food Ingredients Brasil (Dossiê), v. 9, p. 54-55, 2009.

GOHIL, J. M.; RAY, P. A Review on semi-aromatic polyamide TFC membranes prepared by interfacial polymerization: potential for water treatment and desalination. **Separation and Purification Technology**, v. 181, p. 159-182, 2017.

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.

GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, Araraquara, v. 23, n. 1, p. 71-78. 2000.

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

HAJIBEYGI, M.; SHABANIAN, M.; OMIDI-GHALLEMOHAMADI, M.; KHONAKDAR, H. A. Optical, thermal and combustion properties of self-colored polyamide nanocomposites reinforced with azo dye surface modified ZnO nanoparticles. **Applied Surface Science**. v. 416, p. 628-638, 2017.

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

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.

HOLKAR, C. R., JADHAV, A. J., PINJARI, D. V., MAHAMUNI, N. M., PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. Manage. v. 182, p. 351–366, 2016.

[Http://www.pysanky.info/Chemical\\_Dyes/History.html](http://www.pysanky.info/Chemical_Dyes/History.html)>. Acessado em 28/05/2022.

HU, K.; DICKSON, J. M. Development and characterization of poly(vinylidene fluoride)–poly(acrylic acid) pore-filled pH-sensitive membranes, **Journal of Membrane Science**. v. 301, p. 19–28, 2007.

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, p. 251 -264, 2019.

ITAWI, R.; AL-JOBORI, S.; JALIL, M.; FARHAN, S.; MHEEMEED, A.; SAAEED, K.; AHMED, E. Determination of major, minor and trace elements in textile dyes by INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 149, p. 339–343, 1991.

JADHAV, A. C.; JADHAV, N. C. Treatment of textile wastewater using adsorption and adsorbents. *Sustainable Technologies for Textile Wastewater Treatments*. **Woodhead Publishing**, p. 235–273, 2021.

JIMOH, O. A., ARIFFIN, K. S., HUSSIN, H., TEMITOPE, A. E. **Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review**. *Carbonates Evaporites*. p. 1-16, 2017.

JIMOH, O. A., OTITOJU, T. A., HUSSIN, H., ARIFFIN, K. S., BAHARUN, N. Understanding the precipitated calcium carbonate (PCC) production mechanism and its characteristics in the liquid-gas system using milk of lime (MOL) suspension. *S. Afr. Journal of Environmental Chemical Engineering*. p. 70, 2017.

JIMOH, O. A.; OKOYE, P. U.; OTITOJU, T. A.; ARIFFIN, K. S. Aragonite precipitated calcium carbonate from magnesium rich carbonate rock for polyethersulfone hollow fibre membrane application. **Journal of Cleaner Production**. v. 195, p. 79-92, 2018.

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.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Sciences**. v. 4, p. 22-26. <http://dx.doi.org/10.4236/ns.2012.41004>. 2012.

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

KIM, B. -S.; HARRIOTT, P. Critical inlet pressure for liquids in hydrophobic membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 115, p. 1 - 8, 1987.

KHORSHIDI, B.; BISWAS, I.; GHOSH, T.; THUNDAT, T.; SADRZADEH, M. Robust fabrication of thin film polyamide-TiO<sub>2</sub> nanocomposite membranes with enhanced thermal stability and anti-biofouling propensity. **Scientific Reports**, v. 8: 784, 2018.

KOHAN, M. I. - **"Nylon plastics handbook"**, Hanser, New York (1995).

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

LENG, Y., **Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. JohnWiley & Sons (Asia), University of Science and Technology, Hong Kong, 2008.

LI, J.; ZUO, Y.; Cheng, X.; Yang, W.; Wang, H.; Li, Y. Preparation and Characterization of Nano-hydroxyapatite/Polyamide 66 Composite GBR Membrane with Asymmetric Porous Structure. **Journal Materials Science: Materials Medical**, v. 20, p. 1031-1038, 2009.

LI, F., KATZ, L., HU, Z. Adsorption of major nitrogen-containing components in microalgal bio-oil by activated carbon: equilibrium, kinetics, and ideal adsorbed solution theory (IAST) model. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 7, p. 16529–16538, 2019.

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

LI, J.; ZHU, C.; GUO, B.; LIU, C.; XIN, J. H.; ZHANG, C.; WU, J.; ZHANG, L.; YANG, H. C.; XU, Z. K. Ultrahigh-permeance polyamide thin-film composite membranes enabled by interfacial polymerization on a macro-porous substrate toward organic solvent nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 693, p. 122342, 2023.

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.

LIN, J., TANG, C. Y., YE, W., SUN, S. P., HAMDAN, S. H., VOLODIN, A., VAN HAESDONCK, C., SOTTO, A., LUIS, P., VAN DER BRUGGEN, B. Unraveling flux behavior of superhydrophilic loose nanofiltration membranes during textile

wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 493, p. 690–702, 2015.

LIU, J.; LIU, F.; DING, C.; MA, F.; YU, H.; SHI, Y.; ZHANG, X. Response of *Trametes hirsuta* to hexavalent chromium promotes laccase mediated decolorization of reactive black 5. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 205, p. 111134, 2020.

LIU, L.; HE, D.; WANG, G. S.; YU, S. H. **Bioinspired crystallization of CaCO<sub>3</sub> coatings on electrospun cellulose acetate fiber scaffolds and corresponding CaCO<sub>3</sub> microtube networks**, *Langmuir*. v. 27, p. 7199–7206, 2018.

LOO, L. S.; GLEASON K. K. Investigation of Polymer and Nanoclay Orientation Distribution in Nylon 6/Montmorillonite Nanocomposite. **Polymer**, v. 45, p. 5933–5939, 2004.

LOPES, C. N.; PETRUS, J. C. C.; RIELLA, H. G. Color and COD retention by nanofiltration membranes. **Desalination**, v. 172, p. 77-83, 2005.

MBARECK, C.; NGUYEN, Q. T.; ALAOUI, O. T.; BARILLIER, D. Elaboration, characterization and application of polysulfone and polyacrylic acid blends as ultrafiltration membranes for removal of some heavy metals from water. **Journal of Hazardous Materials**. v. 171, p. 93–101, 2009.

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.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. **Hybrid Microporous Membranes Applied in Wastewater Treatment**. *Macromolecular Symposia (ONLINE)*, v. 383, p. 1800037, 2019.

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

MELBIAH, J. S. B.; KALEEKKAL, N. J.; RABEKKAL, D. N.; RANA, D.; NAGENDRAN, A.; MOHAN, D. Improved permeation, separation and antifouling performance of customized polyacrylonitrile ultrafiltration membranes. **Chemical Engineering Research and Design**. V. 159, p. 157-169, 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 SA**, v. 45, p. 131-140, 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.

- MOUSA, H. M.; ALFADHEL, H.; ATEIA, M.; ABDEL-JABER, G. T.; A, G. A. Polysulfone-iron acetate/polyamide nanocomposite membrane for oil-water separation. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 14, p. 100314, 2020.
- MUDHOO, A.; RAMASAMY, D. L.; BHATNAGAR, A.; USMAN, M.; SILLANP A. A. M. An analysis of the versatility and effectiveness of composts for sequestering heavy metal ions, dyes and xenobiotics from soils and aqueous milieus. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 197, p. 110587, 2020.
- MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Springer Netherlands. Second Edition. Kluwer Academic Publishers, 1996.
- NUNES, S. P.; CULFAZ-EMECEN, P. Z.; RAMON, G. Z.; VISSER, T.; KOOPS, G. H.; JIN, W.; ULBRICHT, M. Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes. **Journal of Membrane Science**, v. 598: 117761, 2020.
- OYENIRAN, D. O., SOGBANMU, T. O., ADESALU, T. A. Antibiotics, algal evaluations and subacute effects of abattoir wastewater on liver function enzymes, genetic and haematologic biomarkers in the freshwater fish, *Clarias gariepinus*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 212, p. 111982, 2021.
- PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. Curitiba: Hemus; 1997.
- PAL, A.; DEY, T.; SINGHAL, A.; BINDAL, R.; TEWARI, P. Nano-ZnO impregnated inorganic-polymer hybrid thinfilm nanocomposite nanofiltration membranes: an investigation of variation in structure, morphology and transport properties. **Royal Society of Chemistry**. V. 5, p. 34134, 2015.
- PAN, Z., SONG, C., LI, L., WANG, H., PAN, Y., WANG, C., LI, J., WANG, T., & FENG, X. Membrane technology coupled with electrochemical advanced oxidation processes for organic wastewater treatment: Recent advances and future prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 376, p. 120909, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.188>.
- PARK, H. G.; KHANG, D.-Y. Asymmetric porous membranes from binary polymer solution by physical gelation induced phase separation. **Polymer**, v. 87, p. 323-329, 2016.
- PAUL, S. A., CHAVAN, S. K., KHAMBE, S. D. Studies on characterization of textile industrial waste water in solapur city. **International Journal of Chemical Sciences**. 2012.
- PENG, L. E.; YANG, Z.; LONG, L.; ZHOU, S.; GUO, H.; TANG, C. Y. A critical review on porous substrates of TFC polyamide membranes: Mechanisms, membrane performances, and future perspectives. **Journal of Membrane Science**, v. 641, p. 119871, 2022.

QIU, C.; XU, F.; NGUYEN, Q. T.; PING, Z. Nanofiltration membrane prepared from cardo polyetherketone ultrafiltration membrane by UV-induced grafting method, **Journal of Membrane Science**. v. 255, p. 107–115, 2005.

RASHID, M. M., SHEN, X., ISLAM, S. R., AL MIZAN, R., HONG, Y. Hide details Sono-synthesis of cellulose-TiO<sub>2</sub> nanocomposite adsorbent for fast cleaning of anionic dyes containing wastewater. **Journal of Water Process Engineering**. v. 47, 2022.

SALEH, T. A.; ALI, I. Synthesis of polyamide grafted carbon microspheres for removal of rhodamine B dye and heavy metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 6, p. 5361-5368, 2018.

SALEM, V.; MARCHI, A.; MENEZES, F. G., O beneficiamento têxtil na prática. São Paulo: **Golden Química do Brasil**, v. 1, p. 164, 2005.

SAMSAMI, S., MOHAMADIZANIANI, M., SARRAFZADEH, M. H., RENE, E. R., FIROOZBAHR, M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: overview and perspectives. **Process Safety and Environmental Protection**. v. 143, p. 138–163, 2020.

SANTOS FILHO, D. F. **Tecnologia de Tratamento de Água**. Livraria Nobel, Capítulo1, Grandezas e Unidades Usadas em Controle de Qualidade de Águas, 1981.

SENGUPTA R, BANDYOPADHYAY A, SABHARWAL S, CHAKI TK: Polyamide-6,6/in situ silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: synthesis, characterization and properties. **Polymer**, v. 46, p. 3343-3354, 2005.

SERVI, A.T.; KHARRAZ, J.; KLEE, D.; NOTARANGELO, K.; EYOB, B.; GUILLEN-BURRIEZA, E.; LIU, A.; ARAFAT, H. A.; GLEASON, K. K. A systematic study of the impact of hydrophobicity on wetting of MD membranes. **Journal of Membrane Science**. V. 520, p. 850 - 859, 2016.

SHAH, M.P.; PATEL, K.A.; NAIR, S.S.; DARJI, A. Optimization of environmental parameters on microbial degradation of Reactive Black dye. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 4, 2013.

SILVA, A. C., SILVESTRE, A. J., FREIRE, C. S., VILELA, C. Modification of textiles for functional applications. **Fundamentals of Natural Fibres and Textiles**. Woodhead Publishing, p. 303–365, 2021.

SILVA, M. B. R., DE AZEVEDO, P. V., & ALVES, T. L. B. Análise da degradação ambiental no alto curso da bacia hidrográfica do Rio Paraíba. **Boletim Goiano de Geografia**, v. 34, p. 35-53, 2014.

SILVA, D.; DEBACHER, N. A. CASTILHOS JUNIOR, A. B. D.; ROHERS, F. Physical chemistry and micro structural characterization of shells of bivalve mollusks from sea farmer around the santa catarina island. **Química Nova**, ed. 33 (5), p.1053-1058, 2010.

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

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Spectrometric Identification of Organics Compunds**. USA, John Wiley & Sons, 7Th ed, 2005.

SORIA, R. B.; ZHU, J.; GONZA, I.; VAN DER BRUGGEN, B.; LUISE, P. Effect of (TiO<sub>2</sub>: ZnO) ratio on the anti-fouling properties of bio-inspired nanofiltration membranes. **Separation and Purification Technology**. V. 251, p. 117280, 2020.

STAUDINGER, H. **Macromolecular chemistry**. Nobel Lecture, p. 397-419, 1953.

STRATHMANN, H., GIORNO, L., & DRIOLI, E. **Introduction to membrane science and technology** (Vol. 544). Weinheim, Germany: Wiley-VCH. ISBN: 978- 3-527-32451-4. 2011.

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.

TORRES-TRUEBA, A.; RUIZ-TREVIÑO, F. A.; LUNA-BÁRCENAS, G.; ORTIZ-ESTRADA, C. H. Formation of integrally skinned asymmetric polysulfone gas separation membranes by supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of Membrane Science**, v. 320, p. 431-435, 2008.

WADA, N.; N. HORIUCHI, M. NAKAMURA, T. HIYAMA, A. NAGAI, K. YAMASHITA, Effect of poly(acrylic acid) and polarization on the controlled crystallization of calcium carbonate on single-phase calcite substrates, **Crystal Growth & Design**. V. 13, p. 2928–2937, 2013.

WANG, Z., XUE, M., HUANG, K., LIU, Z. Textile dyeing wastewater treatment. In: **Advances in Treating Textile Effluent**. InTech, p. 91-116, 2011.

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

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.

XIN, R.; JIANGB, B.; MA, H.; ZHANG, A.; KHANC, M.; HSIAO, B. S. Highly permeable nanofibrous polyamide membranes for multi-component wastewater treatment: Exploration of multiple separation mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, p. 111894, 2024.

YASEEN, D.A.; SCHOLZ, M. Shallow pond systems planted with Lemna minor treating azo dyes. **Ecological Engineering**, v. 94, p. 295–305, 2016.

YEN, H. Y.; KANG, S. F.; YANG, M. H. Separation of textile effluents by polyamide membrane for reuse. **Polymer Testing**. V. 21, I. 5, p. 539-543, 2022.

YU, S.; LIU, M.; MA, M.; QI, M.; LÜ, Z.; GAO, C. Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 350, n. 1, p. 83-91, 2010.

ZENI, M.; RIVEROS, R.; SOUZA, J. F.; MELLO, K; MEIRELES, C.; FILHO, G. R. Morphologic Analysis of Porous Polyamide 6,6 Membranes Prepared by Phase Inversion. **Desalination**. v. 221, p. 294-297, 2008.

ZHENG, Q.-Z.; WANG, P.; YANG, Y.-N.; CUI, D.-J. The relationship between porosity and kinetics parameter of membrane formation in PSF ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 286, p.7–11, 2006.

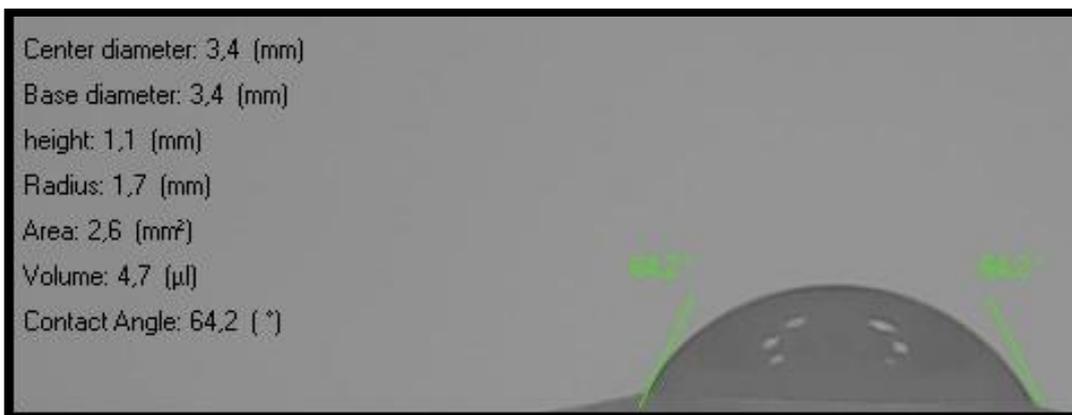
ZHI, S. H.; WAN, L. S.; XU, Z. K. Poly(vinylidene fluoride)/poly(acrylic acid)/calcium carbonate composite membranes via mineralization. **Journal of Membrane Science**. v. 454, p. 144-154, 2014.

ZHU, J; TIAN, M; HOU, J; WANG, J; LIN, J; ZHANG, Y; LIU, J; VAN DER BRUGGEN, B. Óxido de grafeno funcionalizado zwitteriônico de superfície para uma nova membrana de nanofiltração solta. **Journal of Materials Chemistry**. V. 4, p. 1980 – 1990, 2016.

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

**APÊNDICE A – IMAGENS DETALHADAS E MEMORIAL DE CÁLCULOS****ÂNGULO DE CONTATO**

Membrana PA66 pura para t=10s



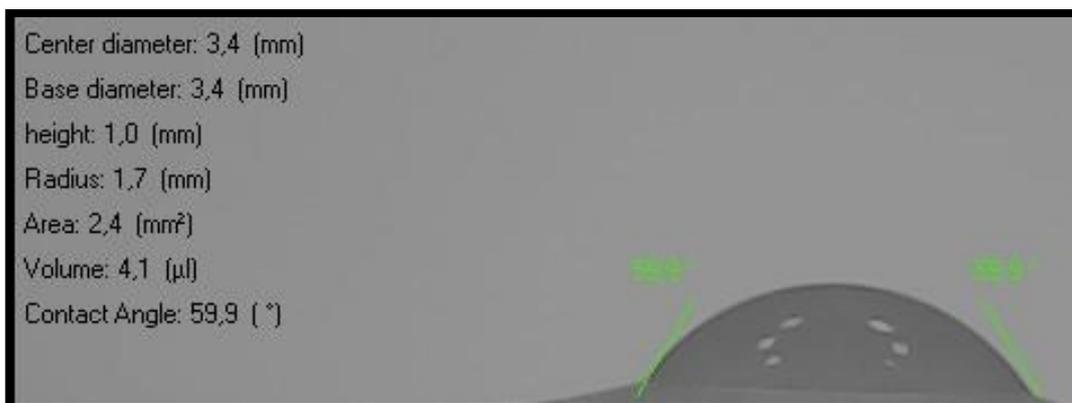
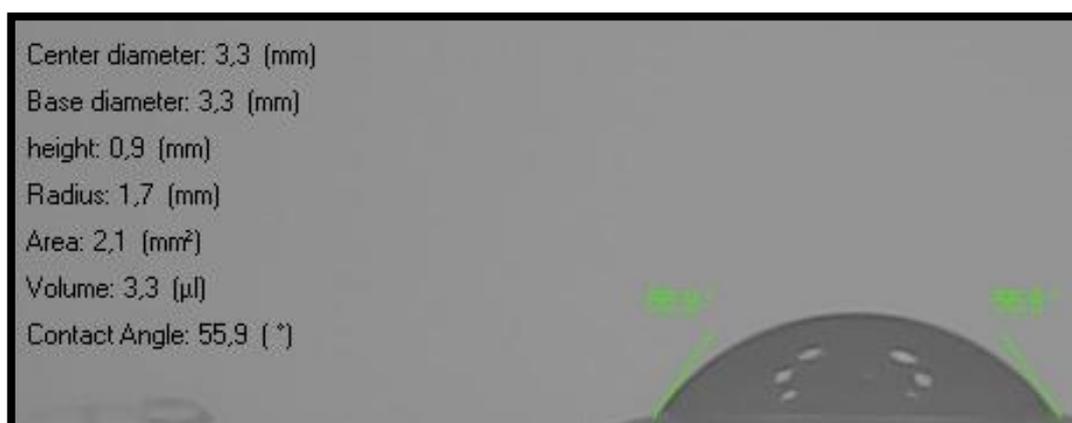
Membrana PA66 pura para t=80s

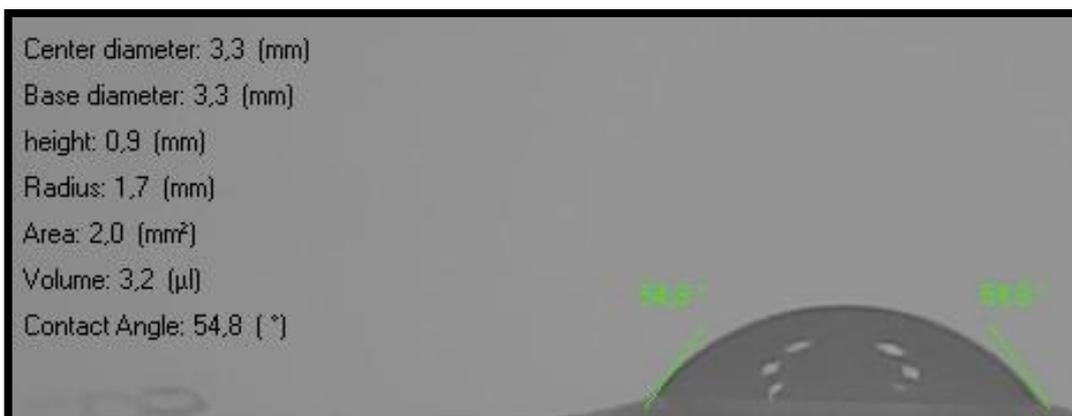


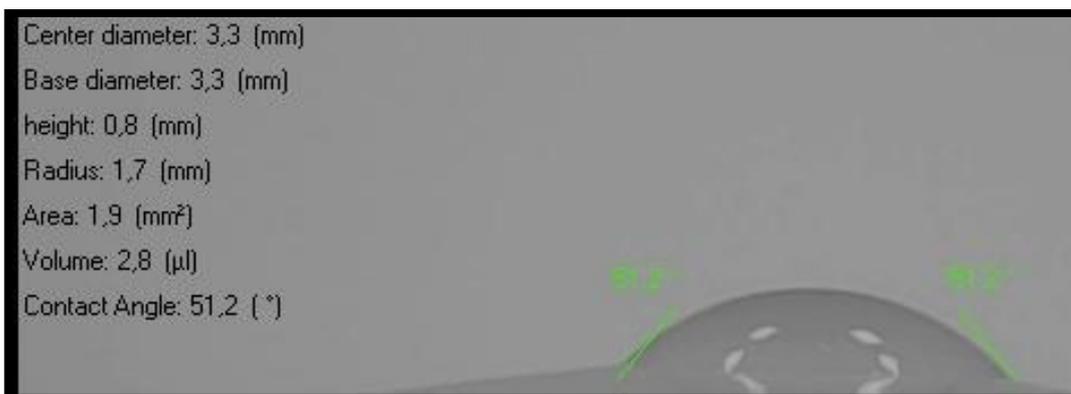
Membrana PA66 pura para t=140s

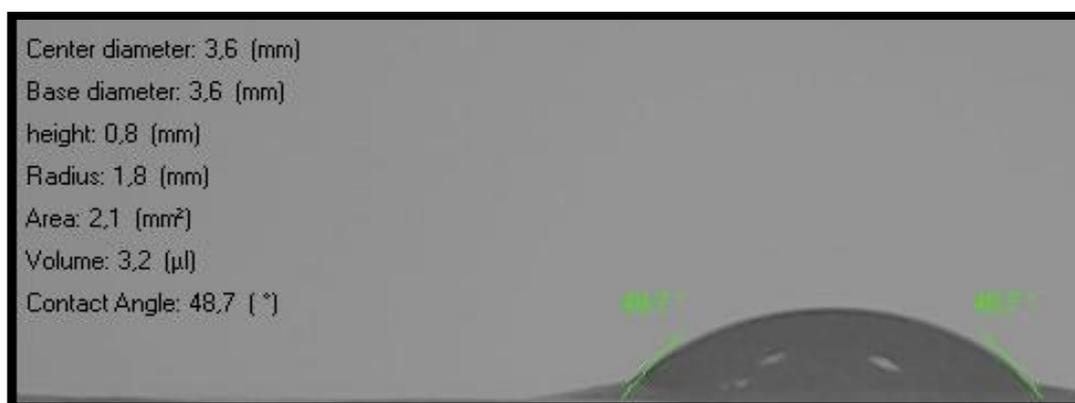
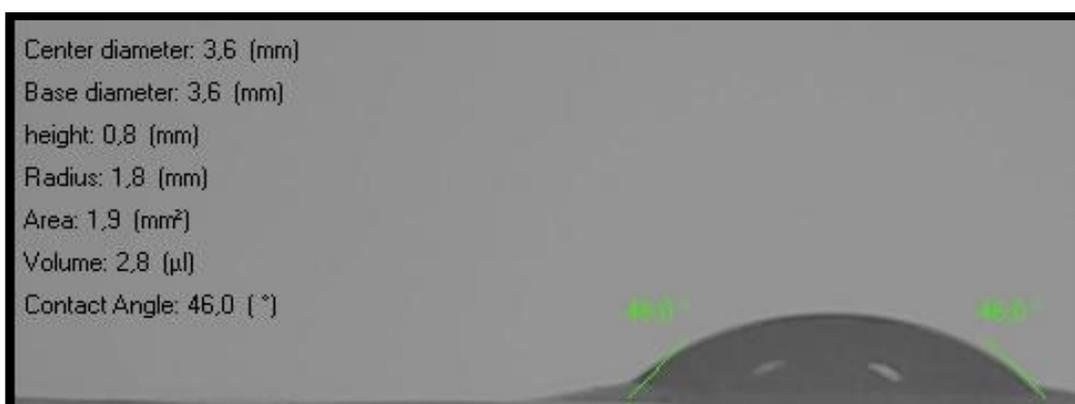


## Membrana PA66 pura para t=200s

Membrana PA66/1% CaCO<sub>3</sub> para t=10sMembrana PA66/1% CaCO<sub>3</sub> para t=80s

Membrana PA66/1% CaCO<sub>3</sub> para t=140sMembrana PA66/1% CaCO<sub>3</sub> para t=200sMembrana PA66/3% CaCO<sub>3</sub> para t=10s

Membrana PA66/3% CaCO<sub>3</sub> para t=80sMembrana PA66/3% CaCO<sub>3</sub> para t=140sMembrana PA66/3% CaCO<sub>3</sub> para t=200s

Membrana PA66/5% CaCO<sub>3</sub> para t=10sMembrana PA66/5% CaCO<sub>3</sub> para t=80sMembrana PA66/5% CaCO<sub>3</sub> para t=140s

### Membrana PA66/5% CaCO<sub>3</sub> para t=200s



### MEMORIAL DE CÁLCULOS

- Porosidade ( $\epsilon$ )

$l$ é a espessura da membrana
$A$ é a área da membrana
$m$ é a massa da membrana seca
$\rho$ é a densidade do polímero
$v_{total}$ é o volume da membrana
$v_{pore}$ é o volume do poro
$v_{pol}$ é o volume do polímero

$d$ (cm)	4,01
$\rho$ PA66 (g/cm <sup>3</sup> )	1,14
$\rho$ CaCO <sub>3</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2,71
$A$ (cm <sup>2</sup> )	12,62288

- Membrana PA 66 pura:

$$\epsilon = \frac{V_{pore}}{V_{tot}} = \frac{V_{tot} - V_{pol}}{V_{tot}} = \frac{lA - (m/\rho)_{pol}}{lA}$$

MP CS		
Dados		Porosidade
$l$ (cm)	0,00725	84,12060784
$A$ (cm)	12,62288	
$m$ (g)	0,016567	
$\rho$ PA66 (g/cm <sup>3</sup> )	1,14	

- Membrana PA66/1% CaCO<sub>3</sub>:

$$\epsilon = \frac{IA - [\tau_{pol}(w/\rho)_{pol} + \tau_{arg}(w/\rho)_{arg}]}{IA}$$

M1%		
Dados		Porosidade (ε %)
l (cm)	0,0095	84,38112262
A (cm <sup>2</sup> )	12,62288	
m PA66 1% (g)	0,021567	
pPA66 (g/cm <sup>3</sup> )	1,14	
p CaCO <sub>3</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2,71	
m CA (g)	0,000216	

- Membrana PA66/3% CaCO<sub>3</sub>:

$$\epsilon = \frac{IA - [\tau_{pol}(w/\rho)_{pol} + \tau_{arg}(w/\rho)_{arg}]}{IA}$$

M3%		
Dados		Porosidade
l (cm)	0,00933333	86,94673331
A (cm)	12,6228785	
m PA66 3% (g)	0,01806667	
pPA66 (g/cm <sup>3</sup> )	1,14	
p CaCO <sub>3</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2,71	
m CaCO <sub>3</sub> (g)	0,000542	

- Membrana PA66/5% CaCO<sub>3</sub>:

$$\epsilon = \frac{IA - [\tau_{pol}(w/\rho)_{pol} + \tau_{arg}(w/\rho)_{arg}]}{IA}$$

M5%		
Dados		Porosidade
l (cm)	0,01175	87,60680757
A (cm)	12,6228785	
m PA66 5% (g)	0,022033333	
p PA66 (g/cm <sup>3</sup> )	1,14	
p CaCO <sub>3</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2,71	
m ZnO (g)	0,001101667	

- Absorção de Água

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

cálculo da absorção de água - PA66 pura				
EXP 1	W <sub>w</sub>	0,0580	Água (%)	72,93103
	W <sub>d</sub>	0,0157		
EXP 2	W <sub>w</sub>	0,0568	Água (%)	68,1338
	W <sub>d</sub>	0,0181		
EXP 3	W <sub>w</sub>	0,0587	Água (%)	72,91312
	W <sub>d</sub>	0,0159		

Média	Des.Pad
71,32598	2,764525

cálculo da absorção de água - PA66/1% CaCO <sub>3</sub>				
EXP 1	W <sub>w</sub>	0,0746	Água (%)	72,65416
	W <sub>d</sub>	0,0204		
EXP 2	W <sub>w</sub>	0,0846	Água (%)	73,64066
	W <sub>d</sub>	0,0223		
EXP 3	W <sub>w</sub>	0,0862	Água (%)	74,47796
	W <sub>d</sub>	0,022		

Média	Des.Pad
73,59093	0,912918

cálculo da absorção de água - PA66/3% CaCO <sub>3</sub>				
EXP 1	W <sub>w</sub>	0,0749	Água (%)	72,76368
	W <sub>d</sub>	0,0204		
EXP 2	W <sub>w</sub>	0,0662	Água (%)	75,07553
	W <sub>d</sub>	0,0165		
EXP 3	W <sub>w</sub>	0,0692	Água (%)	75
	W <sub>d</sub>	0,0173		

Média	Des.Pad
74,27974	1,313483

cálculo da absorção de água - PA66/5% CaCO <sub>3</sub>				
EXP 1	W <sub>w</sub>	0,0902	Água (%)	74,16851
	W <sub>d</sub>	0,0233		
EXP 2	W <sub>w</sub>	0,0870	Água (%)	75,17241
	W <sub>d</sub>	0,0216		
EXP 3	W <sub>w</sub>	0,0944	Água (%)	77,54237
	W <sub>d</sub>	0,0212		

Média	Des.Pad
75,62777	1,732409